FRANCO BASSANI
UMBERTO M. GRASSANO

FISICA DELLO STATO SOLIDO

BOLLATI BORINGHIERI

Franco Bassani, nato a Milano nel 1929, professore ordinario presso la Scuola Normale Superiore di Pisa, che ha diretto dal 1995 al 1999, è membro dell'Accademia dei Lincei e dal 1° gennaio 1999 presidente della Società Italiana di Fisica. Autore di numerose pubblicazioni sulle principali riviste scientifiche internazionali, è uno degli esperti mondiali in questo campo. Il libro Electronic States and Optical Transitions in Solids *(Oxford 1975), scritto in collaborazione col prof. Pastori Parravicini è un classico della moderna teoria della fisica dei solidi.*

Umberto M. Grassano, nato ad Alessandria nel 1939, professore ordinario di Fisica dello stato solido alla Università di Roma "Tor Vergata", è attualmente direttore del Gruppo Nazionale di Struttura della Materia (GNSM) del CNR.

Indice

Prefazione, 11

1 Le strutture cristalline, *15*

1.1 Introduzione, 15
1.2 Generalità sulle operazioni di simmetria spaziale dei cristalli, 18
1.3 Piani reticolari e loro indici, 19
1.4 Gruppi cristallini e operazioni di simmetria. Gruppi spaziali e loro proprietà, 21
1.4.1 Definizioni relative ai gruppi, 21
1.4.2 Operazioni di simmetria nei cristalli, 22
1.4.3 Rotazioni permesse e rotoinversioni, 22
1.4.4 Rotazioni a vite e specchiamenti a scivolo, 24
1.5 Cristalli unidimensionali, 25
1.6 Cristalli bidimensionali, 26
1.7 Cristalli in tre dimensioni. Reticoli di Bravais e strutture cristalline, 31
1.8 Esempi di strutture cristalline, 36
1.8.1 Struttura cubica a corpo centrato (C.I.), 36
1.8.2 Struttura cubica a facce centrate (C.F.), 37
1.8.3 Struttura del salgemma (NaCl), 37
1.8.4 Struttura del cloruro di cesio (CsCl), 38
1.8.5 Struttura della zincoblenda (ZnS), 39
1.8.6 Struttura della fluorite (CaF_2), 40
1.8.7 Struttura del diamante, 41
1.8.8 Struttura esagonale compatta, 42
1.8.9 Struttura della wurzite (CdS), 43
1.8.10 Struttura della grafite, 43
1.8.11 Struttura del GaSe, 44
1.9 Il reticolo reciproco, 44
1.9.1 Definizioni, 44
1.9.2 Reticolo reciproco e piani cristallini, 46
1.9.3 Zone di Brillouin, 46
1.10 Esercizi proposti, 47
1.11 Riferimenti bibliografici, 48

2 Diffrazione nei cristalli, *49*

2.1 Diffusione di onde, 49
2.2 Diffrazione nei reticoli e legge di Laue, 51
2.3 Legge di Bragg, 56
2.4 Fattore di struttura, 57
2.5 Fattori (atomici) di diffusione, 59
2.6 Effetto termico di vibrazione e fattore di Debye-Waller, 61
2.7 Condizioni sperimentali per la diffrazione, 63
2.8 Alcuni semplici esempi, 66
2.9 Diffrazione di neutroni, 73
2.10 Esercizi proposti, 73
2.11 Bibliografia utile, 74

3 Proprietà generali dell'equazione di Schrödinger dei cristalli, *75*

3.1 Considerazioni preliminari, 75
3.2 Operatore hamiltoniano ed equazione di Schrödinger, 76
3.3 Approssimazione di Born-Oppenheimer, 78
3.4 Elettroni indipendenti, 80
3.5 Potenziale medio cristallino, 82
3.6 Moti dei nuclei e energia dello stato fondamentale, 88
3.7 Riferimenti bibliografici, 92

4 Stati elettronici, *93*

4.1 Simmetrie spaziali ed autostati dell'hamiltoniana, 94
4.1.1 Gruppi spaziali ed autostati, 94
4.1.2 Gruppo di parità C_i, 97
4.1.3 Gruppo delle rotazioni, 97
4.1.4 Gruppi doppi, 98
4.1.5 Inversione del tempo, 99
4.2 Periodicità del cristallo e teorema di Bloch, 100
4.3 Zona di Brillouin e bande di energia, 102
4.3.1 Zona ridotta, 102
4.3.2 Esempi, 103
4.4 Proprietà delle bande e loro degenerazioni, 106
4.4.1 Considerazioni generali, 106
4.4.2 Punti critici e linee di simmetria, 109
4.5 Occupazione delle bande e distinzione tra metalli e isolanti, 111
4.5.1 Considerazioni generali, 111
4.5.2 Reticoli unidimensionali, 113
4.5.3 Considerazioni generali per i casi tridimensionali, 114
4.6 Elettroni fortemente legati, 116
4.6.1 Considerazioni generali, 116
4.6.2 Cristalli composti: bande con partecipazione di più atomi, 121
4.6.3 Cristalli ionici, 123
4.7 Elettroni quasi liberi, 125
4.7.1 Onde piane ortogonalizzate, 125
4.7.2 Metodo dello pseudopotenziale, 126
4.8 Effetti relativistici e separazioni spin-orbita, 129
4.9 Esercizi proposti, 133
4.10 Letture consigliate, 134

5 Strutture a bande e simmetrie cristalline, *135*
5.1 Metalli semplici, 135
5.2 Metalli nobili e altri metalli, 139
5.3 Semiconduttori del gruppo IV, e composti III-V, II-VI e I-VII, 144
5.4 Effetti relativistici, 149
5.5 Gas rari solidi, alogenuri alcalini, ossidi alcalino-terrosi, 152
5.6 Alogenuri d'argento, 155
5.7 Composti bidimensionali (grafite), 156
5.8 Composti unidimensionali (poliacetilene), 158
5.9 Esercizi proposti, 159
5.10 Riferimenti bibliografici, 161

6 Vibrazioni reticolari, *162*
6.1 Costanti elastiche, 163
6.2 Onde elastiche, 166
6.3 Onde reticolari, 172
6.3.1 Modello unidimensionale - a) caso monoatomico, 174
6.3.2 Modello unidimensionale - b) caso biatomico, 176
6.3.3 Interazioni tra atomi lontani, 179
6.3.4 Casi tridimensionali ed esempi di metalli e isolanti, 180
6.4 Quantizzazione delle onde vibrazionali: i fononi, 183
6.4.1 Riduzione ai modi normali, 183
6.4.2 Modi normali per la catena lineare, 184
6.4.3 Quantizzazione dei modi normali: i fononi, 185
6.5 Esercizi suggeriti, 188
6.6 Bibliografia essenziale, 189

7 Metodi sperimentali di osservazione delle onde vibrazionali nei solidi, *190*
7.1 Propagazione del suono, 190
7.2 Assorbimento infrarosso, 192
7.3 Diffusione anelastica delle onde elettromagnetiche (scattering Raman e Brillouin), 197
7.4 Diffusione anelastica dei neutroni, 204
7.5 Diffusione anelastica dei raggi X, 208
7.6 Esercizi proposti, 212
7.7 Riferimenti utili, 214

8 Proprietà di equilibrio dei solidi, *215*
8.1 Calore specifico vibrazionale. Deviazioni dalla teoria classica, 216
8.1.1 Modello di Einstein, 218
8.1.2 Modello di Debye e legge T^3, 219
8.2 Densità di stati, 224
8.3 Punti critici di Van Hove, 226
8.3.1 Esempio: la catena lineare, 229
8.4 Effetti anarmonici sulle proprietà termiche, 231
8.4.1 Espansione termica, 232
8.4.2 Deviazione dalla legge di Dulong e Petit, 233
8.5 Distribuzione statistica degli elettroni nei metalli (Superficie di Fermi), 235
8.5.1 Definizioni, 235
8.5.2 Metalli semplici, 237
8.5.3 Effetto della temperatura, 239

8.6 Energia termica e calore specifico degli elettroni nei metalli, 242
8.7 Calori specifici dei semiconduttori, 247
8.8 Fermioni pesanti, 248
8.9 Calori specifici alle transizioni di fase, 250
8.10 Esercizi proposti, 252
8.11 Bibliografia utile, 252

9 Proprietà dinamiche di elettroni e buche, *253*
9.1 Moto classico degli elettroni in campi esterni: velocità e massa effettiva, 253
9.2 "Buche" di elettroni in bande quasi piene, 256
9.3 Condizioni di validità dell'approssimazione classica, 257
9.4 Moto degli elettroni in un campo elettrico, 259
9.5 Effetto tunnel degli elettroni in campo elettrico, 261
9.6 Effetti di un campo magnetico su elettroni liberi, 262
9.6.1 Moto classico di un elettrone in un campo magnetico, 262
9.6.2 Moto quantizzato dell'elettrone libero in campo magnetico, 263
9.7 Elettroni di un cristallo in un campo magnetico uniforme, 267
9.7.1 Analisi semiclassica, 267
9.7.2 Effetti quantistici in campo magnetico uniforme, 271
9.8 Studio della superficie di Fermi, 273
9.8.1 Metodi sperimentali (effetto de Haas-van Alphen), 273
9.8.2 Risonanza di ciclotrone nei metalli, 278
9.8.3 Masse efficaci, 281
9.9 Esercizi proposti, 283
9.10 Bibliografia utile, 284

10 Proprietà di trasporto di elettroni e fononi, *285*
10.1 Equazione di Boltzmann per la funzione di distribuzione, 285
10.2 Conducibilità elettrica, 288
10.2.1 Teoria elementare, 288
10.2.2 Calcolo della conducibilità elettrica, 289
10.2.3 Considerazioni sui meccanismi fisici che definiscono la conducibilità, 292
10.3 Conducibilità termica degli elettroni, 294
10.4 Effetti termo-elettrici, 297
10.5 Conducibilità termica vibrazionale, 299
10.5.1 Coefficiente di conducibilità e teoria fenomenologica, 299
10.5.2 Meccanismi di diffusione dei fononi e calcolo di K, 300
10.5.3 Processi normali di interazione fonone-fonone, 303
10.5.4 Processi "Umklapp" (U) di interazione fonone-fonone, 305
10.6 Diffusione di particelle materiali, 306
10.7 Esercizi proposti, 307
10.8 Bibliografia utile, 307

11 I semiconduttori, *308*
11.1 Considerazioni generali, 308
11.2 Statistica dei portatori, 314
11.3 Effetto delle impurezze, 317
11.3.1 Stati di impurezze, 318
11.3.2 Stati legati e risonanti, 320
11.3.3 Numero dei portatori, 325
11.4 Misure della carica e del numero dei portatori (Effetto Hall), 327

11.5 Effetto Hall Quantistico, 329
11.6 Misura delle masse effettive di buche ed elettroni (Risonanza di ciclotrone), 332
11.7 Dispositivi a semiconduttore, 337
11.7.1 Giunzioni, 337
11.7.2 Origine della corrente di generazione, 339
11.7.3 Transistor a giunzione, 341
11.7.4 Transistor a effetto campo, 344
11.7.5 Celle fotovoltaiche o solari, 346
11.8 Diodi laser, 349
11.8.1 Sistema a due livelli, 349
11.8.2 Sistema a tre livelli e inversione di popolazione, 351
11.8.3 Cavità ottiche e condizioni di soglia, 352
11.8.4 Laser a semiconduttore, 353
11.8.5 Laser ad eterogiunzione, 355
11.9 Nuovi materiali. Superreticoli e nanostrutture, 357
11.9.1 Nuovi materiali, 357
11.9.2 Superreticoli, 360
11.9.3 Microcavità, 362
11.9.4 Nanostrutture a dimensionalità ridotta, 363
11.10 Esercizi proposti, 368
11.11 Riferimenti utili, 369

12 Proprietà ottiche, *371*
12.1 Teoria macroscopica, 372
12.2 Relazioni di dispersione di Kramers-Kronig, 378
12.2.1 Applicazioni elementari delle relazioni di Kramers-Kronig, 380
12.3 Modello di Drude-Lorentz, 383
12.4 Proprietà ottiche dei metalli, 387
12.5 Regole di somma, 392
12.6 Teoria quantistica delle funzioni elettromagnetiche, 394
12.7 Transizioni dirette fra bande, 397
12.8 Transizioni indirette, 401
12.8.1 Transizioni indirette in semiconduttori ed isolanti, 401
12.8.2 Transizioni indirette nei metalli, 406
12.9 Transizioni a due fotoni, 407
12.10 Eccitoni, 410
12.11 Teoria eccitonica nell'approssimazione della massa efficace, 414
12.11.1 Regole di selezione per gli eccitoni, 417
12.12 Polaritoni, 419
12.13 Fluorescenza, 422
12.14 Transizioni a più fotoni a stati eccitonici e polaritonici, 425
12.15 Proprietà ottiche nonlineari, 429
12.16 Proprietà ottiche di nanostrutture, 433
12.17 Esercizi proposti, 438
12.18 Letture consigliate, 440

13 Proprietà magnetiche, *442*
13.1 Considerazioni generali, 442
13.2 Misura della suscettività magnetica, 443

13.3 Momenti magnetici elementari, 444
13.4 Diamagnetismo, 448
13.4.1 Teoria Classica, 448
13.4.2 Teoria Quantistica, 449
13.5 Paramagnetismo, 451
13.5.1 Teoria Classica, 451
13.5.2 Teoria Quantistica, 452
13.5.3 Modificazioni dovute al cristallo e paramagnetismo degli elettroni liberi, 454
13.5.4 Paramagnetismo di Van Vleck, 456
13.6 Ferromagnetismo, 456
13.6.1 Teoria fenomenologica, 457
13.6.2 Teoria microscopica, 461
13.6.3 Ordine magnetico, 465
13.6.4 Onde di spin e "magnoni", 468
13.6.5 Domini ferromagnetici e isteresi, 472
13.7 Appendice, 477
13.7.1 Calcolo esplicito del diamagnetismo di Landau, 477
13.8 Esercizi proposti, 481
13.9 Riferimenti bibliografici, 482

14 Difetti nei solidi cristallini, *483*
14.1 Superfici, 483
14.2 Difetti puntiformi, 488
14.3 Produzione di difetti puntiformi, 489
14.4 Modelli di centri di colore, 492
14.4.1 Difetti intrinseci, 492
14.4.2 Difetti associati ad impurezze, 494
14.4.3 Difetti associati ad elettroni perturbati da impurezze, 494
14.5 Il centro F, 495
14.6 Teoria delle transizioni ottiche nei centri di colore, 498
14.6.1 Regole di somma, 511
14.7 Applicazioni dei centri di colore, 513
14.8 Esercizi proposti, 518
14.9 Letture consigliate, 518

15 Superconduttività, *519*
15.1 Fatti sperimentali semplici, 520
15.2 Proprietà magnetiche, 525
15.3 Teoria fenomenologica, 527
15.4 Teoria microscopica B.C.S., 529
15.5 Conseguenze termodinamiche della teoria B.C.S., 533
15.6 Superconduttori ad alta T_c, 539
15.7 Applicazioni e prospettive, 542
15.8 Appendice, 545
15.8.1 Formalismo di seconda quantizzazione per fermioni e coppie, 545
15.9 Esercizi proposti, 547
15.10 Letture consigliate, 549

Indice dei nomi, 551

Indice analitico, 557

Capitolo 1

Le strutture cristalline

1.1 Introduzione

La materia allo stato solido è caratterizzata da due proprietà fondamentali. Le distanze interatomiche sono molto piccole (dell'ordine di alcuni Å), e le posizioni di equilibrio degli atomi in ogni singolo solido sono fissate. Il solido ha quindi una struttura propria e un ordine a lunga distanza, nel senso che, fissata l'origine in un nucleo, la "funzione di correlazione a coppie" $g(x)$, definita come la probabilità di trovare un altro nucleo a distanza x da un nucleo fissato all'origine (detta perciò anche funzione di distribuzione), presenta dei massimi per valori di x comunque grandi.

I solidi possono trovarsi negli stati: cristallino, policristallino e amorfo. Tali stati sono caratterizzati dal tipo di simmetria traslazionale, dove per simmetria traslazionale si intende che, per una data direzione, ad ogni intervallo fissato si trova la stessa situazione fisica.

In un cristallo regolare la funzione $g(x)$ in una certa direzione presenta dei picchi discreti a forma di funzioni $\delta(x - x_i)$ (uguali a zero tranne che in punti prefissati

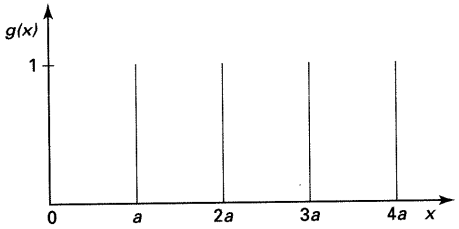


Figura 1.1
Funzione di correlazione a due particelle in una direzione cristallina di un monocristallo.

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO - BICOCCA
BIBLIOTECA DI AREA SCIENTIFICA

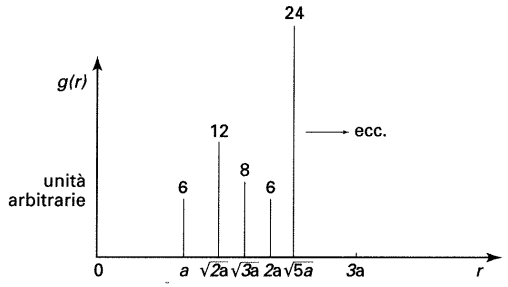


Figura 1.2
Funzione di distribuzione radiale in un cristallo cubico semplice.

x_i). In un intorno comunque piccolo di ognuno di questi punti, la probabilità totale di trovare un nucleo è uguale a uno. Indichiamo schematicamente nella fig. 1.1 tale funzione $g(x)$, scegliendo x in una particolare direzione cristallina (per es. un asse in un cristallo cubico). Si può anche definire la funzione radiale della distanza $g(r)$; in tal caso le funzioni $\delta(r)$ sono normalizzate al numero di particelle uguali che si trovano a una certa distanza da una particolare particella. Rappresentiamo nella fig. 1.2 una tipica funzione $g(r)$ per un cristallo cubico semplice.

Se si ha a che fare con un solido policristallino, la funzione di distribuzione $g(r)$ è regolare solo per un tratto limitato, per poi riprendere con regolarità diversa. Il policristallo infatti è costituito da tanti piccoli monocristalli diversamente orientati.

Se si considera un solido amorfo, le posizioni degli atomi nello spazio non obbediscono alla simmetria traslazionale. Il reticolo è topologicamente disordinato e la posizione degli atomi non è determinabile con certezza sulla base della simmetria. A differenza di un reticolo "caldo" in cui gli atomi oscillano attorno alle posizioni di equilibrio, in un solido amorfo al crescere di r, variano le distanze fra gli atomi a causa della distorsione dei loro legami. La funzione di correlazione a coppie di un reticolo "caldo" è rappresentata in fig. 1.3, quella di un solido amorfo (che coincide con quella di un liquido) in fig. 1.4. In quest'ultimo caso si può chiaramente notare un "ordine a corto raggio" e l'assenza di ordine a grande distanza; infatti la probabilità di trovare una particella a una distanza fissa dalla particella su cui si è fissata l'origine dipende dalla distanza solo per distanze piccole, mentre diventa costante dopo una certa distanza r_0, oltre la quale si può definire un valore medio per la distribuzione di particelle, come in un gas perfetto (tale valor medio è 1 se la $g(r)$ è opportunamente normalizzata).

Nel seguito ci riferiremo comunemente a monocristalli, accennando solo occasionalmente alle proprietà dei solidi allo stato policristallino o amorfo. Fenomeni fisici simili si presentano in tutti i tipi di solidi, ma essi sono di più agevole

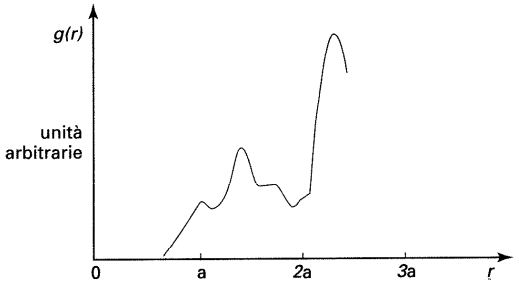


Figura 1.3
Tipica funzione di correlazione a coppie di un solido ad elevata temperatura.

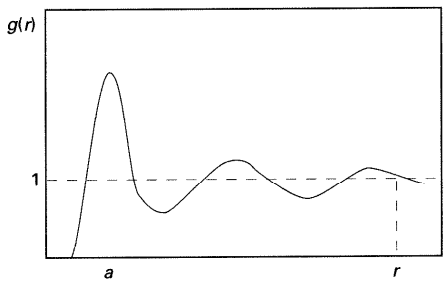


Figura 1.4
Tipica funzione di correlazione a coppie di un cristallo amorfo o di un liquido. La linea tratteggiata rappresenta il caso di un gas perfetto.

interpretazione nei monocristalli, dove la regolarità della simmetria consente uno studio teorico più approfondito e preciso.

È opportuno menzionare il fatto che possono esistere irregolarità o imperfezioni locali, quali impurezze in posizioni interstiziali del cristallo o sostitutive di atomi del cristallo, mancanze di atomi nei posti reticolari, assenza di semipiani di atomi (dislocazioni), superfici, etc. Gli effetti di tali irregolarità, che interrompono la periodicità ideale di un cristallo infinito, saranno studiati nel cap. 14, mentre altrove essi saranno considerati solo eccezionalmente per spiegare proprietà globali.

1.2 Generalità sulle operazioni di simmetria spaziale dei cristalli

La proprietà fondamentale dei cristalli è la seguente: fissato un punto $\vec{r}$, tutti i punti associati a $\vec{r}$ da specifici vettori di traslazione $\vec{\tau}_n$ sono ad esso equivalenti, cioè fisicamente indistinguibili. In formula, se:

$$\vec{r'} = \vec{r} + \vec{\tau}_n, \tag{1.1a}$$

possiamo dire che $\vec{r'} \equiv \vec{r}$, cioè che tutte le osservabili fisiche hanno lo stesso valore ad $\vec{r}$ e $\vec{r'}$. Il principio fondamentale che consente di definire i cristalli, è che, dato un volume finito i cui punti siano $\vec{r}$, tutti i punti dello spazio $\vec{r'}$ sono ottenibili da $\vec{r}$ con la traslazione (1.1a). I vettori di traslazione sono definiti nel modo seguente:

$$\vec{\tau}_n = n_1\vec{\tau}_1 + n_2\vec{\tau}_2 + n_3\vec{\tau}_3 \tag{1.1b}$$

dove n_1, n_2, n_3 sono numeri interi arbitrari e $\vec{\tau}_1$, $\vec{\tau}_2$, $\vec{\tau}_3$ sono vettori elementari non allineati che definiscono una cella primitiva.

L'insieme dei vettori di traslazione $\vec{\tau}_n$ costituisce il reticolo cristallino, e poiché la somma di due traslazioni è ancora una traslazione, e ad ogni traslazione corrisponde una traslazione inversa, tale insieme costituisce un gruppo, chiamato *gruppo delle operazioni di traslazione*. Le proprietà generali dei gruppi, ed in particolare dei gruppi cristallini, saranno descritte nel § 1.4.

È di interesse osservare che si può realizzare lo stesso reticolo traslazionale scegliendo delle celle primitive diverse, come si può subito vedere a titolo di esempio dal reticolo bidimensionale della figura 1.5. Le celle indicate nella figura 1.5 possono essere individuate da diverse coppie di vettori primitivi di traslazione le quali non sono indipendenti, ma possono essere ottenute l'una dall'altra con una combinazione lineare a coefficienti interi. Tali celle primitive sono equivalenti perché per traslazione generano tutti i punti dello stesso reticolo. È immediato

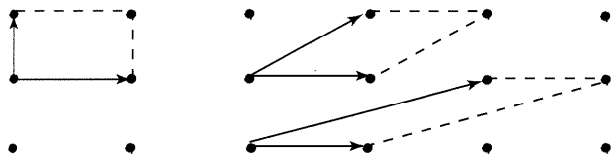


Figura 1.5
Reticolo bidimensionale in cui sono indicate tre diverse celle primitive (quindi di uguale area); quella di sinistra, con i vettori più corti, è quella unitaria.

vedere dalla figura 1.5 che nel reticolo bidimensionale tutte le celle equivalenti devono avere la stessa area e che se ne può trovare un numero infinito. Nel caso generale in tre dimensioni avremo analogamente infinite possibili celle primitive equivalenti di ugual volume per descrivere lo stesso reticolo cristallino. È sufficiente però definire una sola cella primitiva per avere completamente definito il reticolo cristallino.

In ogni cella primitiva è contenuto un solo punto reticolare, e le celle primitive indipendenti generano reticoli diversi. Tutti i possibili reticoli cristallini possono essere ottenuti scegliendo tutte le possibili celle primitive indipendenti. Se la cella primitiva ha una struttura interna che resta invariata per diverse operazioni di simmetria si possono ottenere cristalli di diversa simmetria per uno stesso reticolo. Poiché da ogni cella deve essere possibile ottenere per traslazione tutto lo spazio, il numero di celle primitive indipendenti definisce tutti i possibili reticoli. La struttura delle celle primitive definisce tutti i possibili cristalli. Se tra le celle primitive equivalenti scegliamo come *cella unitaria* quella definita dai vettori di lunghezza minima, possiamo ridurre la ricerca dei possibili reticoli a quella delle possibili celle unitarie. Si giunge in tal modo alla determinazione dei 14 reticoli cristallini di Bravais.

Per classificare i cristalli non è però sufficiente la simmetria di traslazione, ma occorre considerare il gruppo puntuale di operazioni di simmetria (rotazioni o rotoinversioni) che è proprio di ogni reticolo. Si ottengono in tal modo tutti i gruppi puntuali diversi (32 gruppi puntuali divisi in 7 sistemi). Per questo motivo, per definire un reticolo si deve usare la terna di vettori della cella unitaria per le traslazioni, e il simbolo che indica il gruppo puntuale associato al reticolo medesimo per le altre operazioni di simmetria.

I reticoli di Bravais sono caratterizzati dal fatto che la cella elementare è così semplice che il cristallo non contiene altre operazioni di simmetria all'infuori delle operazioni di prima specie (rotazioni) e di seconda specie (roto-inversioni) che lasciano invariato un punto del cristallo. Quando la struttura della cella elementare è più complessa si possono avere operazioni di simmetria spaziale più complesse che indichiamo con il simbolo $\{R|\vec{f}\}$. Esse contengono anche una traslazione frazionaria $\vec{f}$ (frazione di una traslazione reticolare) oltre la rotazione R. Un esempio elementare di tale possibilità è mostrato nella figura 1.6 per un reticolo a traslazione unidimensionale con due atomi per cella. Si vede in tale esempio che una rotazione di 180° attorno all'asse x è una buona operazione di simmetria solo se accompagnata da una traslazione obliqua $\vec{f}$ di componenti $\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$. Tenendo conto di tutte le possibili operazioni di simmetria spaziale si possono costruire tutti i 230 gruppi cristallini, sempre associati alle 14 celle elementari di Bravais.

1.3 Piani reticolari e loro indici

Prima di enumerare i reticoli e i gruppi cristallini, e mostrare come si ottengono, è utile ricordare che i concetti sopra esposti hanno avuto origine dalla semplice

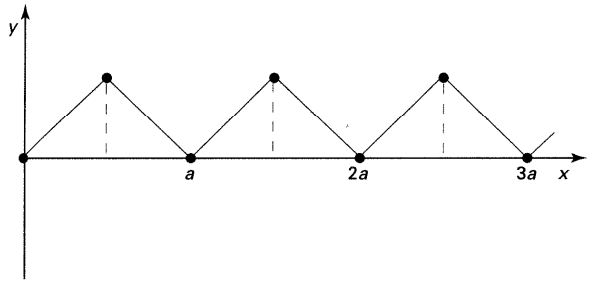


Figura 1.6
Reticolo a cella composta, che contiene l'operazione spaziale $\left\{C_2(x)\middle|\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)\right\}$, rotazione di π attorno all'asse x, accompagnata dalla traslazione obliqua lungo la bisettrice degli assi.

osservazione dell'abate Grimaldi che i piani di sfaldamento dei cristalli formano sistemi di piani paralleli. Fu più tardi osservato (N. Stenone, 1669) che tali piani hanno orientamenti fissi l'uno rispetto all'altro, e fu ipotizzato che gli indici che definiscono le orientazioni di ogni famiglia di piani fossero rappresentabili con numeri razionali (legge di Haüy, o di razionalità degli indici, 1784). Tali indici (indici di Miller) sono definiti in base all'equazione del piano

$$hx + ky + \ell z = 1 \tag{1.2}$$

da tre numeri h, k, ℓ, che stanno fra loro nello stesso rapporto degli inversi delle distanze che il piano interseca sugli assi, misurate in unità degli spigoli di una cella unitaria.

Un piano è indicato con i tre indici di Miller tra parentesi tonde (h, k, ℓ), che indicano anche tutti i piani ad esso paralleli, mentre una famiglia di piani equivalenti, cioè ottenibili gli uni dagli altri con operazioni di simmetria è indicato dai tre indici tra parentesi graffe $\{h, k, \ell\}$. Una direzione del cristallo è indicata con i coefficienti della (1.1b) che definiscono il più piccolo vettore di traslazione che ha quella direzione $[u, v, w]$; una famiglia di direzioni ottenibili le une dalle altre con operazioni di simmetria del cristallo è rappresentata col simbolo $\langle u, v, w\rangle$.

È evidente che i reticoli illimitati descritti dai vettori di traslazione (1.1) hanno infiniti piani e direzioni reticolari, che tutti soddisfano alla legge di razionalità degli indici. Ricordiamo infatti che l'equazione generale di un piano di scrive:

$$ax + by + cz = k, \tag{1.3}$$

e gli indici di Miller del piano sono proporzionali ai coefficienti a, b, c (piani paralleli hanno coefficienti proporzionali). Poiché ogni piano cristallino è luogo di

punti reticolari esso taglierà sugli assi segmenti multipli dei vettori elementari e perciò i coefficienti che compaiono nell'Eq. (1.3) sono numeri razionali. Viceversa, se tutti gli indici sono razionali, devono sempre esistere tre vettori di base i cui moduli sono sottomultipli di tutte le lunghezze che i piani intersecano lungo gli assi. Tali vettori sono i vettori della cella unitaria da noi definita precedentemente. Si vede perciò che la legge di razionalità degli indici implica l'esistenza di una cella unitaria.

Le considerazioni precedenti hanno consentito nel XIX secolo la determinazione di tutte le possibili strutture cristalline per via puramente matematica, molto prima che esse potessero essere misurate sperimentalmente. Autori di tale importante risultato, dopo i pionieri R. Just-Haüy e A. Bravais, furono W. Barlow, E.S. Federov, e A. Schoenflies, i cui risultati appaiono nell'opera definitiva di W. Voigt del 1914.

1.4 Gruppi cristallini e operazioni di simmetria. Gruppi spaziali e loro proprietà

1.4.1 Definizioni relative ai gruppi

Un gruppo spaziale è l'insieme delle operazioni di simmetria che, applicate alle coordinate spaziali, non modificano in nulla le grandezze fisiche; ogni punto viene trasformato in un altro ad esso equivalente. Tali operazioni costituiscono un gruppo perché soddisfano alle proprietà di base che servono a definire ogni gruppo, e precisamente:

1. Definito ogni elemento del gruppo $R_1 \cdots R_n$, e definita la operazione di moltiplicazione che associa un terzo elemento ad una coppia ordinata di due elementi, il prodotto di due elementi del gruppo è pure un elemento del gruppo:

$$R_i \cdot R_j = R_\ell \tag{1.4}$$

2. Vale la legge associativa della moltiplicazione per tutti gli elementi del gruppo:

$$R_i \cdot (R_j \cdot R_\ell) = (R_i \cdot R_j) \cdot R_\ell \tag{1.5}$$

3. Esiste nel gruppo l'elemento identità E tale che:

$$ER_i = R_iE = R_i \tag{1.6}$$

4. Ogni elemento del gruppo R_i ha un elemento inverso R_i^{-1} che fa parte del gruppo ed è definito in modo che:

$$R_i \cdot R_i^{-1} = E. \tag{1.7}$$

Altre proprietà dei gruppi vengono qui elencate per comodità, e per definire termini che useremo comunemente in seguito.

Due gruppi sono isomorfi quando è possibile stabilire una corrispondenza tra i loro elementi in modo che al prodotto di due elementi di un gruppo corrisponda il

prodotto tra i corrispondenti elementi dell'altro. Dal punto di vista della simmetria, nel caso di gruppi isomorfi è sufficiente considerare uno di essi.

Ogni sottoinsieme di elementi di un gruppo che soddisfa alle proprietà gruppali è chiamato un sottogruppo.

Due *elementi* di un gruppo A e B sono detti *coniugati* se è possibile trovare un altro elemento X del gruppo, tale che:

$$A = X^{-1}BX \tag{1.8}$$

Un insieme formato con tutti gli elementi mutuamente coniugati di un gruppo costituisce una *classe* del gruppo. Gli elementi del gruppo possono perciò essere suddivisi in classi, ed ogni elemento apparterrà ad una sola classe.

Se si considerano due gruppi G_1 e G_2, tali che gli elementi del primo gruppo commutano con gli elementi del secondo gruppo e i gruppi hanno solo l'identità come elemento comune, è possibile mostrare che l'insieme di tutti i possibili elementi ottenuti mediante i prodotti di tutti gli elementi di G_1 per tutti gli elementi di G_2 costituisce un gruppo, che è chiamato il gruppo prodotto. Il numero di elementi (ordine) del gruppo prodotto è uguale al prodotto dell'ordine dei due gruppi componenti.

I concetti sopra esposti possono essere chiaramente applicati a tutte le operazioni di simmetria del cristallo. La totalità delle operazioni di simmetria costituisce il gruppo spaziale del cristallo del quale le traslazioni e le rotazioni possono costituire differenti sottogruppi.

1.4.2 Operazioni di simmetria nei cristalli

I gruppi cristallini che si possono ottenere sono in totale 230, ottenibili considerando tutte le possibili celle elementari di Bravais e tutte le possibili strutture interne dovute alla disposizione dei diversi atomi nella cella elementare. Operazioni di simmetria sono le traslazioni $\vec{\tau}_n$ e le altre operazioni sopradescritte $\{R|\vec{f}\}$ che fanno sovrapporre tutto il cristallo a se stesso. Seguendo Seitz indichiamo la più generale operazione di simmetria del cristallo con $\{R|\vec{a}\}$, dove R indica una rotazione o una rotoinversione ed $\vec{a}$ una traslazione che può essere una semplice traslazione reticolare $\vec{\tau}_n$ o può contenere una traslazione frazionaria, $\vec{a} = \vec{f} + \vec{\tau}_n$, ove $\vec{f}$ è una frazione di traslazione reticolare. Tutte le traslazioni reticolari sono allora indicate con $\{E|\vec{\tau}_n\}$ dove E indica l'operazione identità; tutte le operazioni di simmetria puntuale sono indicate con $\{R|o\}$, e quelle con traslazioni frazionarie con $\{R|\vec{f}\}$.

1.4.3 Rotazioni permesse e rotoinversioni

Per costruire tutte le possibili strutture cristalline occorre anzitutto decidere quali sono le possibili operazioni $\{R|o\}$ compatibili con l'esistenza di un reticolo traslazionale ottenibile da una cella elementare. Le più semplici sono le rotazioni attorno a un asse definito, e tra esse sono possibili soltanto le rotazioni di $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ e $2\pi/6$, indicate come C_2, C_3, C_4, C_6, oltre a tutte le loro potenze.

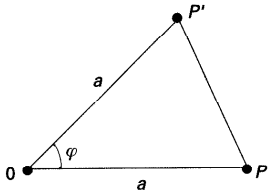


Figura 1.7
Un vettore della cella unitaria a, ruotato di un angolo φ, produce un vettore del reticolo di modulo $2a \sin \varphi/2$. Se a è un vettore di lunghezza minima, deve essere $\varphi \geq 60°$.

Tutte le rotazioni infatti devono essere del tipo C_n, con n numero intero, perché esse costituiscono gli elementi di un gruppo finito, e deve esistere una potenza della rotazione elementare che coincida con la rotazione di 2π, definita come identità E, $C_n^n = E$.

Inoltre, perché le rotazioni siano compatibili con un reticolo traslazionale occorre che sia $n \leq 6$, e il caso $n = 5$ è escluso. Rotazioni di un angolo minore di 60° infatti non sono ammesse perché porterebbero all'impossibilità di definire una cella unitaria. Come mostrato nella figura 1.7, se una tale rotazione fosse una buona operazione di simmetria, dovrebbe esistere un vettore reticolare inferiore al più piccolo dei vettori che definiscono la cella unitaria, il che sarebbe contraddittorio con la definizione di cella unitaria. Analogamente si dimostra che la rotazione di $2\pi/5$ è un'operazione incompatibile con la simmetria di traslazione, come si può vedere nello schema della fig. 1.8. Infatti la

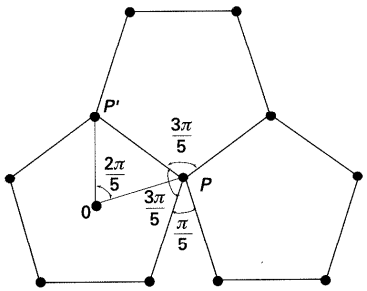


Figura 1.8
La rotazione C_5 implicherebbe l'esistenza di una rotazione di $\pi/5$, che non è permessa perché inferiore a $\pi/3$.

rotazione di $2\pi/5$ di un lato della cella unitaria produce un pentagono i cui lati sarebbero vettori di una cella primitiva generatrice del reticolo. Perciò la rotazione di $\pi - \frac{2\pi}{5} = \frac{3}{5}\pi$ (angolo interno del pentagono regolare) sarebbe una rotazione permessa, quindi per le proprietà gruppali anche la sua potenza $\frac{9}{5}\pi$, e l'inverso di quest'ultima $\pi/5$, che però è inferiore a $2\pi/6$ e perciò non può essere una buona operazione di simmetria per quanto sopra stabilito. Un altro modo equivalente ma più intuitivo di mostrare che la rotazione C_5 non è accettabile è di considerare geometricamente che non si può riempire tutto il piano con soli pentagoni regolari.

Tutte le rotazioni sopradescritte sono rappresentate matematicamente da matrici formate con i coefficienti della trasformazione lineare che collega i due vettori $\vec{r}$ e $R\vec{r}$. Avendo i vettori lo stesso modulo, tali matrici hanno determinante 1 (matrici ortogonali).

Oltre alle rotazioni, esistono operazioni di simmetria puntuale di seconda specie (il determinante della matrice di trasformazione è uguale a -1). Esse possono essere espresse come prodotto delle rotazioni precedentemente indicate per l'operazione di inversione spaziale $I(\vec{r} \to -\vec{r})$.

Tranne la semplice inversione I, le rotoinversioni possono anche essere descritte come specchiamenti rispetto a un piano. Così, per esempio, la rotazione di 180° attorno all'asse z accompagnata dall'inversione, $IC_2(z)$, può essere descritta anche come uno specchiamento sul piano xy, S_{xy}. Infatti C_2 è rappresentato dalla trasformazione $\begin{pmatrix} x & y & z \\ \bar{x} & \bar{y} & z \end{pmatrix}$, I da $\begin{pmatrix} x & y & z \\ \bar{x} & \bar{y} & \bar{z} \end{pmatrix}$, e il loro prodotto da $\begin{pmatrix} x & y & z \\ x & y & \bar{z} \end{pmatrix}$, come S_{xy}.

1.4.4 Rotazioni a vite e specchiamenti a scivolo

Accanto alle rotazioni semplici, esiste la possibilità di rotazioni a vite, cioè rotazioni accompagnate da una traslazione frazionaria nella direzione dell'asse di rotazione, quando la cella elementare è opportunamente configurata. Così la rotazione binaria attorno all'asse z può avere la rotazione a vite $\left\{C_2 \middle| 0, 0, \frac{c}{2}\right\}$ dove c è il parametro reticolare nella direzione z, come esemplificato nella figura 1.9.

La rotazione C_3 ha due possibilità di rotazioni a vite, una con traslazione frazionaria uguale a 1/3 del parametro reticolare e l'altra con traslazione di 2/3

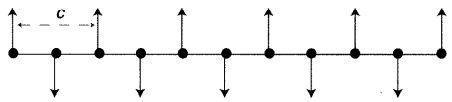


Figura 1.9
Esempio di un cristallo a simmetria di traslazione unidimensionale con rotazione a vite $\left\{C_2 \middle| 0, 0, \frac{c}{2}\right\}$.

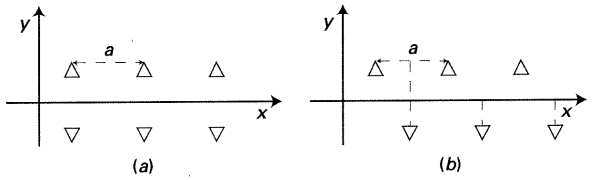


Figura 1.10
(*a*) Cristallo con piano di specchiamento semplice $\{S_{xz}|O\}$ e (*b*) con piano di specchiamento a scivolo $\left\{S_{xz}\left|\frac{a}{2},0,0\right.\right\}$.

di parametro reticolare, $\left\{C_3\left|0,0,\frac{c}{3}\right.\right\}$ e $\left\{C_3\left|0,0,\frac{2}{3}c\right.\right\}$; e analogamente per le altre rotazioni permesse.

Anche gli specchiamenti talvolta possono essere buone operazioni di simmetria solo se accompagnati da uno scivolamento lungo il piano. La figura 1.10 ad esempio mostra per contrasto il caso di un piano di specchiamento e di un piano di specchiamento con scivolamento.

Utilizzando in tutti i modi possibili le operazioni sopradescritte siamo in grado di costruire tutti i possibili tipi cristallini, cioè tutti i possibili gruppi spaziali associati alle possibili celle elementari. Possiamo qui esemplificare tale costruzione in dettaglio per il caso unidimensionale e bidimensionale, e riassumere alcuni risultati per il caso tridimensionale; il lettore che abbia un particolare interesse nelle strutture cristalline può consultare libri specifici sull'argomento che sono citati alla fine del capitolo.

1.5 Cristalli unidimensionali

In questo caso, la cella elementare è necessariamente un segmento di lunghezza fissata lungo la retta che definisce la dimensione del cristallo. La sola operazione di simmetria possibile, oltre alle traslazioni, è l'inversione, e perciò i cristalli unidimensionali hanno reticoli con due soli possibili gruppi di simmetria, uno con la sola identità, e l'altro con due operazioni di simmetria, identità (E) e inversione (I). Tale situazione è schematizzata nella tabella 1.1.

Tabella 1.1
Reticolo di Bravais e gruppi spaziali in una dimensione.

Reticolo	Cella unitaria	Gruppi puntuali
segmento	a	1,2

Il gruppo di massima simmetria, in questo caso il gruppo 2, è chiamato gruppo oloedrico.

Se si considerano operazioni di rotazione con asse nella direzione del cristallo, tutte le possibili simmetrie della molecola lineare sono possibili, ma le rotazioni in tal caso avvengono in tutto lo spazio e il problema non è strettamente unidimensionale, anche se il reticolo di traslazione è unidimensionale. Tipici cristalli sopradescritti sono i polimeri, costituiti da catene lineari di molecole organiche. Il più semplice di essi è il poliacetilene $(CH)_n$, sintetizzato da G. Natta nel 1958, il cui gruppo puntuale è 1.

1.6 Cristalli bidimensionali

Anzitutto conviene considerare le possibili celle elementari che definiscono altrettanti reticoli di Bravais, e vedere quali sono i gruppi di simmetria puntuale associati ad ognuno di essi. Una cella elementare è definita da due vettori e dall'angolo che essi formano.

Una prima possibilità è che i due vettori siano di modulo diverso e formino un angolo diverso da 90°. Tale cella genera un reticolo obliquo come mostrato nella figura 1.11. I gruppi di simmetria di tale reticolo sono due, il gruppo 1 (nessuna operazione di simmetria all'infuori dell'identità) e il gruppo 2 (identità e $C_2(z)$). Nel caso bidimensionale la rotazione di 180° attorno all'asse perpendicolare al piano coincide con l'operazione di inversione e perciò l'operazione di inversione non viene considerata separatamente.

Una seconda possibilità è che i due vettori della cella fondamentale siano diversi e formino un angolo di 90°. In tal caso si hanno due tipi di reticoli di Bravais, con due diverse celle elementari, un primo tipo costituito da rettangoli semplici e un secondo tipo da rettangoli centrati con un punto reticolare al centro di ogni rettangolo. Essi sono mostrati nella figura 1.12, nella quale sono anche indicati i vettori delle due celle unitarie. I due reticoli hanno gli stessi gruppi di simmetria puntuale. Un primo gruppo è costituito dall'identità 1 e da un piano di specchiamento, denotato con m, che contiene l'asse x. Un secondo gruppo $2mm$, oltre alle operazioni precedenti contiene la rotazione di 180° e un secondo piano di specchiamento non ottenibile dal primo per rotazione, denotato da un secondo

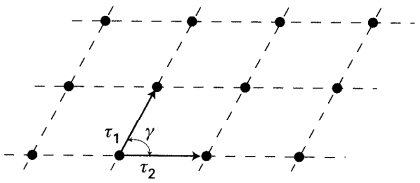


Figura 1.11
Reticolo obliquo.

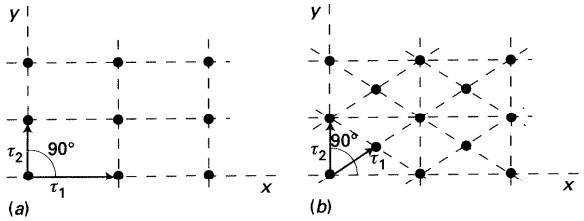


Figura 1.12
(*a*) Reticolo rettangolare. (*b*) Reticolo rettangolare centrato.

indice m. I due piani di specchiamento sono il piano xz e il piano yz, come è evidente dalle figure 1.12.

Altri tipi di reticoli si ottengono quando i lati della cella elementare sono uguali. In tal caso si possono presentare due reticoli, quello quadrato la cui cella elementare è definita da $\tau_1 = \tau_2$ e angolo di 90°, e quello esagonale con $\tau_1 = \tau_2$ e angolo di 120°. Tali reticoli sono mostrati nella figura 1.13. I gruppi di simmetria puntuale ottenibili sono ben diversi nei due casi. Nel primo caso abbiamo il gruppo 4, costituito dalle rotazioni di 90° (C_4) attorno all'asse z con le relative potenze C_4^2 e C_4^3, e abbiamo inoltre un gruppo più complesso $4mm$; esso è costituito dalle operazioni precedenti e dallo specchiamento su un piano di simmetria m contenente l'asse z e un lato del quadrato, oltre a quello su un secondo piano di simmetria indipendente m contenente l'asse z e le diagonali del quadrato, nonché dai prodotti degli specchiamenti per le rotazioni. Poiché un piano di specchiamento implica solo due operazioni di simmetria, e poiché, se esistono operazioni di seconda specie (specchiamenti e inversioni), il loro numero deve essere uguale al numero di quelle di prima specie (rotazioni), due piani di specchiamento indipendenti sono necessari per formare il gruppo.

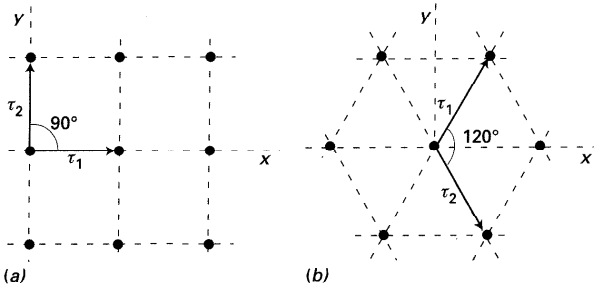


Figura 1.13
(*a*) Reticolo quadrato. (*b*) Reticolo esagonale.

Nel caso esagonale abbiamo soltanto quattro gruppi di simmetria 3, $3m$, 6, $6mm$, con ormai ovvio significato dei simboli.

La situazione dei reticoli di Bravais in due dimensioni con relativi gruppi puntuali è riassunta nella tabella 1.2. I dieci gruppi indicati nella tabella 1.2 sono gli unici gruppi puntuali, cioè costituiti da operazioni che lasciano fisso un punto. Non è possibile per esempio un gruppo $2m$ perché la rotazione di 180° e un piano di specchiamento implica necessariamente un secondo piano di specchiamento quale prodotto delle due operazioni.

A titolo di esempio riportiamo le otto operazioni di simmetria per il gruppo $4mm$:

$$E\begin{pmatrix} x & y \\ x & y \end{pmatrix} \quad C_4\begin{pmatrix} x & y \\ y & \bar{x} \end{pmatrix} \quad C_4^2\begin{pmatrix} x & y \\ \bar{x} & \bar{y} \end{pmatrix} \quad C_4^3\begin{pmatrix} x & y \\ \bar{y} & x \end{pmatrix}$$

$$m\begin{pmatrix} x & y \\ x & \bar{y} \end{pmatrix} \quad C_4m\begin{pmatrix} x & y \\ y & x \end{pmatrix} \quad C_4^2m\begin{pmatrix} x & y \\ \bar{x} & y \end{pmatrix} \quad C_4^3m\begin{pmatrix} x & y \\ \bar{y} & \bar{x} \end{pmatrix}$$

dove abbiamo indicato accanto ad ogni operazione le rispettive trasformazioni di coordinate. È utile osservare che in generale i prodotti non soddisfano la proprietà commutativa. Per esempio, nel gruppo $4mm$ l'operazione C_4m è lo specchiamento rispetto alla diagonale (11), $\begin{pmatrix} x & y \\ y & x \end{pmatrix}$, mentre il prodotto mC_4 è lo specchiamento rispetto alla diagonale $(1\bar{1})$, $\begin{pmatrix} x & y \\ \bar{y} & \bar{x} \end{pmatrix}$.

Nel caso di cristalli costituiti da atomi posti ai vertici di ogni reticolo la simmetria spaziale del reticolo è costituita dalla simmetria massima con essa compatibile. I gruppi dotati della massima simmetria in corrispondenza di ogni cella primitiva sono detti: "gruppi oloedrici". Nel nostro caso sono i quattro ultimi a destra nella tabella 1.2. Ognuno di essi definisce un sistema cristallino.

Se la struttura della cella elementare è più complessa, ferma restando la simmetria traslazionale, si può realizzare uno qualunque dei dieci gruppi puntuali elencati nell'ultima colonna della tabella 1.2. Inoltre, nel caso che si abbiano più atomi per cella elementare, è possibile ottenere altri gruppi spaziali oltre ai gruppi puntuali, introducendo gli assi di rotazione a vite e i piani a scivolo descritti precedentemente. Si ottengono in tal modo tutti i possibili gruppi spaziali, che permettono di identificare, per ogni sistema cristallino, la struttura della cella elementare (posizione dei punti equivalenti entro la cella).

Nel sistema obliquo non ci possono essere in due dimensioni altri gruppi oltre quelli puntuali perché l'asse di rotazione è perpendicolare al piano e una rotazione a vite porterebbe gli atomi fuori del piano.

Nel sistema rettangolare ci sono tre gruppi di simmetria spaziale in corrispondenza al gruppo puntuale $1m$. Due gruppi, $P1m$ e $C1m$, sono costituiti dal gruppo puntuale $1m$ associato ai due reticoli traslazionali, principale e centrato.

Tabella 1.2
I cinque reticoli di Bravais a due dimensioni e i relativi gruppi puntuali.

Reticolo cristallino	Sistema	Cella unitaria	Parametri	Gruppi puntuali o classi cristalline
obliquo	obliquo	parallelogrammo $(a,0), b(\cos\gamma, \sin\gamma)$	$a \neq b$ $\gamma \neq 90°$	1,2
rettangolare	rettangolare	rettangolo $(a,0),(0,b)$	$a \neq b$ $\gamma = 90°$	1m, 2mm
rettangolare centrato	rettangolare	parallelogrammo $\left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}\right), (0,b)$	$a \neq b$ $\gamma \neq 90°$	1m, 2mm
quadrato	quadrato	quadrato $(a,0),(0,a)$	$a = b$ $\gamma = 90°$	4, 4mm
esagonale	esagonale	rombo $a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$	$a = b$ $\gamma = 120°$	3, 3m, 6, 6mm

Un terzo gruppo spaziale ($P1g$) è costituito dal reticolo traslazionale principale e da un'operazione del tipo indicato nella figura 1.9, una linea di riflessione con associata una traslazione di mezza distanza reticolare. I tre gruppi spaziali associati al gruppo puntuale $1m$ dei reticoli rettangolare primitivo e centrato sono così $P1m$, $C1m$, e $P1g$. A titolo di esempio indichiamo nella figura 1.14 tre cristalli planari con le simmetrie spaziali sopra descritte. Si può inoltre facilmente mostrare che, in corrispondenza al gruppo puntuale $2mm$, sempre per due reticoli

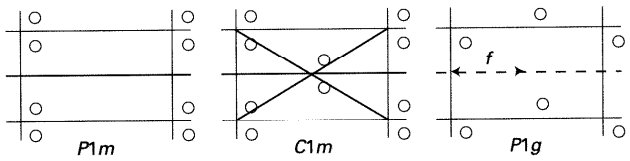


Figura 1.14
Proprietà di simmetria dei gruppi spaziali associati al gruppo puntuale $1m$. I circoletti indicano posizioni equivalenti (per esempio atomi uguali). Il simbolo indica il gruppo spaziale. Le operazioni di simmetria del gruppo spaziale sono indicate esplicitamente: l'asse di specchiamento con una retta continua, e l'asse di specchiamento con traslazione frazionaria con una retta interrotta.

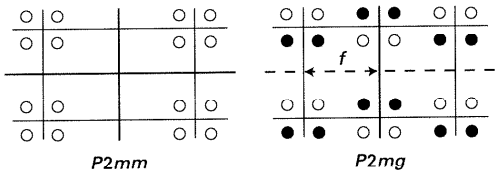


Figura 1.15
Proprietà di simmetria dei gruppi spaziali $P2mm$ e $P2mg$. I circoletti indicano posizioni equivalenti (per esempio atomi uguali). Le rotazioni attorno all'asse z, $\{C_2(z)|0\}$ e gli assi di specchiamento sono esplicitamente indicati.

rettangolari, si hanno quattro gruppi spaziali, due dei quali, il $P2mm$ e il $P2mg$ sono mostrati a scopo esemplificativo nella figura 1.15.

In modo analogo si ricavano tutti i 17 gruppi spaziali del caso bidimensionale. Tali gruppi spaziali sono elencati nella tabella 1.3 in corrispondenza ai 10 gruppi puntuali, ai quattro sistemi cristallini e ai cinque reticoli traslazionali.

Tabella 1.3
Reticoli bidimensionali con relativi gruppi traslazionali, gruppi puntuali, sistemi e gruppi spaziali.

Reticolo cristallino	Sistema	Gruppo puntuale	Gruppo spaziale
Obliquo primitivo	Obliquo	1 2	P 1 P 2
Rettangolare primitivo	Rettangolare	1 m	P 1m P 1g C 1m
Rettangolare centrato		2mm	P 2mm P 2mg P 2gg C 2mm
Quadrato primitivo	Quadrato	4 4 mm	P 4 P 4mm P 4gm
Esagonale primitivo	Esagonale	3 3 m 6 6 mm	P 3 P 3m1 P 31m P 6 P 6mm

Nota: Ogni sistema è definito dal gruppo puntuale di massima simmetria compatibile con il reticolo cristallino. I due reticoli rettangolari appartengono perciò allo stesso sistema. Il numero che definisce il gruppo indica l'ordine della rotazione attorno all'asse z, ogni lettera m indica un piano di specchiamento non equivalente, ogni lettera g un piano di specchiamento con traslazione. I due gruppi esagonali che hanno origine da $3m$ si distinguono per le due diverse orientazioni della linea di specchiamento (in un caso una mediana, nell'altro un lato del triangolo equilatero)

Esempi di cristalli bidimensionali sono le superfici di ogni cristallo; si noti che la loro simmetria può anche essere diversa da quella del semplice monostrato (effetto di ricostruzione superficiale); oppure monostrati cristallini, quali i piani della grafite, formati da atomi di carbonio ai vertici di esagoni regolari.

1.7 Cristalli in tre dimensioni. Reticoli di Bravais e strutture cristalline

Analogamente a quanto visto per il caso bidimensionale, si possono ottenere tutti i possibili cristalli in tre dimensioni, considerando tutti i possibili reticoli traslazionali compatibili con le operazioni di simmetria permesse e tutti i gruppi di simmetria spaziale ad essi associati. Si trova che i reticoli di traslazione possibili sono 14, i gruppi puntuali 32, dei quali i 7 oloedrici definiscono i sistemi cristallini, e finalmente i gruppi spaziali, nei quali si considerano anche rotazioni a vite e specchiamenti a scivolo, sono 230. Non tenteremo di dimostrare il fatto che queste sono le sole forme cristalline possibili, ma ci limiteremo ad elencare i sistemi, i reticoli e i gruppi puntuali, e a fornire qualche esempio di gruppo spaziale. Per una descrizione completa di tutte le forme cristalline rinviamo ai testi specifici richiamati alla fine del capitolo.

Un modo induttivo, ma rigoroso, di procedere è di costruire anzitutto i gruppi puntuali e poi associarli alle celle elementari con essi compatibili. I 32 gruppi puntuali sono facilmente ottenibili combinando alcune delle operazioni di simmetria del tipo $\{R|o\}$ in modo che formino un gruppo, che cioè tutti i loro prodotti e l'identità ne facciano parte. Si parte dal numero più piccolo di operazioni di simmetria indipendenti e si ottengono i gruppi C_1 e C_i del sistema triclino, e C_2 e C_S del sistema monoclino. Ad essi si aggiungono via via le successive operazioni di simmetria e si costruiscono i 32 gruppi elencati nella tabella 1.4.

Per esempio il gruppo C_1 è costituito dalla sola identità.

Il gruppo C_i è costituito da due operazioni di simmetria, l'identità e l'inversione, ed è perciò anche chiamato il gruppo di parità.

Il gruppo C_2 è costituito dall'identità e dalla rotazione di 180°.

Il gruppo C_S (detto anche C_{1h}) è costituito dall'identità e da un piano di specchiamento.

Si vede subito che si può costruire il gruppo C_{2h} dal gruppo C_2 aggiungendo alla rotazione binaria uno specchiamento σ_h rispetto a un piano perpendicolare all'asse di rotazione; in tal caso anche il loro prodotto $C_2\sigma_h = I$ è una buona operazione di simmetria. Si vede perciò che il gruppo C_{2h} è formato da quattro operazioni e può essere costruito anche come prodotto dei due gruppi C_2 e C_i; le operazioni sono: E, C_2, I, $\sigma_h = C_2 I$.

Si può poi notare che i gruppi C_1 e C_i sono i soli compatibili con un reticolo traslazionale triclino, cioè totalmente obliquo in tre dimensioni (i tre vettori della cella elementare sono di diversa lunghezza e formano tre angoli arbitrari). Il gruppo oloedrico che individua il sistema triclino è C_i.

Tabella 1.4
Gruppi puntuali e reticoli in tre dimensioni.

Sistema	Reticoli	Gruppi (simboli internazionali)	(Simboli di Schönflies)
Triclino	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ P	1 $\bar{1}$	C_1 C_i
Monoclino	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$ P,C	2 m 2/m	C_2 C_{1h} C_{2h}
Ortorombico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ P,C,I,F	2 2 2 m m 2 2/m 2/m 2/m	D_2 C_{2v} D_{2h}
Tetragonale	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ P,I	4 $\bar{4}$ 4/m 4 2 2 4 m m $\bar{4}$ 2 m 4/m 2/m 2/m	C_4 C_{4i} C_{4h} D_4 C_{4v} D_{2d} D_{4h}
Trigonale	a = b = c $\alpha = \beta = \gamma \neq 90° < 120°$ P	3 $\bar{3}$ 3 2 3 m $\bar{3}$ 2/m	C_3 C_{3i} D_3 C_{3v} D_{3d}
Esagonale	a = b ≠ c $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$ P	6 $\bar{6}$ 6/m 6 2 2 6 m m 6 m 2 6/m 2/m 2/m	C_6 C_{3h} C_{6h} D_6 C_{6v} D_{3h} D_{6h}
Cubico	a = b = c $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ P,I,F	2 3 2/m $\bar{3}$ 4 3 2 $\bar{4}$ 3 m 4/m $\bar{3}$ 2/m	T T_h O T_d O_h

I simboli internazionali indicano gli elementi di simmetria indipendenti scelti per formare il gruppo, n e $\bar{n}$ indicano rotazione e rotoinversione di $2\pi/n$, m il piano di specchiamento, n/m rotazione con piano di specchiamento perpendicolare all'asse, nm rotazione con piano di specchiamento contenente l'asse.

I tre gruppi successivi C_2, C_{1h} e C_{2h} sono compatibili con una cella elementare a base obliqua ma con il terzo vettore perpendicolare al piano di base. Il gruppo oloedrico che individua tale sistema monoclino è il C_{2h}. Oltre alla cella elementare semplice ve n'è un'altra possibile dello stesso sistema (monoclino centrata); essa è

ottenibile dalla precedente tracciando le diagonali del piano di base e considerando il loro incrocio come punto reticolare.

Se consideriamo 2 nuovi assi di rotazione binaria perpendicolari all'asse precedentemente considerato per il sistema monoclino, otteniamo un nuovo sistema, l'ortorombico, la cui cella primitiva ha necessariamente le direzioni perpendicolari. In tale caso il gruppo delle pure rotazioni è il D_2, costituito dalle rotazioni di 180° attorno a tre assi diedrali mutuamente perpendicolari. Esiste anche un gruppo C_{2v} con una rotazione attorno a un asse e due piani di specchiamento contenenti l'asse. Il gruppo oloedrico è il D_{2h}, formato dalle tre rotazioni e da piani di specchiamento perpendicolari agli assi. Tale gruppo è costituito dalle 8 operazioni seguenti:

$$\begin{array}{llll} E(x\ y\ z) & C_{2z}(\bar{x}\ \bar{y}\ z) & C_{2x}(x\ \bar{y}\ \bar{z}) & C_{2y}(\bar{x}\ y\ \bar{z}) \\ I(\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}) & IC_{2z}(x\ y\ \bar{z}) & IC_{2x}(\bar{x}\ y\ z) & IC_{2y}(x\ \bar{y}\ z) \end{array},$$

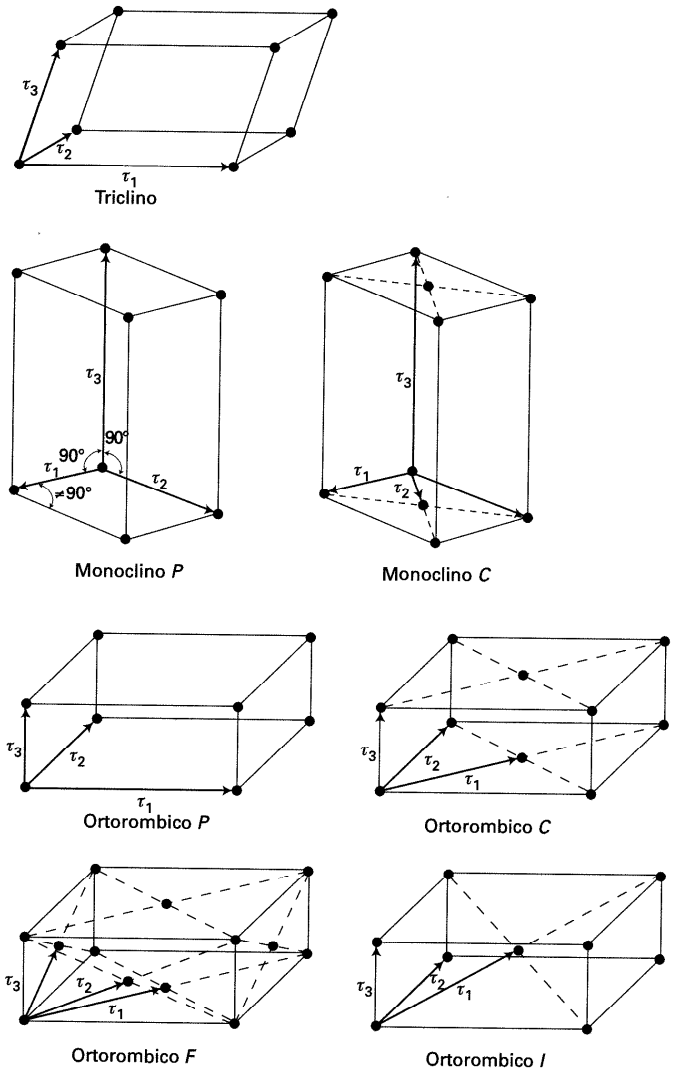
dove ora indichiamo semplicemente le nuove coordinate ottenute dalla terna $x\ y\ z$. Si può subito notare che esso può essere ottenuto come prodotto di D_2 e C_i, oppure come prodotto di D_2 e C_{1h}. I reticoli di traslazione compatibili con il gruppo puntuale D_{2h} sono in questo caso di quattro tipi. Il parallelepipedo retto (P). Il parallelepipedo retto con due basi centrate (C). Il parallelepipedo retto con tutte le facce centrate (F). Il parallelepipedo con un punto reticolare al centro (I).

Allo stesso modo si procede introducendo via via le nuove operazioni di simmetria e si ottengono i risultati riportati nella tabella 1.4.

Tutti i reticoli di Bravais, già illustrati nella tabella 1.4 sono visualizzati nella figura 1.16 dove sono indicati anche i vettori della cella elementare primitiva.

A titolo di esempio desideriamo elencare esplicitamente le operazioni di simmetria del sistema cubico e chiarire le relazioni tra il gruppo oloedrico O_h e i sottogruppi T, T_h, O, T_d. Tutte le 48 operazioni di simmetria sono riportate nella tabella 1.5, e sono divise nelle 10 classi indicate. I due sottogruppi di sole rotazioni sono il gruppo di rotazioni dell'ottaedro O, che contiene le 24 operazioni di prima specie della tabella 1.5, e il gruppo delle rotazioni del tetraedro T formato da E, $3C_4^2$, $8C_3$. Il gruppo T_h è il gruppo delle rotazioni del tetraedro con in più l'inversione; esso è formato partendo da $2/m$ e 3. Il gruppo T_d è il gruppo completo del tetraedro, le cui operazioni sono E, $3C_4^2$, $8C_3$, $6IC_4$, $6IC_2$.

Quando si tenga conto di tutte le possibili complessità della cella elementare occorre considerare anche le operazioni di simmetria con rotazione frazionaria descritte al paragrafo 1.4. In tal caso i gruppi spaziali diversi sono 230, ognuno costruito sulla base di un gruppo puntuale, al quale si aggiungono tutte le possibili operazioni di simmetria con traslazione frazionaria con esso compatibili. Ci limiteremo a descrivere, a titolo di esemplificazione, alcune strutture cristalline che utilizzeremo in seguito, con i relativi gruppi spaziali.



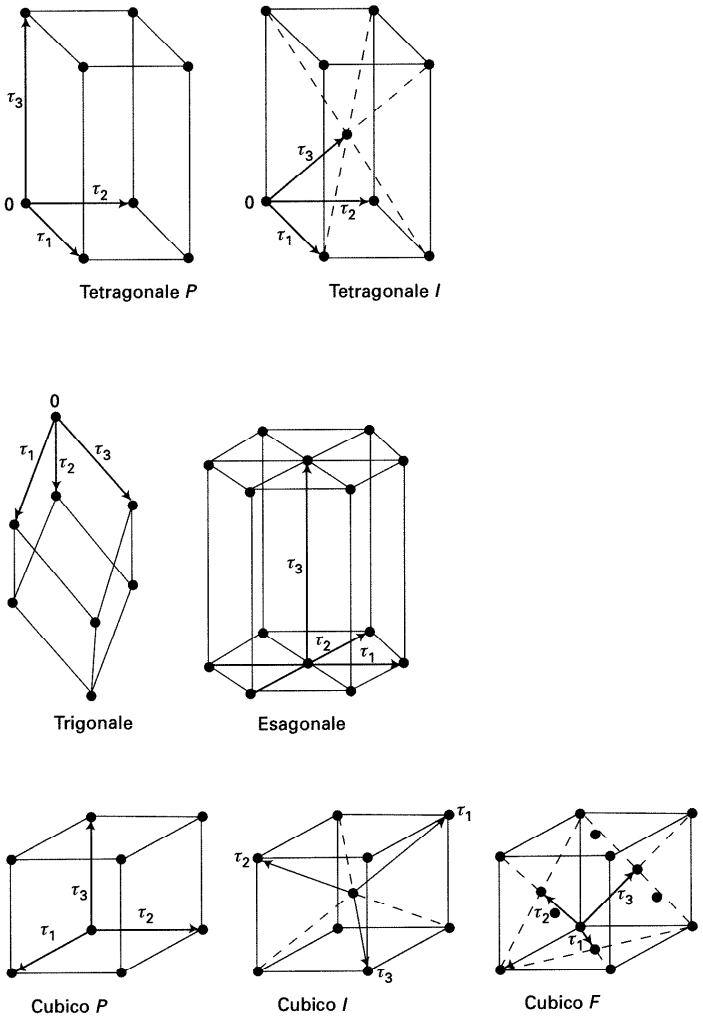


Figura 1.16
Reticoli elementari di Bravais divisi secondo i sistemi, con indicazione dei vettori della cella elementare e del gruppo oloedrico.

Tabella 1.5
Operazioni di simmetria del sistema cubico, con la loro suddivisione in classi.

Gruppo O_h

Classe	Operazione	Trasformazione di coordinate	Classe	Operazione	Trasformazione di coordinate
E	E	x y z	I	I	$\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}$
C_4^2	C_{2z}	$\bar{x}\ \bar{y}\ z$	IC_4^2	IC_{2z}	$x\ y\ \bar{z}$
	C_{2x}	$x\ \bar{y}\ \bar{z}$		IC_{2x}	$\bar{x}\ y\ z$
	C_{2y}	$\bar{x}\ y\ \bar{z}$		IC_{2y}	$x\ \bar{y}\ z$
C_4	C_{4z}	$\bar{y}\ \bar{x}\ z$	IC_4	IC_{4z}	$\bar{y}\ x\ \bar{z}$
	C_{4z}^{-1}	$\bar{y}\ x\ z$		IC_{4z}^{-1}	$y\ \bar{x}\ \bar{z}$
	C_{4x}	$x\ z\ \bar{y}$		IC_{4x}	$\bar{x}\ \bar{z}\ y$
	C_{4x}^{-1}	$x\ \bar{z}\ y$		IC_{4x}^{-1}	$\bar{x}\ z\ \bar{y}$
	C_{4y}	$\bar{z}\ y\ x$		IC_{4y}	$z\ \bar{y}\ \bar{x}$
	C_{4y}^{-1}	$z\ y\ \bar{x}$		IC_{4y}^{-1}	$\bar{z}\ \bar{y}\ x$
C_2	C_{2xy}	$y\ x\ \bar{z}$	IC_2	IC_{2xy}	$\bar{y}\ \bar{x}\ z$
	C_{2yz}	$\bar{x}\ z\ y$		IC_{2yz}	$x\ \bar{z}\ \bar{y}$
	C_{2zx}	$z\ \bar{y}\ x$		IC_{2zx}	$\bar{z}\ y\ \bar{x}$
	$C_{2x\bar{y}}$	$\bar{y}\ \bar{x}\ \bar{z}$		$IC_{2x\bar{y}}$	$y\ x\ z$
	$C_{2y\bar{z}}$	$\bar{x}\ \bar{z}\ \bar{y}$		$IC_{2y\bar{z}}$	$x\ z\ y$
	$C_{2z\bar{x}}$	$\bar{z}\ \bar{y}\ \bar{x}$		$IC_{2z\bar{x}}$	$z\ y\ x$
C_3	C_{3xyz}	$y\ z\ x$	IC_3	IC_{3xyz}	$\bar{y}\ \bar{z}\ \bar{x}$
	C_{3xyz}^{-1}	$z\ x\ y$		IC_{3xyz}^{-1}	$\bar{z}\ \bar{x}\ \bar{y}$
	$C_{3x\bar{y}z}$	$z\ \bar{x}\ \bar{y}$		$IC_{3x\bar{y}z}$	$\bar{z}\ x\ y$
	$C_{3x\bar{y}z}^{-1}$	$\bar{y}\ \bar{z}\ x$		$IC_{3x\bar{y}z}^{-1}$	$y\ z\ \bar{x}$
	$C_{3\bar{x}yz}$	$\bar{z}\ x\ y$		$IC_{3\bar{x}yz}$	$z\ x\ \bar{y}$
	$C_{3\bar{x}yz}^{-1}$	$\bar{y}\ z\ \bar{x}$		$IC_{3\bar{x}yz}^{-1}$	$y\ \bar{z}\ x$
	$C_{3xy\bar{z}}$	$\bar{z}\ x\ \bar{y}$		$IC_{3xy\bar{z}}$	$z\ \bar{x}\ y$
	$C_{3xy\bar{z}}^{-1}$	$y\ \bar{z}\ \bar{x}$		$IC_{3xy\bar{z}}^{-1}$	$\bar{y}\ z\ x$

N.B. I sottogruppi non considerati negli altri sistemi sono: O = rotazioni di O_h, $T = (E, 3C_4^2, 8C_3)$, $T_h = T \otimes C_i$, $T_d = (E, 3C_4^2, 8C_3, 6IC_4, 6IC_2)$.

1.8 Esempi di strutture cristalline

1.8.1 Struttura cubica a corpo centrato (C.I.)

Gli atomi sono ai vertici del reticolo che ha come cella elementare:

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{2}(\bar{1}, 1, 1), \quad \vec{\tau}_2 = \frac{a}{2}(1, \bar{1}, 1), \quad \vec{\tau}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, \bar{1}).$$

Il reticolo è schematizzato nella figura 1.16. Nella tabella 1.6 indichiamo tipici elementi che cristallizzano in tale struttura (metalli semplici) e il loro parametro reticolare.

1.8.2 Struttura cubica a facce centrate (C.F.)

Gli atomi sono ai vertici del reticolo che ha come cella elementare

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{2}(1,1,0), \quad \vec{\tau}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1), \quad \vec{\tau}_3 = \frac{a}{2}(0,1,1),$$

ed è stata anch'essa schematizzata nella figura 1.16. Nella tabella 1.7 indichiamo tipici elementi che cristallizzano in tale struttura e il loro parametro reticolare.

Tabella 1.6
Principali elementi che cristallizzano nella struttura cubica a corpo centrato (C.I.).

Elemento	Nome	a (in Å)
Li	Litio	3.509
		3.49 (78K)
Na	Sodio	4.291
		4.22 (5K)
K	Potassio	5.25 (78K)
Rb	Rubidio	5.60 (78K)
Cs	Cesio	6.07 (78K)
Cr	Cromo	2.88
Fe (α)	Ferro	2.867
Nb	Niobio	3.300
Mo	Molibdeno	3.147
V	Vanadio	3.024
W	Tungsteno	3.165
Zr (β)	Zirconio	3.62 (870°C)

Nota: Quando la temperatura non è indicata, ci si riferisce a temperatura ambiente.

Tabella 1.7
Principali elementi che cristallizzano nel sistema cubico a facce centrate (C.F.).

Elemento	Nome	a (in Å)
Ne	Neon	4.439 (4.2K)
Ar	Argon	5.256 (4.2K)
Kr	Kripton	5.721 (58K)
Xe	Xenon	6.197 (58K)
Al	Alluminio	4.050
Cu	Rame	3.615
Ag	Argento	4.086
Au	Oro	4.078
Co	Cobalto	3.548
Fe (γ)	Ferro	3.64 (900°C)
Ni	Nickel	3.524
Pd	Palladio	3.89
Pt	Platino	3.923

Nota: Quando la temperatura non è indicata, ci si riferisce a temperatura ambiente.

1.8.3 Struttura del salgemma (NaCl)

I cationi e gli anioni si trovano nei punti reticolari di due reticoli cubici a facce centrate, spostati l'uno rispetto all'altro del vettore $\frac{a}{2}(1,0,0)$. Questo fa sì che ogni atomo sia circondato da sei atomi di tipo opposto in posizione simmetrica nello spazio. La situazione è schematizzata nella figura 1.17. Si può osservare che le posizioni degli ioni di un segno possono essere individuate da $\frac{a}{2}(\ell_1,\ell_2,\ell_3)$ con $\ell_1+\ell_2+\ell_3 =$ numero pari, mentre le posizioni degli ioni dell'altro segno sono date dalla stessa espressione con $\ell_1+\ell_2+\ell_3 =$ numero dispari.

Il gruppo spaziale è O_h, il medesimo del reticolo cubico a facce centrate, perché tutte le operazioni di simmetria che lasciano invariato il reticolo di un tipo di ioni lasciano invariato anche l'altro. Nella tabella 1.8 sono elencati i composti principali che cristallizzano nella struttura NaCl e il loro parametro reticolare.

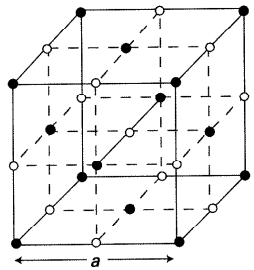


Figura 1.17
Struttura cristallina del NaCl. Il reticolo di traslazione è Cubico F.

Tabella 1.8
Principali cristalli con la struttura NaCl.

Cristallo	a (in Å)	Cristallo	a (in Å)
LiH	4.085	NaH	4.88
LiF	4.027	NaF	4.620
LiCl	5.120	NaCl	5.63
LiBr	5.501	NaBr	5.973
LiI	6.000	NaI	6.473
KH	5.70	RbH	6.037
KF	5.347	RbF	5.64
KCl	6.293	RbCl	6.58
KBr	6.60	RbBr	6.85
KI	7.065	RbI	7.342
AgF	4.92	MnO	4.445
AgCl	5.547	FeO	4.31
AgBr	5.775	NiO	4.168
MgO	4.211	TiO	4.177
CaO	4.81	MnS	5.224
CdO	4.695	MnSe	5.448

1.8.4 Struttura del cloruro di cesio (CsCl)

I cationi e gli anioni sono ai punti reticolari di un cubico primitivo, ma uno dei due reticoli è spostato rispetto all'altro del vettore $\frac{a}{2}(1,1,1)$, cioè gli atomi di un reticolo sono al centro dei cubi dell'altro. La situazione è schematizzata nella figura 1.18. Il gruppo spaziale è ancora il gruppo O_h.

Ogni atomo di un tipo ha, come primi vicini, otto atomi di tipo opposto. Le posizioni degli ioni sono indicate da $\frac{a}{2}(\ell_1,\ell_2,\ell_3)$; se i numeri interi ℓ_1, ℓ_2 e ℓ_3 sono pari gli ioni sono di un tipo, se ℓ_1, ℓ_2 e ℓ_3 sono dispari gli ioni sono di tipo opposto. Nella tabella 1.9 sono elencati i composti principali che cristallizzano nella struttura del cloruro di cesio.

Tabella 1.9
Principali composti che cristallizzano nella struttura del cloruro di cesio.

Cristallo	a (in Å)	Cristallo	a (in Å)	Cristallo	a (in Å)
CsCl	4.123	RbCl	3.74 (190°C)	TlCl	3.834
CsBr	4.286	ThTe	3.827	TlBr	3.97
CsI	4.567			TlI	4.198

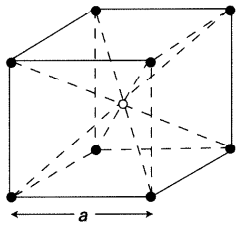


Figura 1.18
Struttura cristallina del CsCl.

1.8.5 Struttura della zincoblenda (ZnS)

Entrambi i tipi di atomi, indicati convenzionalmente con A e B, formano reticoli cubici F, spostati l'uno rispetto all'altro di $\frac{a}{4}(1,1,1)$. Come si può osservare dalla figura 1.19, ogni atomo è al centro di un tetraedro regolare di atomi di tipo opposto.

La simmetria spaziale è in questo caso inferiore a quella del cubo, perché si può subito vedere che alcune operazioni di simmetria del cubo, e precisamente

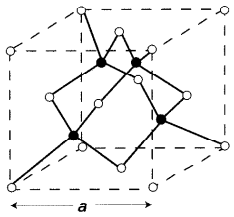


Figura 1.19
Reticolo della zincoblenda, con indicazione del legame tetraedrico.

l'inversione I, le C_4, le C_2 e le IC_3, non sono accettabili; esse lasciano inalterato un sottoreticolo, ma non l'altro, che viene spostato nei posti vuoti. Il gruppo spaziale è pertanto quello del tetraedro regolare T_d precedentemente descritto, formato dalle operazioni E, $3C_4^2$, $8C_3$, $6IC_4$, $6IC_2$, le cui trasformazioni di coordinate sono state riportate nella tabella 1.5.

Nella tabella 1.10 sono elencate le principali sostanze che cristallizzano nella struttura della zincoblenda.

Tabella 1.10
Cristalli con la struttura zincoblenda.

Cristallo	a (in Å)	Cristallo	a (in Å)
BN	3.615	AlP	5.451
BP	4.538	AlAs	5.62
BAs	4.777	AlSb	6.1347
GaP	5.4505	InP	5.8687
GaAs	5.6537	InAs	6.036
GaSb	6.118	InSb	6.4782
CdS	5.818	HgS	5.8517
CdTe	6.480	HgTe	6.429
CuF	4.255	ZnS	5.4093
CuCl	5.4057	ZnSe	5.6676
CuBr	5.6905	ZnTe	6.089
CuI	6.0427		

1.8.6 Struttura della fluorite (CaF_2)

I cationi Ca^{2+} sono nei punti reticolari di un cubico a facce centrate, mentre gli anioni, in numero doppio, formano due reticoli cubici a facce centrate, l'uno spostato rispetto al precedente di $\frac{a}{4}(1,1,1)$ lungo la diagonale e l'altro di $-\frac{a}{4}(1,1,1)$. La cella elementare ha quindi tre atomi, come mostrato nella figura 1.20. La simmetria è determinata dal fatto che ogni catione è al centro di un cubo di anioni.

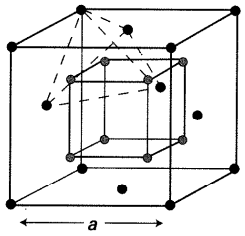


Figura 1.20
Struttura della fluorite; nel testo si è preso come origine degli assi lo ione Ca in basso a sinistra.

Il reticolo della fluorite può essere pensato come derivante da quello della zincoblenda in cui gli atomi di calcio occupano i punti di un reticolo cubico a facce centrate, mentre quelli di fluoro in numero doppio rispetto ai precedenti riempiono gli otto punti reticolari le cui coordinate sono date da tutte le combinazioni a tre a tre (con ripetizione) dei valori $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$. Ogni atomo di fluoro è al centro di un tetraedro di atomi di calcio, mentre ogni atomo di calcio è al centro di un cubo di atomi di fluoro. Prendendo l'origine delle coordinate sull'atomo di calcio si vede che il gruppo spaziale è O_h anche in questo caso, con le operazioni di simmetria della tabella 1.5.

1.8.7 Struttura del diamante

La struttura del diamante è identica a quella della zincoblenda precedentemente descritta solo che i due sottoreticoli A e B sono uguali, come mostrato nella figura 1.21.

Il gruppo spaziale di operazioni di simmetria è costituito dalle 24 operazioni T_d precedentemente descritte e dalle rimanenti operazioni di simmetria del cubo accompagnate però dalla traslazione frazionaria $\vec{d} = \frac{a}{4}(1,1,1)$. Il gruppo spaziale è pertanto il prodotto del gruppo T_d per il gruppo formato dalle due operazioni $\{E\}$ e $\{I|\vec{d}\}$.

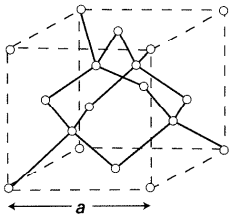


Figura 1.21
Configurazione atomica del reticolo del diamante.

Tabella 1.11
Elementi che cristallizzano nella struttura del diamante.

Simbolo	Nome	a (in Å)
C	Carbonio (diamante)	3.567
Si	Silicio	5.431
Ge	Germanio	5.657
Sn (α)	Stagno (grigio)	6.491

Nella tabella 1.11 sono elencati gli elementi che cristallizzano nella struttura del diamante.

1.8.8 Struttura esagonale compatta

La simmetria traslazionale è esagonale, ma a metà distanza tra due piani successivi è inserito un altro piano di esagoni, con gli atomi disposti al centro di alterni triangoli equilateri del piano sottostante. In questo modo si alternano due reticoli esagonali con successione A B A B ..., come mostrato nella figura 1.22. Il secondo reticolo esagonale è spostato rispetto al primo di $\vec{d} = \vec{\tau}_1/3 + \vec{\tau}_2/3 + \vec{\tau}_3/2$.

Da considerazioni di geometria elementare si vede che se il rapporto tra le distanze della cella elementare è $\frac{c}{a} = \sqrt{8/3} = 1.633$ ogni atomo ha 12 atomi primi vicini, 6 sul piano esagonale e tre su ogni piano adiacente. Il gruppo spaziale è D_{6h}.

Nella tabella 1.12 sono indicati gli elementi che cristallizzano nella struttura esagonale compatta.

Tabella 1.12
Principali elementi che cristallizzano nel sistema esagonale compatto.

Elemento	Nome	a (in Å)	c (in Å)
He	Elio	3.57	5.83 (2K, 26Atm)
Be	Berillio	2.287	3.583
Mg	Magnesio	3.209	5.210
Ca (β)	Calcio	3.98	6.52 (450°C)
Sr (β)	Stronzio	4.32	7.06 (248°C)
Na	Sodio	3.767	6.154 (5K)
Ni	Nickel	2.65	4.33
Ti	Titanio	2.95	4.69
Y	Yttrio	3.647	5.731
Zn	Zinco	2.665	4.947

Nota: Quando la temperatura non è indicata, ci si riferisce a temperatura ambiente.

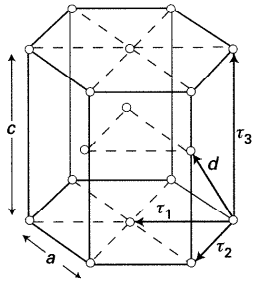


Figura 1.22
Configurazione della struttura esagonale compatta.

1.8.9 Struttura della wurzite (CdS)

La simmetria di traslazione è esagonale, ma i reticoli esagonali sono spostati l'uno rispetto all'altro, in modo che, fissato un atomo, i primi vicini sono ai vertici del tetraedro come nella zincoblenda, mentre i secondi vicini sono responsabili della struttura esagonale. La disposizione degli atomi è indicata nella figura 1.23.

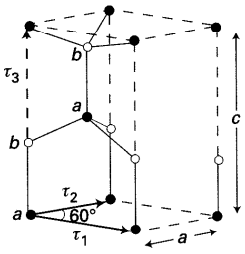


Figura 1.23
Struttura della wurzite.

La cella elementare contiene quattro atomi, due di tipo A, all'origine e a $\vec{d}_3 = \vec{\tau}_1/3 + \vec{\tau}_2/3 + \vec{\tau}_3/2$ e due di tipo B, uno nel punto $\vec{d}_2 = 3\vec{\tau}_3/8$ e l'altro in $\vec{d}_4 = \vec{\tau}_1/3 + \vec{\tau}_2/3 + 7\vec{\tau}_3/8$. Il gruppo spaziale è C_{6v}.

1.8.10 Struttura della grafite

I piani esagonali non contengono atomi al centro degli esagoni, per cui in ogni piano si hanno due sottoreticoli di traslazione, spostati di un vettore uguale al lato dell'esagono. A metà distanza tra due piani che si sovrappongono si ha un piano di esagoni, ruotato però di 60° rispetto ai piani adiacenti, in modo che, in

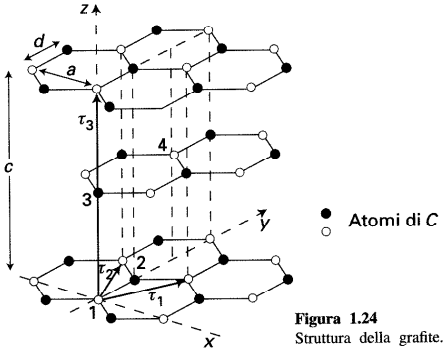


Figura 1.24
Struttura della grafite.

corrispondenza ad ogni centro dell'esagono nel piano intermedio si abbia un atomo nei piani adiacenti. La disposizione degli atomi è rappresentata nella figura 1.24. Anche in questo caso si hanno quattro atomi per cella elementare.

Le operazioni di simmetria sono le 24 operazioni del gruppo $D_{6h} = D_6 \cdot I$.

Poiché il rapporto c/a è molto grande, la grafite presenta un'anisotropia molto più spiccata che non la wurzite.

1.8.11 Struttura del GaSe

Questo è un altro esempio di struttura fortemente uniassiale, ma anziché piani che si ripetono se spostati nella direzione dell'asse z della lunghezza c, si hanno strati costituiti da piani di triangoli equilateri di atomi diversi disposti come indicato nella figura 1.25.

Gli strati formati da quattro piani di atomi del tipo indicato nella figura 1.25 sono disposti nello spazio in modo ripetitivo, dopo uno o più strati diversamente ruotati.

Il reticolo di traslazione è quello esagonale.

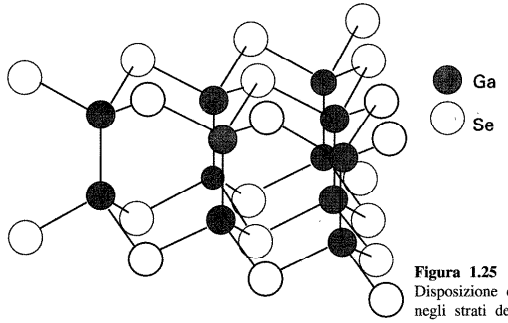


Figura 1.25
Disposizione degli atomi Ga e Se negli strati del GaSe.

La simmetria del semplice strato a traslazione bidimensionale con quattro atomi per cella è la D_{3h}.

La simmetria del reticolo in tre dimensioni dipende da come gli strati si succedono lungo l'asse z; ogni tipo di successione dà luogo a un diverso politipo. Il politipo più comune, a sequenza A B A B ... con 8 atomi per cella, ha la simmetria D_{3d}.

1.9 Il reticolo reciproco

1.9.1 Definizioni

Associato ad ogni reticolo di traslazione si può definire un reticolo nello spazio reciproco i cui vettori di traslazione $\vec{h}_n$ sono combinazioni lineari con coefficienti

interi di tre vettori della cella elementare, $\vec{h}_1$, $\vec{h}_2$, $\vec{h}_3$. Si ha in generale:

$$\vec{h}_n = n_1\vec{h}_1 + n_2\vec{h}_2 + n_3\vec{h}_3 \tag{1.9}$$

dove n_1, n_2, n_3 indicano tre numeri interi. La cella elementare del reticolo reciproco è definita dalle condizioni:

$$\vec{h}_i \cdot \vec{\tau}_j = 2\pi\delta_{ij}, \tag{1.10}$$

dove $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$. In tal caso si vede subito che tutti i vettori del reticolo reciproco $\vec{h}_n$ devono soddisfare la condizione:

$$e^{i\vec{h}_n \cdot \vec{\tau}_m} = 1, \tag{1.11}$$

dove $\vec{\tau}_m$ sono i possibili vettori del reticolo diretto corrispondente.

Si può subito osservare che le soluzioni delle equazioni (1.10) possono essere scritte esplicitamente:

$$\begin{aligned} \vec{h}_1 &= 2\pi \frac{\vec{\tau}_2 \wedge \vec{\tau}_3}{\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2 \wedge \vec{\tau}_3} \\ \vec{h}_2 &= 2\pi \frac{\vec{\tau}_3 \wedge \vec{\tau}_1}{\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2 \wedge \vec{\tau}_3} \\ \vec{h}_3 &= 2\pi \frac{\vec{\tau}_1 \wedge \vec{\tau}_2}{\vec{\tau}_1 \cdot \vec{\tau}_2 \wedge \vec{\tau}_3} \cdot \end{aligned} \tag{1.12}$$

Pertanto, ad ognuno dei 14 reticoli di Bravais si può associare un reticolo reciproco che deve essere anch'esso un reticolo di Bravais. Il volume della cella elementare di un reticolo reciproco è $\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ dove Ω è il volume della cella elementare del reticolo diretto.

Si può osservare che il reticolo reciproco di un reticolo cubico P è ancora un reticolo cubico P. Infatti, presi $\vec{\tau}_1 = a(1,0,0)$, $\vec{\tau}_2 = a(0,1,0)$, $\vec{\tau}_3 = a(0,0,1)$, applicando la (1.12) si ottiene:

$$\vec{h}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0), \quad \vec{h}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,0), \quad \vec{h}_3 = \frac{2\pi}{a}(0,0,1).$$

Il reticolo reciproco di un cubico I è invece un reticolo cubico F, e viceversa. Infatti, presi

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{2}(\bar{1},1,1), \quad \vec{\tau}_2 = \frac{a}{2}(1,\bar{1},1), \quad \vec{\tau}_3 = \frac{a}{2}(1,1,\bar{1})$$

applicando la (1.12) si ottiene:

$$\vec{h}_1 = \frac{2\pi}{a}(0,1,1), \quad \vec{h}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,0,1), \quad \vec{h}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,0).$$

1.9.2 Reticolo reciproco e piani cristallini

Si può osservare che ogni vettore del reticolo reciproco è perpendicolare ad un piano del reticolo diretto corrispondente. Pertanto si può scegliere tale vettore per definire una famiglia di piani paralleli. Questa definizione coincide con quella data al paragrafo 1.2. In particolare, detti ℓ, m e n i tre interi della (1.9) che definiscono il vettore del reticolo reciproco, il piano cristallino normale a tale vettore che interseca gli assi staccando i segmenti $p\tau_1$, $q\tau_2$ e $r\tau_3$ soddisferà alle condizioni:

$$\vec{h} \cdot (p\vec{\tau}_1 - q\vec{\tau}_2) = \vec{h} \cdot (p\vec{\tau}_1 - q\vec{\tau}_3) = \vec{h} \cdot (q\vec{\tau}_2 - r\vec{\tau}_3) = 0, \tag{1.13}$$

che per la (1.9) diventano:

$$\ell p - mq = \ell p - nr = mq - nr = 0 \tag{1.14}$$

Tali condizioni sono soddisfatte solo se:

$$\ell = \frac{1}{p}, \quad m = \frac{1}{q}, \quad n = \frac{1}{r}, \tag{1.15}$$

il che prova che i numeri che definiscono il vettore del reticolo reciproco coincidono con gli indici di Miller del piano e verranno chiamati indici anch'essi.

Si può osservare che la distanza minima tra i piani come sopra definiti è data da:

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{h}|} \tag{1.14}$$

dove $\vec{h}$ è il vettore del reticolo reciproco i cui indici non hanno sottomultipli interi (per ogni $\vec{h}$ infatti esistono infiniti vettori $n\vec{h}$ che definiscono la stessa famiglia di piani). Infatti, se consideriamo due piani a distanza minima, l'uno passante per l'origine e l'altro definito dagli indici ℓ, m, n, si avrà che la distanza tra l'origine e il piano sarà data dalla proiezione su $\vec{h}$ di un vettore qualsiasi che congiunge l'origine con il piano. Possiamo scegliere tale vettore lungo l'asse τ_1 e ottenere:

$$d = \frac{\vec{h}}{|\vec{h}|} \cdot p\vec{\tau}_1 = \frac{(\ell\vec{h}_1 + m\vec{h}_2 + n\vec{h}_3) \cdot p\vec{\tau}_1}{|\vec{h}|} = \frac{2\pi}{|\vec{h}|}, \tag{1.17}$$

dove l'ultima uguaglianza segue dalle definizioni dei vettori elementari (1.12) e dalla (1.15). Le proprietà precedenti indicano che è conveniente usare il reticolo reciproco tutte le volte che si considerano piani cristallini.

1.9.3 Zone di Brillouin

È spesso utile suddividere lo spazio reciproco in zone di Brillouin, caratterizzate dal fatto che, definita una zona di volume uguale al volume della cella elementare del reticolo reciproco, tutte le altre sono ottenibili mediante traslazione di vettori del reticolo reciproco.

La prima zona di Brillouin si ottiene bisecando con piani perpendicolari i vettori del reticolo reciproco e considerando lo spazio minimo racchiuso da tali piani. Essa è l'analogo della cella elementare del reticolo diretto.

La seconda zona si ottiene considerando lo spazio delimitato dalla superficie della prima zona e dai piani che bisecano vettori del reticolo reciproco di lunghezza maggiore. Le successive zone si ottengono in modo analogo.

È evidente che, scelto un punto qualsiasi dello spazio reciproco, esso è riconducibile alla prima zona di Brillouin con l'aggiunta di un opportuno vettore del reticolo reciproco.

A titolo di esempio, mostriamo nella figura 1.26 le prime zone di Brillouin di un reticolo cubico F dello spazio reale (cubico I nello spazio reciproco come mostrato precedentemente).

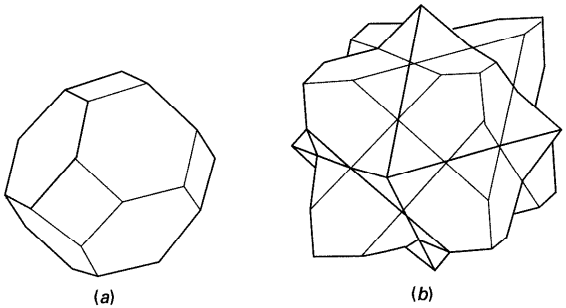


Figura 1.26
Zone di Brillouin di un reticolo cubico F. La prima zona è un poliedro ottenuto bisecando i vettori del tipo ⟨100⟩ e ⟨111⟩.

1.10 Esercizi proposti

(1.1) ESERCIZIO *Determinare le operazioni di simmetria e la suddivisione in classi del gruppo olomorfico esagonale* D_{6h}.

(1.2) ESERCIZIO *Determinare le operazioni di simmetria e la suddivisione in classi del gruppo olomorfico tetragonale* D_{4h}.

(1.3) ESERCIZIO *Dimostrare che le operazioni di simmetria della struttura della fluorite* (CaF_2) *sono le stesse del gruppo* O_h *(tabella* 1.5*).*

(1.4) ESERCIZIO *Mostrare che il reticolo reciproco del reticolo esagonale piano è un reticolo esagonale piano e la sua prima zona di Brillouin è un esagono regolare.*

(1.5) ESERCIZIO *Mostrare che il reticolo reciproco del reticolo cubico centrato* (*CI*) *è cubico a facce centrate* (*CF*) *e definire la sua prima zona di Brillouin.*

(1.6) ESERCIZIO *Mostrare che applicando ad un cristallo cubico a corpo centrato (C.I.) una compressione uniassiale nella direzione [001], si ottiene un cristallo tetragonale I. Trovare operazioni di simmetria e classi del relativo gruppo* (D_{4h}) *e dimostrare che esso è un sottogruppo del gruppo* O_h.

1.11 Riferimenti bibliografici

Esiste un'enorme letteratura sulle strutture cristalline e le loro simmetrie. Ci limiteremo ad indicare pochi testi, alcuni di interesse storico, altri di uso corrente.

R.F. Haüy, *Traité de cristallographie* (Atlas, Paris, 1822).

Quintino Sella, *Primi elementi di cristallografia* (Paravia, Torino, 1877).

W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Leipzig, 1910).

M.J. Buerger, *Elementary Crystallography* (Wiley, New York, 1956).

G.F. Koester, *Space groups and their representation in Vol. 5 di Solid State Physics*, ed. F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, New York, 1957).

J.S. Lomont, *Applications of finite groups* (Academic Press, New York, 1959).

R.W.G. Wyckoff, *Crystal structures* (Interscience Publishers, New York, 1963).

R.S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the solid state* (Benjamin, New York, 1964).

C.J. Bradley and A. Cracknell, *The mathematical theory of symmetry in solids* (Clarendon Press, Oxford, 1972).

A. van Meersche, J. Fenau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurelle* (Vauder, Louvain, 1973).

M. Lax, *Symmetry principle in solid state and molecular physics* (Wiley, New York, 1974).

B.K. Vainshtein, *Modern crystallography I* (Springer, Berlin, 1981).

Capitolo 2

Diffrazione nei cristalli

2.1 Diffusione di onde

Quando in un cristallo si propagano onde la cui lunghezza è dello stesso ordine delle dimensioni della cella elementare, si presenta il fenomeno della diffrazione, caratterizzato da una distribuzione tipica dell'intensità diffusa, con massimi di intensità in direzioni prefissate. Lo studio di tale fenomeno consente di determinare la simmetria del cristallo, il valore dei parametri reticolari, e la struttura della cella elementare. Il primo esperimento che mostra la diffrazione di raggi X da un reticolo cristallino fu eseguito da M. von Laue e collaboratori nel 1912. L'anno successivo W.H. Bragg ricavò la famosa legge e con il figlio W.L. Bragg iniziò il programma di determinazione di tutte le strutture cristalline con la diffrattometria X. Dopo lo sviluppo della meccanica ondulatoria C.J. Davisson e L.H. Germer, nel 1927, verificarono la diffrazione degli elettroni nei cristalli, che consente la conoscenza delle strutture superficiali e dei film estremamente sottili (centinaia di Å o anche meno). La diffrazione fu anche ottenuta con fasci intensi di neutroni, a partire dagli esperimenti di C. Shull e collaboratori degli inizi degli anni '50.

Le onde che si propagano nel cristallo possono quindi essere di tipo molto diverso, associate alla radiazione elettromagnetica o alle particelle. Le più comuni sono:

a) onde elettromagnetiche (raggi X);

b) particelle cariche (per esempio elettroni);

c) particelle neutre (per esempio neutroni).

Nel primo caso la diffrazione dei raggi X è causata dagli elettroni del cristallo. Nel secondo caso è prodotta da nuclei ed elettroni che producono il potenziale in cui si muovono gli elettroni che vengono diffusi. Nel terzo caso la diffrazione è prodotta essenzialmente dai nuclei.

L'energia cinetica delle particelle deve essere tale che la lunghezza d'onda di De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}} \tag{2.1}$$

sia dell'ordine delle distanze interatomiche, o più piccola. Per gli elettroni per esempio, l'energia cinetica di 100 eV corrisponde a una lunghezza d'onda di:

$$\lambda \simeq \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}} \simeq 1\text{Å},$$

da cui si vede che basta accelerare gli elettroni con relativamente deboli differenze di potenziale per produrre onde utili alla diffrazione. Per i neutroni l'energia cinetica da considerare è quella media kT di particelle in equilibrio termico quali esse sono nel reattore. Per una temperatura T di 1000 K si ottiene:

$$\lambda \simeq \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{3}}} \simeq 1\text{Å},$$

che è anch'essa dell'ordine delle distanze reticolari.

In tutti i tipi di diffrazione l'origine fisica del fenomeno è la diffusione elastica da parte degli elettroni e dei nuclei che compongono il cristallo. In ogni fenomeno di diffusione da un punto $\vec{\rho}$, l'ampiezza dell'onda diffusa nel punto $\vec{r}$ è proporzionale all'ampiezza dell'onda incidente nel punto di diffusione (onda piana perché la sorgente è lontana):

$$F_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}}, \tag{2.2}$$

e all'ampiezza dell'onda sferica uscente da quel punto:

$$A\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{2.3}$$

dove il vettore $\vec{k}$ ha la direzione della propagazione dell'onda e modulo $2\pi/\lambda$. Il fattore di proporzionalità A dipenderà dal fenomeno di diffusione caratterizzato dal potenziale di interazione, dall'angolo Φ fra la direzione di incidenza e quella di diffusione, cioè fra i vettori $\vec{k}$ e $\vec{r}$. Il fenomeno elementare della diffusione è schematizzato nella figura 2.1, dove si è scelta la fase dell'onda incidente in modo che sia nulla a un'origine fissa.

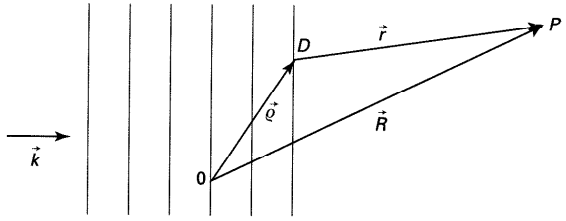


Figura 2.1
Diffusione di un'onda piana dal punto D (individuato da $\vec{\rho}$) al punto P (individuato da $\vec{R}$).

Nel caso dei raggi X i punti $\vec{\rho}$ indicano le posizioni di tutti gli elettroni del cristallo, che praticamente sono i soli centri di diffusione in quanto molto più leggeri dei nuclei. Ricordiamo infatti dall'elettrodinamica che la potenza totale irradiata da una carica in moto è $2e^2a^2/3c^3$, dove l'accelerazione a della carica messa in moto dal campo elettrico della radiazione è inversamente proporzionale alla massa. L'onda diffusa è rappresentata dal campo elettrico o dal campo magnetico, ha frequenza uguale a quella dell'onda incidente se si trascurano eventuali perdite di energia, e per ogni elettrone l'ampiezza di diffusione è data dalla formula di Thomson

$$A = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)\left(\frac{1+\cos^2\Phi}{2}\right)^{1/2}. \tag{2.4}$$

Per i neutroni il potenziale è diverso da zero solo sui nuclei, e perciò solo i nuclei diffondono neutroni. C'è tuttavia la possibilità di una debole diffusione dovuta all'interazione del momento magnetico del neutrone con lo spin dell'elettrone. Questo produce diffrazione in sostanze a spin ordinato (ferromagneti e antiferromagneti).

Per gli elettroni il potenziale diffondente è il potenziale elettrostatico del cristallo che include il contributo di elettroni e nuclei e possiede tutta la simmetria del cristallo. Nel caso degli elettroni e dei neutroni l'onda è rappresentata dalla funzione $\psi(\vec{r},t)$ di Schrödinger, tale che $|\psi|^2$ rappresenta la densità di probabilità di trovare la particella; l'intensità che viene misurata è perciò il numero di particelle per secondo.

Nel caso di un reticolo, la simmetria dei punti di diffusione produce effetti di diffrazione dovuti alla interferenza delle onde diffuse. Nella fig. 2.2 mostriamo lo schema di un reticolo con i punti diffusori equivalenti.

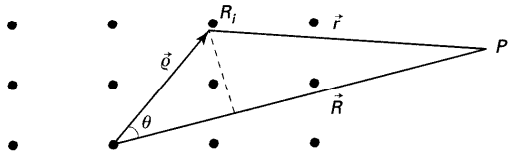


Figura 2.2
Diffusione da un punto R_i in reticolo ad un punto P definito dal vettore $\vec{r}$ rispetto a $\vec{\rho}$ e dal vettore $\vec{R}$ rispetto all'origine. La direzione $\vec{R}$ è la direzione della radiazione diffusa se il cristallo ha piccole dimensioni rispetto ad $\vec{R}$.

2.2 Diffrazione nei reticoli e legge di Laue

La diffusione di onde da parte di diversi centri in punti diversi dello spazio dà luogo ad un fenomeno di interferenza. In un sistema ordinato quale un reticolo cristallino questa interferenza fa sì che solo in opportune direzioni, dipendenti dalla

lunghezza d'onda e dalla periodicità del cristallo, si abbia interferenza costruttiva e quindi solo in opportune direzioni si osservino i raggi diffratti.

Per caratterizzare il fenomeno non occorre stabilire la natura delle onde né il meccanismo di diffusione. Basta usare la proprietà che le onde prodotte da una sorgente lontana sono descritte da un'onda piana (2.2) e che sono diffuse da ogni centro diffusore come onde sferiche (2.3).

Consideriamo la diffusione di onde da parte di un punto del cristallo $\vec{\rho}$ verso un punto esterno definito da $\vec{R}$ rispetto all'origine fissa. Sia il vettore $\vec{r} = \vec{R} - \vec{\rho}$ molto più grande del relativo vettore $\vec{\rho}$ che definisce i punti diffondenti all'interno del cristallo, condizione che è sempre possibile verificare con un cristallo finito. Allora, con semplificazioni evidenti da un esame della figura 2.2 ($r \simeq R - \rho\cos\theta$), si può subito osservare che l'ampiezza dell'onda diffusa è proporzionale a:

$$\frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}}e^{ikR}e^{-ik\rho\cos(\widehat{\vec{\rho}\vec{R}})}}{R}, \tag{2.5}$$

dove, sempre nell'approssimazione $\rho \ll r$, abbiamo sostituito r con R nel denominatore. Tenendo conto del fatto che il fattore e^{ikR}/R è indipendente dal punto di diffusione del cristallo e può essere considerato una costante, si ottiene infine che l'ampiezza diffusa dal punto $\vec{\rho}$ è proporzionale a:

$$e^{i\vec{\rho}\cdot\vec{k}}e^{-i\vec{\rho}\cdot\vec{k}'}, \tag{2.6}$$

dove $\vec{k}'$ indica un vettore d'onda di modulo uguale a k, ma orientato nella direzione di diffusione R. Ricordiamo che il vettore d'onda $\vec{k}'$ dell'onda diffusa e il vettore $\vec{k}$ dell'onda incidente devono avere moduli uguali perché consideriamo diffusione elastica. In conclusione, si può scrivere che l'onda di vettore d'onda $\vec{k}$, diffusa da un punto del cristallo in un'onda di vettore d'onda $\vec{k}'$, ha un'ampiezza proporzionale a:

$$e^{-i\vec{\rho}\cdot\Delta\vec{k}}, \tag{2.7}$$

con $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$.

Se i punti $\vec{\rho}$ sono punti appartenenti a un reticolo cristallino, come mostrato schematicamente nella figura 2.3, li si può ricondurre ai punti equivalenti $\vec{\rho}_0$ della

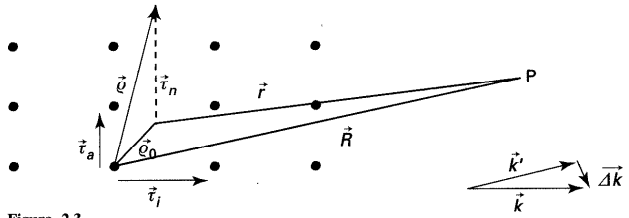


Figura 2.3
Diffusione da parte di un reticolo. È indicata la diffusione al punto P da parte del punto $\vec{\rho}$ del reticolo e del punto corrispondente $\vec{\rho}_0$ della cella elementare.

cella elementare usando le possibili traslazioni $\vec{\tau}_n$, definite in (1.1); si ha quindi:

$$\vec{\rho} = \vec{\rho}_0 + n_1\vec{\tau}_1 + n_2\vec{\tau}_2 + n_3\vec{\tau}_3. \tag{2.8}$$

Perciò ogni punto $\vec{\rho}_0$ della cella elementare produrrà il contributo $e^{-i\vec{\rho}_0\cdot\Delta\vec{k}}$, e questo va sommato a tutti i contributi analoghi in corrispondenza ad ogni traslazione. Tali contributi hanno la stessa intensità perché i punti sono fisicamente equivalenti. Il contributo totale corrispondente a ogni punto $\vec{\rho}_0$ è perciò proporzionale a:

$$e^{-i\vec{\rho}_0\cdot\Delta\vec{k}}\left[\sum_{n_1n_2n_3} e^{-i(n_1\vec{\tau}_1+n_2\vec{\tau}_2+n_3\vec{\tau}_3)\cdot\Delta\vec{k}}\right]. \tag{2.9}$$

La somma sulle traslazioni può essere effettuata, ed è intuitivo osservare che i termini della somma contribuiranno sensibilmente solo se tutti uguali a 1, cioè quando sia verificata la condizione:

$$e^{-i\vec{\tau}_n\cdot\Delta\vec{k}} = 1. \tag{2.10}$$

Ma la condizione precedente, in base alla definizione di reticolo reciproco, si può anche scrivere:

$$\Delta\vec{k} = \vec{h}, \tag{2.11}$$

dove $\vec{h}$ è un vettore qualsiasi del reticolo reciproco definito al paragrafo 1.8.

La condizione di massima intensità (2.10) o (2.11) costituisce la legge di Laue della diffrazione reticolare. Si può mostrare matematicamente che quando il numero dei punti reticolari è sufficientemente grande, solo nelle direzioni così specificate si ha diffusione di intensità apprezzabile. L'intensità diffusa è infatti proporzionale al modulo quadrato della somma reticolare contenuta nella (2.9), cioè:

$$I \propto \left|\sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{-in_1\vec{\tau}_1\cdot\Delta\vec{k}}\right|^2 \cdot \left|\sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{-in_2\vec{\tau}_2\cdot\Delta\vec{k}}\right|^2 \cdot \left|\sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{-in_3\vec{\tau}_3\cdot\Delta\vec{k}}\right|^2 \tag{2.12}$$

dove N_1, N_2 ed N_3 indicano il numero di celle nelle tre direzioni. L'intensità diffusa è quindi proporzionale al prodotto di tre fattori, ognuno dei quali è del tipo:

$$\left|\sum_{n=0}^{N-1} e^{-in\vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k}}\right|^2 = \left|\frac{1-e^{-iN\vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k}}}{1-e^{-i\vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k}}}\right|^2 = \frac{\sin^2\dfrac{N}{2}\vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k}}{\sin^2\dfrac{\vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k}}{2}}, \tag{2.13}$$

dove si è utilizzata la formula di somma dei termini di una serie geometrica e nel successivo passaggio si è moltiplicato il numeratore per il fattore di fase $e^{i\frac{N}{2}\vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k}}$ e il denominatore per il fattore $e^{i\frac{1}{2}\vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k}}$, cosa che non cambia il modulo.

Le funzioni del tipo (2.13) sono funzioni oscillanti di $\vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k}$, con il valore zero nei punti $\dfrac{2n\pi}{N}$ e i massimi a $(2n+1)\dfrac{\pi}{N}$ (con $n \geq 1$), caratterizzate da un picco centrale di valore N^2 e di semilarghezza $\dfrac{2\pi}{N}$. La posizione del picco centrale è attorno a uno zero convenzionale definito dalla condizione $\vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k} = n2\pi$, in quanto la funzione (2.13) è periodica con periodo 2π. L'andamento di tale funzione è rappresentato nella figura 2.4. Quando il numero di celle è abbastanza grande si ottiene un grande picco centrale molto stretto con un'area proporzionale a N. Si può allora concludere, tenendo conto del prodotto dei tre fattori del tipo

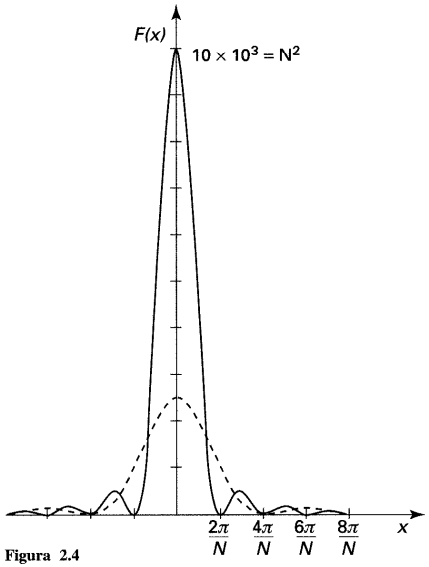


Figura 2.4

Rappresentazione grafica schematica della funzione $F(x) = \dfrac{\sin^2(x/2)N}{\sin^2(x/2)}$ dove $x = \vec{\tau}\cdot\Delta\vec{k}$, per $N = 100$ (linea intera). La linea tratteggiata rappresenta sulla stessa scala la funzione per $N = 50$.

Nota. La posizione corrispondente ad $x = 0$ è arbitraria in quanto la funzione è periodica in x, con periodicità 2π. Il massimo della funzione ha il valore N^2. La semilarghezza del picco centrale è $\dfrac{2\pi}{N}$. Il massimo di un picco secondario di ordine n è $F\left(\dfrac{\pi}{N}(2n+1)\right) = \dfrac{1}{\sin^2\dfrac{1}{2}\dfrac{\pi}{N}(2n+1)}$, il cui valore diminuisce all'aumentare di n. Nel limite di N molto grande, i picchi si addensano attorno al picco centrale con area totale proporzionale ad N e si ha $\dfrac{\sin^2 Nx/2}{\left(\dfrac{x}{2}\right)^2} \to 2\pi N\delta(x)$.

(2.13) che l'intensità diffusa è diversa da zero solo nell'intorno di quei punti nei quali la funzione (2.13) ha il valore massimo, nel qual caso l'ntensità diffusa è proporzionale al numero di celle del cristallo $N = N_1 N_2 N_3$. La condizione di massima intensità si può anche scrivere:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 \cdot \Delta \vec{k} &= 2\pi n \\ \vec{r}_2 \cdot \Delta \vec{k} &= 2\pi m \\ \vec{r}_3 \cdot \Delta \vec{k} &= 2\pi r, \end{aligned} \tag{2.14}$$

dove n, m e r sono numeri interi. Le equazioni (2.14) costituiscono le equazioni di Laue della diffrazione reticolare. Esse coincidono con la (2.11), perché la (2.14) non è altro che la definizione del reticolo reciproco. La conoscenza del reticolo reciproco consente di risalire al reticolo originale in base alle considerazioni del capitolo precedente (§ 1.8).

In pratica si costruiscono tutti i reticoli reciproci dei 14 reticoli traslazionali di Bravais e poi si verifica quale di tali reticoli viene ottenuto nella diffrazione attraverso l'esame dei valori di $\Delta \vec{k}$ che corrispondono ai punti osservati.

A titolo di esempio si mostra la prima figura di diffrazione ottenuta nel 1912 sulla zincoblenda (ZnS) (fig. 2.5).

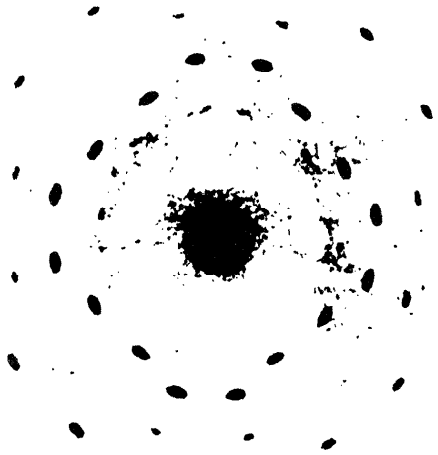


Figura 2.5
Figura di diffrazione ottenuta da un monocristallo di zincoblenda (uno degli undici diagrammi presentati nel 1912 da W. Frederich, P. Knipping e M. von Laue all'Accademia Bavarese delle Scienze).

2.3 Legge di Bragg

Dalle condizioni di diffrazione di Laue si può facilmente ottenere la legge di Bragg considerando la famiglia di piani reticolari paralleli associati ad ogni vettore del reticolo reciproco.

La riflessione delle onde sulla famiglia di piani definiti da un vettore del reticolo reciproco, in condizione di massima intensità, è illustrata nella fig. 2.6, dove si vede che l'angolo di Bragg θ è la metà dell'angolo di diffusione Φ. Si può subito osservare dalla (2.11) che deve essere soddisfatta la condizione:

$$2k \sin \theta = h. \tag{2.15}$$

Tale condizione può essere espressa in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente definita da $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, e della distanza minima fra i piani reticolari che abbiamo visto al paragrafo 1.9 essere $d = \frac{2\pi}{|\vec{h}|}$. Si ottiene con semplice sostituzione:

$$2d \sin \theta = \lambda. \tag{2.16}$$

Poiché nella (2.15) ogni vettore $\vec{h}$ può essere moltiplicato per ogni numero positivo intero a dare un altro vettore del reticolo reciproco con la stessa direzione del primo, la (2.16) deve essere estesa, in quanto espressa in relazione ad una famiglia di piani, alla seguente:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \tag{2.17}$$

che è la forma comune della legge di Bragg, nella quale n indica l'ordine della

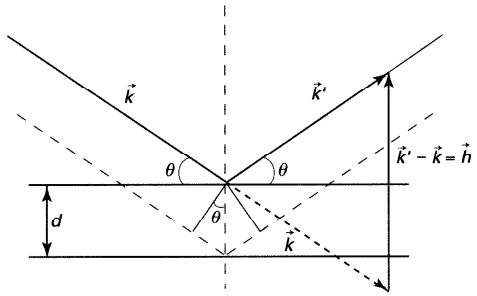


Figura 2.6
Condizione di riflessione di Bragg.

diffrazione e corrisponde a un multiplo di un reticolo reciproco. Si vede subito da questa relazione che la lunghezza d'onda λ deve essere confrontabile o più piccola della distanza tra i piani reticolari corrispondenti a un certo vettore del reticolo reciproco perché la diffrazione possa avere luogo.

La dimostrazione precedente stabilisce l'equivalenza tra la legge generale della diffrazione di Laue (2.11) e la legge di Bragg (2.17). Quest'ultima potrebbe essere ottenuta più semplicemente dalla differenza di cammino ottico tra onde riflesse da piani contigui. La differenza di cammino ottico è $2d \sin\theta$, e per interferenza costruttiva deve essere uguale ad un multiplo intero n di una lunghezza d'onda. La derivazione qui presentata ci permette però di associare l'ordine n ad un vettore del reticolo reciproco, multiplo secondo n del vettore di indici minimi. Poiché vedremo in seguito che all'aumentare del vettore del reticolo reciproco diminuisce l'intensità diffusa, questo ci permette di capire che gli indici elevati della legge di Bragg producono intensità molto più piccole. Perciò negli esperimenti tradizionali non solo la lunghezza d'onda della radiazione deve essere minore della distanza tra i piani, ma deve essere dello stesso ordine di grandezza, altrimenti sarebbero possibili solo ordini di diffrazione molto elevati la cui intensità risulta assai minore. Esperimenti recenti che utilizzano raggi γ della luce di sincrotrone richiedono grande intensità della radiazione incidente, ma consentono lo studio di ordini di diffrazione elevati.

2.4 Fattore di struttura

Finora abbiamo considerato soltanto l'effetto della simmetria traslazionale sulla diffrazione, ma anche la struttura della cella elementare influisce sull'intensità dell'onda diffratta. Infatti per ottenere l'ampiezza totale dell'onda diffusa occorre sommare il contributo (2.9) su tutti i punti $\vec{\rho}_0$ della cella elementare e considerare la densità delle particelle diffondenti nonché un fattore che dipende dal meccanismo microscopico di diffusione. Nel caso di un numero di celle elementari tanto grande da poter usare l'approssimazione:

$$\frac{\sin^2 \frac{Nx}{2}}{\sin^2 \frac{x}{2}} \simeq N 2\pi\delta(x), \tag{2.18}$$

dove la funzione $\delta(x)$ di Dirac si annulla per $x \neq 0$ ed è integrabile al valore 1, si ottiene, usando la (2.12) e la (2.13), l'espressione dell'intensità totale diffusa:

$$I = C(\theta) N (2\pi)^3 \delta(\Delta\vec{k} - \vec{h}) \left| \int_\Omega n(\vec{\rho}_0) e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \Delta\vec{k}} d\vec{\rho}_0 \right|^2, \tag{2.19}$$

dove N è il numero di celle del cristallo, $C(\theta)$ è un fattore che dipende dal meccanismo di diffusione e dall'angolo di diffusione 2θ, la funzione $\delta(\vec{S})$ si

annulla se il vettore $\vec{S}$ è diverso da zero, e $n(\rho_0)$ è la densità delle particelle diffondenti in ogni punto della cella elementare.

Se si hanno più atomi per cella ed ogni atomo contribuisce indipendentemente, il contributo della cella elementare si può separare nei contributi degli atomi che la compongono (situati nei punti $\vec{\rho}_j$) usando l'approssimazione

$$n(\rho_0) = \sum_j n_j(\vec{\rho}_0 - \vec{\rho}_j), \tag{2.20a}$$

che, sostituita nella 2.19 dà il seguente fattore di diffusione per l'ampiezza di diffusione della cella elementare

$$\zeta(\vec{h}) = \int_\Omega d\vec{\rho}_0 n(\rho_0) e^{\ i\vec{\rho}_0 \cdot \vec{h}} \simeq \sum_j f_j(\vec{h}) e^{-i\vec{\rho}_j \cdot \vec{h}} \tag{2.20b}$$

dove $f_j(\vec{h})$ è la trasformata di Fourier di $n_j(\vec{\rho}_0)$, e dà l'ampiezza di diffusione associata ad ogni atomo della cella (dipende solo dalla distribuzione elettronica nel caso dei raggi X e dalla natura del nucleo nel caso di diffrazione neutronica). Se si hanno atomi uguali in punti diversi della cella elementare i fattori $f_j(\vec{h})$ sono uguali per ogni $\vec{h}$ e l'ampiezza di diffusione è proporzionale al fattore geometrico di struttura

$$S = \sum_j e^{-i\vec{\rho}_j \cdot \vec{h}}. \tag{2.21}$$

È chiaro che in alcuni casi il fattore di struttura (2.21) può essere nullo per particolari valori di $\vec{h}$, e produrre perciò la sparizione di punti di diffrazione che esisterebbero nella simmetria traslazionale.

Nel caso del reticolo della zincoblenda per esempio, indicando con $f_A(\vec{h})$ e $f_B(\vec{h})$ le trasformate di Fourier delle densità dei due atomi, si ottiene che l'ampiezza di diffusione, indicando con h, k, ℓ le componenti di $\vec{h}$ lungo gli assi in unità di $\frac{2\pi}{a}$, è proporzionale a

$$\cos\frac{\pi}{4}(h+k+\ell)[f_A + f_B] + i \sin\frac{\pi}{4}(h+k+\ell)[f_A - f_B],$$

dove si è presa l'origine nel punto di mezzo tra i due atomi della cella elementare. Questo mostra che i termini per cui $h+k+\ell$ è multiplo dispari di 2 compaiono nella zincoblenda con intensità che cresce all'aumentare della differenza tra i numeri atomici dei due atomi e spariscono nel caso del diamante in cui gli atomi sono uguali.

2.5 Fattori (atomici) di diffusione

Il fattore di struttura descritto precedentemente fornisce informazioni utili sulla struttura degli atomi che costituiscono il cristallo e sul legame interatomico.

Nel caso di diffrazione di raggi X per esempio, dato che sono gli elettroni a diffondere la radiazione, la somma dei contributi della cella elementare si ridurrà a un integrale del fattore $e^{-i\vec{\rho}_0\cdot\vec{h}}$ su tutti i punti della cella, pesati con la densità di elettroni in ogni punto $n(\rho_0)$. Perciò il fattore moltiplicativo dell'ampiezza di diffusione è dato da

$$\zeta(\vec{h}) = \int_\Omega n(\vec{\rho}_0)e^{-i\vec{\rho}_0\cdot\vec{h}}d\vec{\rho}_0, \tag{2.22}$$

e solo quando è possibile rappresentare gli elettroni della cella elementare come sovrapposizione di densità elettroniche attorno ai nuclei vale la (2.20a), e perciò la (2.22) si può scrivere:

$$\zeta(\vec{h}) = \sum_j \int_\Omega n_j(\vec{\rho}_0 - \vec{\rho}_j)e^{-i\vec{\rho}_0\cdot\vec{h}}d\vec{\rho}_0 = \sum_j e^{-i\vec{\rho}_j\cdot\vec{h}}f_j(\vec{h}) \tag{2.23a}$$

con

$$f_j(\vec{h}) = \int_\Omega n_j(\vec{r})e^{-i\vec{r}\cdot\vec{h}}d\vec{r} \tag{2.23b}$$

come assunto nella formula (2.20b).

Da questa derivazione si può vedere che, nel caso di diffrazione di raggi X, le ampiezze di diffusione associate ad ogni atomo della cella, di cui alla formula (2.23b) altro non sono che le trasformate di Fourier della densità degli elettroni dell'atomo quando la densità di elettroni dell'atomo $n_j(r)$ tenda a zero entro la cella elementare e l'integrale (2.23b) coincida perciò con l'integrale esteso all'infinito.

Se le distribuzioni elettroniche attorno ai nuclei sono sferiche, si ottiene dalla (2.23b), esprimendo l'integrale in coordinate polari, ed integrando sull'angolo solido

$$\begin{aligned} f_j(\vec{h}) &= 2\pi \int_0^\infty \rho^2 d\rho\ n_j(\rho) \int_0^\pi d\theta \sin\theta\ e^{-i\rho h\cos\theta} \\ &= 4\pi \int_0^\infty d\rho\ n_j(\rho)\rho^2 \left(\frac{\sin \rho h}{\rho h}\right), \end{aligned} \tag{2.24}$$

formula che consente il calcolo dei fattori atomici delle densità di elettroni negli atomi. Se la densità elettronica fosse tutta concentrata nel nucleo $\rho = 0$ si avrebbe $\frac{\sin \rho h}{\rho h} \to 1$ per tutti i valori di h e di conseguenza $f_j(h) = Z$ (numero di elettroni). In realtà $f_j(h)$ diminuisce all'aumentare di h ed assume il valore Z per $h = 0$.

In pratica i valori di $f_j(|\vec{h}|)$ sono misurati dai dati sperimentali che dànno l'intensità delle macchie di diffrazione per ogni vettore del reticolo reciproco considerando varie ipotesi possibili per le posizioni degli atomi nella cella elementare ed usando le (2.23). Se si misurano le intensità di diffrazione corrispondenti ad un numero sufficiente di condizioni di Bragg con ordini di diffrazione elevati e si ottiene per interpolazione una curva di $f_j(\vec{k})$ del tipo riportato in fig. 2.7, è possibile in linea di principio ottenere la densità degli elettroni attorno al nucleo nell'atomo considerato eseguendo la trasformazione inversa di Fourier:

$$n_j(r) = \int d\vec{k} f_j(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \tag{2.25}$$

In molti casi, specialmente quando si ha un forte legame covalente, non è possibile ridurre la (2.22) alle (2.23), per la parte che deriva dagli elettroni di valenza, perché esiste un eccesso di carica fra gli atomi (carica di legame) che non è riducibile a sovrapposizione di densità di elettroni attorno ai nuclei; in tal

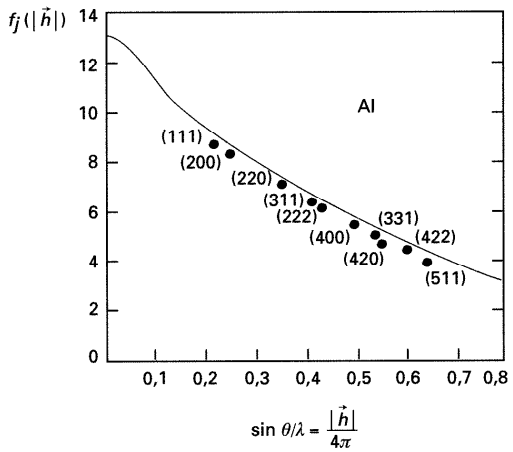


Figura 2.7
Fattori atomici di diffusione dell'alluminio (da B.W. Battermann, D.R. Chipman e J.J. De Marco, Phys. Rev. **122**, 68 (1961)).

caso la precedente analisi vale in prima approssimazione e occorre usare la (2.22) per maggiore accuratezza.

Le considerazioni sopra esposte mostrano che, anche se tutti i vettori del reticolo reciproco possono produrre una condizione di diffrazione, solo quelli per cui la (2.22) o le (2.23) hanno valore apprezzabile producono un'intensità osservabile. In particolare, per valori di h maggiori di un certo valore tutti i fattori atomici sono trascurabili. Si può inoltre osservare che più gli atomi sono leggeri e di conseguenza più la densità elettronica è piccola, meno intensa è la diffrazione a parità di vettore del reticolo reciproco. In particolare l'idrogeno, che ha perso il suo elettrone nel legame, diventa invisibile alla diffrazione dei raggi X.

Nel caso di diffrazione elettronica, sia gli elettroni che i nuclei del cristallo contribuiscono alla diffusione e il fattore di struttura è la trasformata di Fourier del potenziale della cella elementare del cristallo:

$$\zeta_e(\vec{h}) = \int_\Omega V(\vec{\rho}_0) e^{-i\vec{\rho}_0\cdot\vec{h}} d\vec{\rho}_0. \tag{2.26}$$

Anche in questo caso si potrebbe scomporre la (2.26) nella somma di fattori di forma atomici, analogamente al caso dei raggi X, e con limitazioni analoghe. I fattori di forma atomici sono in tal caso le trasformate di Fourier del potenziale atomico la cui somma dà il potenziale del cristallo.

Nel caso di diffrazione neutronica, occorre tenere presente che il potenziale nucleo-neutrone è di natura nucleare con forze a cortissimo raggio, e perciò potremo scrivere:

$$V(\vec{\rho}_0) = \sum_j C_j \delta(\vec{\rho}_0 - \vec{\rho}_j), \tag{2.27}$$

dove $\vec{\rho}_j$ indica le posizioni dei nuclei nella cella. In tal caso perciò il fattore di struttura (2.23) diventa:

$$\zeta_N(\vec{h}) = \sum_j C_j e^{-i\vec{\rho}_j\cdot\vec{h}}, \tag{2.28}$$

dove C_j dipende dalla natura del nucleo ed è diverso per diversi isotopi della stessa sostanza.

2.6 Effetto termico di vibrazione e fattore di Debye-Waller

Vedremo in un capitolo successivo come gli atomi vibrano e come le onde associate a tali vibrazioni si propagano nei cristalli. Ci preme ora osservare che l'effetto delle vibrazioni è di ridurre l'intensità diffratta dal cristallo di un fattore

esponenziale, detto fattore di Debye-Waller della forma:

$$e^{-\frac{kT|\vec{h}|^2}{3M\omega^2}}, \tag{2.29}$$

dove ω è la frequenza di vibrazione e M la massa totale dei nuclei nella cella.

Si può ottenere questo risultato osservando che le posizioni degli atomi nel reticolo, a causa della temperatura, non sono esattamente le posizioni reticolari ma differiscono da esse per uno spostamento $u_\rho(t)$, che è funzione oscillante del tempo. Aggiungendo tale spostamento ad ogni termine ρ nella (2.7) si ottiene che l'ampiezza di vibrazione viene moltiplicata per il fattore:

$$\left\langle e^{-i\vec{u}_\rho\cdot\Delta\vec{k}} \right\rangle, \tag{2.30}$$

dove la parentesi indica una media statistica in luogo della media temporale, assumendo l'ipotesi semplificatrice che tutti gli atomi oscillino indipendentemente in modo non correlato.

Si può dimostrare direttamente che se gli $\vec{u}$ rappresentano gli spostamenti di un insieme arbitrario di oscillatori armonici vale la seguente relazione

$$\left\langle e^{-i\vec{u}\cdot\Delta\vec{k}} \right\rangle \simeq e^{-\frac{1}{2}\langle(\vec{u}\cdot\Delta\vec{k})^2\rangle}. \tag{2.31}$$

La media sugli angoli produce un fattore $\frac{1}{3}$ come si può ricavare direttamente o dedurre dall'osservazione che solo una componente di $\vec{u}$ contribuisce su tre componenti egualmente probabili. Il fattore moltiplicativo sull'ampiezza diventa quindi:

$$e^{-\frac{1}{6}\langle u^2\rangle|\Delta\vec{k}|^2}. \tag{2.32}$$

L'ampiezza media di vibrazione è legata classicamente alla temperatura tramite il teorema di equipartizione dell'energia, che per oscillatori di frequenza ω_m è:

$$\frac{1}{2} M\omega_m^2\langle u^2\rangle = \frac{1}{2} kT, \tag{2.33}$$

dove si è fatta l'ipotesi semplificatrice che gli atomi oscillino con frequenza media ω_m. Sostituendo la (2.33) nella (2.32), e tenendo presente che l'intensità è proporzionale al quadrato dell'ampiezza di diffusione si ottiene la formula di Debye-Waller per il fattore di attenuazione termica:

$$I(|\Delta\vec{k}|) = I_0 e^{-\frac{kT}{3M\omega_m^2}|\Delta\vec{k}|^2}. \tag{2.34}$$

Tale espressione ci dice che nelle condizioni di massima diffusione per le quali

$\Delta \vec{k} = \vec{h}$, l'attenuazione è tanto più grande quanto maggiore è $\vec{h}$ e questa è un'altra ragione per cui gli ordini bassi di diffrazione sono i più intensi. Inoltre tale attenuazione cresce esponenzialmente con la temperatura.

L'intensità perduta per effetto termico appare come diffusione anelastica, in cui l'energia incidente e quella diffusa sono diverse; in tal caso si può avere diffusione con $\Delta \vec{k} \neq \vec{h}$ e tale diffusione appare come un fondo uniforme attorno ai massimi di diffrazione.

2.7 Condizioni sperimentali per la diffrazione

Consideriamo un monocristallo ed una qualsiasi direzione d'incidenza. Poiché i vettori del reticolo reciproco formano un sistema discreto, fissata arbitrariamente una direzione di incidenza e una lunghezza d'onda, cioè un vettore $\vec{k}$, non è detto che sia sempre possibile trovare vettori $\vec{k}'$, di modulo uguale a k, che soddisfino la condizione di diffrazione. Questo si può ben visualizzare con la costruzione di Ewald schematizzata nella fig. 2.8 per una sezione piana dello spazio reciproco. Fissata l'origine O in un punto del reticolo reciproco, si traccia il vettore $\vec{k}$ in modo che il suo vertice coincida con O; si costruisce poi la sfera di raggio $|k|$ con centro nell'origine del vettore. Solo se questa sfera contiene i vertici di vettori del reticolo reciproco con l'origine fissata si può avere diffrazione. In generale questo non è vero perché i vettori del reticolo reciproco sono un insieme discreto e non possono riempire lo spazio.

Per qualsiasi direzione di $\vec{k}$ è però sempre possibile verificare la condizione di Laue ruotando il centro della sfera di Ewald attorno ad O. È pure sempre pos-

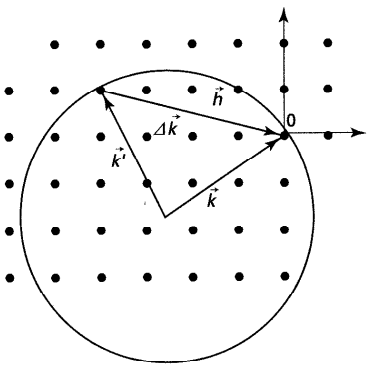


Figura 2.8
Condizione di Ewald per la diffrazione.

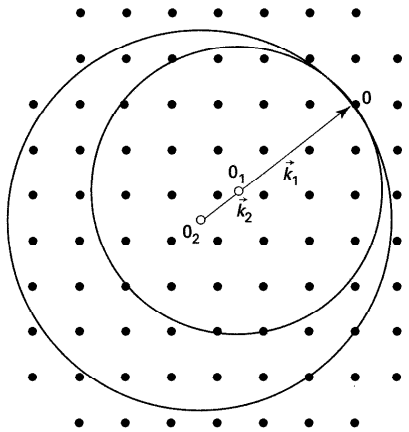


Figura 2.9
Costruzione di Ewald per illustrare il metodo di Laue.

sibile verificare la condizione di Laue per una data direzione, variando la lunghezza di onda della radiazione incidente, cioè il modulo di $\vec{k}$. Da queste considerazioni traggono l'origine i metodi sperimentali di diffrazione.

Il *metodo di Laue* consiste nel mantenere fissa la direzione di incidenza e l'orientazione del cristallo, e nel cercare tutte le condizioni di diffrazione che si possono ottenere variando la lunghezza d'onda. In tal modo è immediato calcolarsi i vettori del reticolo reciproco, e quindi le distanze reticolari, le celle elementari etc. La difficoltà è quella di avere radiazione X di intensità sufficiente a tutte le lunghezze d'onda.

La costruzione di Ewald riferita al metodo di Laue è riportata in fig. 2.9. Le due circonferenze tracciate di centri O_1 e O_2 e di raggio k_1 e k_2 rappresentano il minimo ed il massimo valore di k (e quindi di λ) presenti nel fascio di misura. La direzione di incidenza ed il cristallo sono fissi, ma, a causa della variazione continua di λ, tutti i punti del reticolo reciproco nella zona fra le due circonferenze dànno luogo a raggi diffratti.

Il metodo del cristallo rotante consiste nel tenere fissa la lunghezza d'onda della radiazione, ma nel variare la direzione di incidenza rispetto agli assi del cristallo, per esempio ruotando il cristallo. In tal modo si ottengono tutte le diffrazioni per le quali il modulo del vettore di reticolo reciproco è minore di $2|k|$. In fig. 2.10 è rappresentato schematicamente un dispositivo di misura di diffrazione a cristallo rotante.

Il metodo delle polveri o di Debye-Scherrer è ottenuto utilizzando polveri

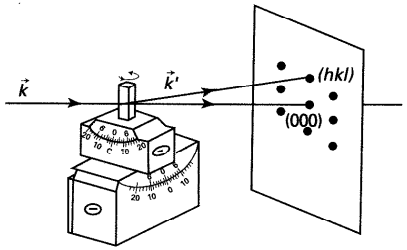


Figura 2.10
Dispositivo sperimentale del cristallo rotante.

contenenti microcristalli di tutte le possibili orientazioni. In tal modo si verifica la diffrazione con tutte le possibili orientazioni della direzione diffusa rispetto all'angolo di incidenza, purché tali da soddisfare la condizione di Bragg (2.17). Allora la diffrazione avverrà lungo le generatrici di coni di diversa apertura e sulla lastra fotografica si osserveranno archi di cerchio dovuti alle sezioni di questi coni (fig. 2.11). L'apertura del cono di diffrazione attorno al suo asse è uguale a 2θ

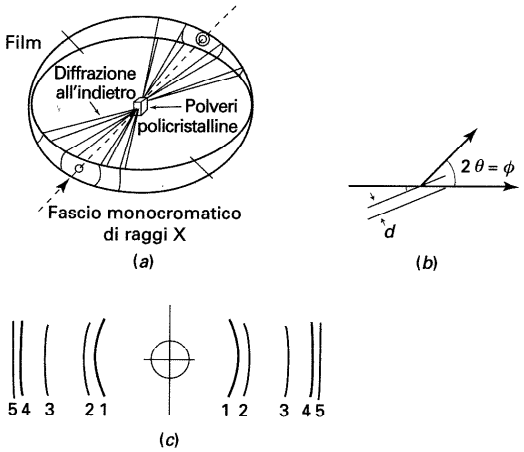


Figura 2.11
(*a*) Schema di apparato sperimentale per diffrazione di raggi X col metodo delle polveri. (*b*) apertura del cono dei raggi diffratti. (*c*) tracce degli anelli di diffrazione su una striscia sottile di pellicola fotografica.

poiché la direzione del raggio diffratto forma un angolo $2\theta = \phi$ con quella del raggio incidente. La condizione di Laue ci dice che

$$\Delta \vec{k} = \vec{h} = 2k \sin \theta. \tag{2.35}$$

Si osserverà perciò un cono di apertura 2θ per ogni valore del reticolo reciproco $\vec{h}$ e si potranno ricavare tutti i vettori di reticolo reciproco di modulo inferiore a $2k$.

2.8 Alcuni semplici esempi

Diffrazione da cristalli di zinco

Consideriamo il caso dello zinco, esagonale a struttura compatta descritta in fig. 2.12. Il reticolo diretto è esagonale con cella elementare:

$$\vec{\tau}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{\bar{1}}{2}, 0\right), \quad \vec{\tau}_2 = a(0,1,0), \quad \vec{\tau}_3 = c(0,0,1). \tag{2.36}$$

Il reticolo reciproco è pure esagonale con vettori base:

$$\vec{h}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}, 0, 0\right), \quad \vec{h}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1, 0\right), \quad \vec{h}_3 = \frac{2\pi}{c}(0,0,1). \tag{2.37}$$

Spesso si usano quattro indici per il vettore del reticolo reciproco (h, k, j, ℓ), tre per il piano basale h, k, j, dei quali j è ridondante perché $j = -h - k$ e viene usato solo per indicare la simmetria del piano basale (il terzo vettore a 120°), e il quarto indice ℓ per la direzione z.

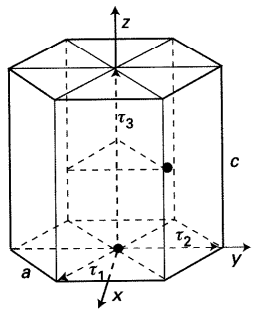


Figura 2.12
Struttura esagonale (la cella primitiva usata nell'esempio di questo paragrafo è equivalente, ma diversa da quella di fig. 1.22).

La distanza interplanare per la famiglia di piani perpendicolari ad un vettore del reticolo reciproco è, per la (1.18),

$$d_{hkj\ell} = \frac{a}{\sqrt{\frac{2}{3}(h^2+k^2+j^2)+\ell^2\left(\frac{a}{c}\right)^2}} \,. \tag{2.38}$$

Da questi dati è possibile ricavare immediatamente tutte le possibili condizioni di diffrazioni per tutti i possibili valori di h, k, j, ℓ. Solo l'intensità relativa dipenderà dalla struttura della cella elementare con i due atomi nei punti definiti da $(0,0,0)$ e $\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$ in termini di $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$ e $\vec{r}_3$.

Se si esamina una polvere di zinco (microcristalli con tutte le orientazioni possibili) si può osservare una serie di cerchi concentrici di varia luminosità, del tipo schematizzato nella fig. 2.13.

Si può osservare, misurando i raggi dei cerchi della figura 2.13, che essi corrispondono effettivamente alle condizioni di diffrazione relativi ai parametri reticolari $a = 2.665$ Å e $c = 4.947$ Å, a meno di un fattore che dipende dalla distanza del piano dal campione e dalla lunghezza d'onda della radiazione.

Infatti, si può notare che ad ognuno dei vettori del reticolo reciproco ivi indicati deve corrispondere una distanza data dalla (2.38), e perciò un angolo dato dalla legge di Bragg:

$$\sin \phi/2 = \frac{\lambda}{2d_{hkjl}} \,. \tag{2.39}$$

Considerando la lunghezza d'onda usata ($\lambda = 0.185$ Å) si ottengono tutti i valori dell'angolo di Bragg $\theta = \phi/2$. Supponendo che la lastra impressionata si trovi alla

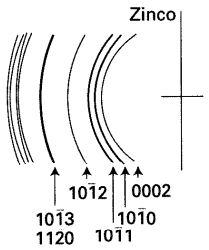


Figura 2.13
Anelli di diffrazione di elettroni di polvere di zinco con indicazione dei vettori del reticolo reciproco corrispondenti ad ogni anello (l'intensità maggiore corrisponde a cerchi a tratto più marcato). (Da L. Lafourcade e J.A. Saja, eds. Diffraction des Electrons (Soc. Française de Microscopie Electronique, Paris, 1975) pp. II-11).

distanza di 0.5 m dal campione, e che l'ingrandimento della figura riportata sia 1, si può calcolare il diametro dei cerchi della figura 2.13 e confrontarlo con il risultato misurato.

È anche possibile calcolare le intensità relative, tenendo conto che i due atomi di zinco nella cella elementare producono il fattore geometrico di struttura:

$$S_{hkj\ell} = 1 + e^{-2\pi i\left(\frac{h+2k}{3}+\frac{\ell}{2}\right)} = 1 + e^{-2\pi i\left(\frac{h-k}{3}+\frac{\ell}{2}\right)} \,. \tag{2.40}$$

Riportiamo pertanto in tabella 2.1 i valori calcolati dell'angolo di diffusione ϕ, delle distanze interplanari, del fattore di struttura, per ogni vettore del reticolo reciproco dello zinco.

Viene pure riportato il fattore di intensità $|S_{hkjl}|^2 d^2 p$, dove p è il numero di vettori del reticolo reciproco dello stesso modulo collegati l'uno all'altro da operazioni di simmetria, ossia il numero dei piani equivalenti.

Se anziché il metodo delle polveri si usa un monocristallo, allora, data una direzione di incidenza (azimut), si ottiene una disposizione particolare delle macchie di diffrazione, e ogni macchia corrisponde ad un particolare vettore del reticolo reciproco, proiettato nel piano perpendicolare alla direzione di incidenza. In prima approssimazione, quando il raggio della sfera di Ewald è molto grande,

Tabella 2.1
Valori delle distanze interplanari (d_{hkjl}), del fattore geometrico di struttura (S), del numero di piani equivalenti p, dell'intensità calcolata ($I_{\text{calc}} \propto \propto pS^2d^2$, normalizzata a 100) e di quella sperimentale (I_{exp}) per i vettori del reticolo reciproco dello zinco ($a = 2.665$ Å, $c = 4.947$ Å).
L'ultima colonna riporta il valore dell'angolo di diffrazione θ in corrispondenza a $\lambda = 0.185$ Å.

$hkjl$	d_{hkjl}(Å)	S	p	$I_{\text{calc}} \propto pS^2d^2$	I_{exp}	$\phi = 2\theta$
0001	4.95	0	2	0	0	0
0002	2.47	2	2	31	42	2.15°
10$\bar{1}$0	2.31	1	6	20	25	2.30°
10$\bar{1}$1	2.09	$\sqrt{3}$	12	100	100	2.54°
10$\bar{1}$2	1.68	1	12	21	13	3.15°
10$\bar{1}$3	1.34	$\sqrt{3}$	12	41	25	3.97°
11$\bar{2}$0	1.33	2	6	28		
11$\bar{2}$1	1.29	0	12	0	–	–
11$\bar{2}$2	1.18	2	12	42	12	4.49°
20$\bar{2}$0	1.15	1	6	5	2.6	4.61°
20$\bar{2}$1	1.12	$\sqrt{3}$	12	29	7.1	4.73°

Nota: I valori sperimentali di I_{exp} decrescono più rapidamente di quelli calcolati al crescere di $|\vec{h}|$ poiché non si è correttamente calcolata la dipendenza da $|\vec{h}|$ del fattore di proporzionalità fra I_{calc} e pS^2d^2 che contiene il fattore di forma atomico (vedi fig. 2.7).

si osservano i punti nodali del reticolo reciproco bidimensionale nel piano dello spazio reciproco perpendicolare alla direzione di incidenza.

Si può osservare che in generale la disposizione particolare delle macchie di diffrazione in funzione della direzione di incidenza è utilizzata per orientare i cristalli quando sia nota la loro struttura.

Diffrazione da cristalli di Fe e Al

Nel caso di ferro-α il reticolo è cubico a corpo centrato (C.I.), mentre nel caso dell'alluminio il reticolo è cubico a facce centrate (C.F.). La cella elementare contiene solo un atomo al vertice. Le rispettive celle elementari del reticolo reciproco sono perciò quelle ottenute nel § 1.8, e precisamente:

$$\text{C.I.} \quad \vec{h}_1 = \frac{2\pi}{a}(0,1,1), \quad \vec{h}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,0,1), \quad \vec{h}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,0)$$

$$\text{C.F.} \quad \vec{h}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,1,\bar{1}), \quad \vec{h}_2 = \frac{2\pi}{a}(\bar{1},1,1), \quad \vec{h}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,\bar{1},1).$$

Pertanto tutti i vettori del reticolo reciproco si possono esprimere nella forma $\frac{2\pi}{a}[h,k,\ell]$, rispetto alle tre direzioni perpendicolari del cubo, ma i possibili valori di h,k,ℓ non sono tutti i numeri interi, ma solo le combinazioni permesse dai particolari vettori della cella elementare reciproca nei due casi, cioè $h+k+\ell =$ pari per la struttura C.I. e h,k e ℓ con la stessa parità nella C.F. (vedi ad es. fig. 2.7).

Riportiamo nella figura 2.14 una schematizzazione degli anelli di diffrazione sperimentali per il caso del Fe e nella 2.15 per il caso dell'Al, dove il lettore

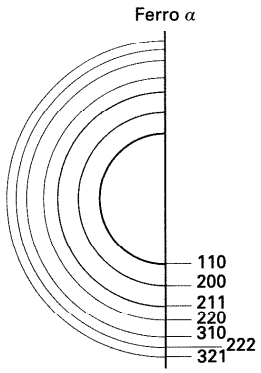


Figura 2.14
Anelli di diffrazione di elettroni su polveri di Fe (α). (Da L. Lafourcade e J.A. Saja, eds. Diffraction des Electrons (Soc. Française de Microscopie Electronique, Paris, 1975) pp. I-11).

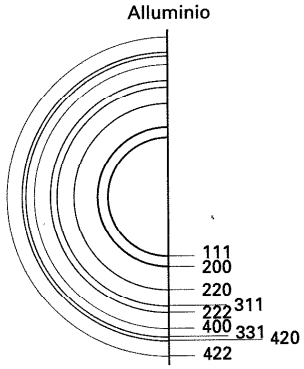


Figura 2.15
Anelli di diffrazione di elettroni su polveri di Al. (Da L. Lafourcade e J.A. Saja, eds. Diffraction des Electrons (Soc. Française de Microscopie Electronique, Paris, 1975) pp. I-11).

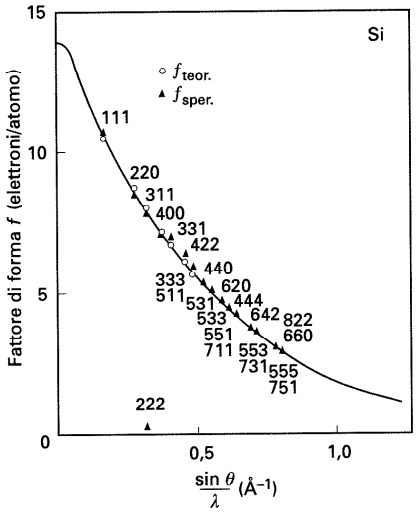


Figura 2.16
Fattori di struttura (sperimentali e teorici) del silicio in funzione dei vettori di reticolo reciproco. Si noti la presenza, anche se di bassa intensità, del fattore 222, dovuta al legame covalente. (Da S. Göttlicher and E. Wölfel, Z. Elektrochem. **63**, 891 (1959)).

potrà osservare l'assenza di certi anelli dovuta al fattore di struttura e verificare che i diametri degli anelli sono nei rapporti corrispondenti alle rispettive strutture.

Diffrazione da cristalli di Si

In questo caso il reticolo ha la simmetria del diamante, è cubico a facce centrate con due atomi uguali per cella elementare, spostati l'uno rispetto all'altro del vettore $\vec{d} = \frac{a}{4}(1,1,1)$. Il fattore geometrico di struttura è:

$$S_{h,k,\ell} = 1 + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+\ell)}. \tag{2.41}$$

Pertanto si ritrovano le condizioni di diffrazione descritte al § 2.4 con fattore di struttura uguale a zero quando la somma $h+k+\ell$ è un multiplo dispari di due. Gli anelli corrispondenti a $(2,0,0)$, $(2,2,2)$ e $(4,2,0)$ sono perciò mancanti. In realtà diffrazioni di piccola intensità si osservano per l'anello $(2,2,2)$, come si può vedere dalla figura 2.16, perché il legame covalente comporta un contributo additivo alla densità elettronica, orientato proprio nelle direzioni del legame tetraedrico.

Diffrazione da cristalli di NaCl e KCl

Anche in questo caso il reticolo di traslazione è cubico a facce centrate con due atomi per cella elementare (in realtà due ioni), ma i due atomi sono diversi e spostati l'uno rispetto all'altro di $d = \frac{a}{2}(1,0,0)$. Il fattore di struttura dipende dai due fattori atomici f_1 e f_2 nel seguente modo:

$$\zeta_{h,k,\ell} = f_1(h,k,\ell) + f_2(h,k,\ell)e^{-i\pi h}. \tag{2.42}$$

Come abbiamo visto sopra, per il reticolo C.F., le terne (h,k,ℓ) contengono solo numeri della stessa parità. Inoltre si osserva che se la parità è dispari i due fattori atomici si sottraggono e gli anelli corrispondenti diventano meno intensi. Gli anelli $(1,1,1)$, $(3,1,1)$, $(3,3,1)$ etc. sono pertanto di intensità ridotta rispetto agli altri, e si riducono ad intensità praticamente nulla quando gli elettroni dell'anione e del catione sono in numero uguale (caso del KCl con 18 elettroni per ione).

Mostriamo schematicamente per esempio le intensità dei picchi di diffrazione del NaCl nella figura 2.17.

Dai risultati sulle intensità dei picchi di diffrazione è possibile ricavare i fattori di struttura atomici, e quindi, dalle loro trasformate di Fourier, le densità elettroniche in funzione della distanza dai nuclei.

Nella figura 2.18 riportiamo la densità elettronica in funzione della distanza interionica in NaCl. Si può osservare che il modello ionico di tale cristallo è ben giustificato poiché un minimo è ben definito e separa le cariche dei due ioni.

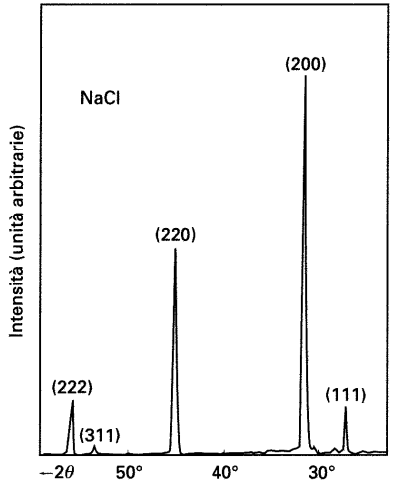


Figura 2.17
Intensità dei picchi di diffrazione X da polveri di NaCl in funzione dell'angolo di diffusione $\phi = 2\theta$. (Gentilmente fornita da F. Burragato).

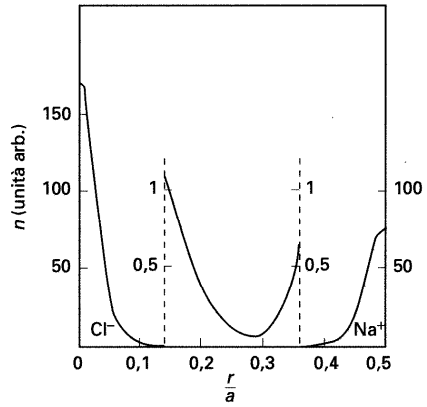


Figura 2.18
Densità di elettroni in NaCl in funzione della distanza dai nuclei nella direzione della congiungente i due ioni. (Da G. Schoknecht, Z. Naturforschg. **12a**, 983 (1957)).

2.9 Diffrazione di neutroni

Conviene aggiungere qualche breve cenno a quanto già detto all'inizio sulla diffrazione dei neutroni. La differenza essenziale rispetto alla diffrazione X sta nel fatto che, essendo l'unità diffusiva il nucleo anziché gli elettroni, l'ampiezza di diffusione dipende dal nucleo e non dalla densità elettronica. L'ampiezza di diffusione dei nuclei è praticamente la stessa per tutti i nuclei (tra C e Pb si ha una variazione del 50% contro un fattore 20 per la diffusione dei raggi X). Essa inoltre non presenta la dipendenza Thomson dall'angolo di diffusione ma è praticamente isotropa.

Una debole interazione con gli elettroni è comunque presente, dovuta all'interazione dei momenti magnetici dei neutroni e degli elettroni. Essa è particolarmente utile, come vedremo, per rivelare le strutture dei materiali ferromagnetici.

Il problema della posizione degli atomi di idrogeno nei composti cristallini inorganici ed organici, è affrontabile solo con la diffrazione neutronica, data la frequente assenza dell'elettrone legato al protone. Nel semplice caso del ghiaccio, per esempio, dove gli atomi di ossigeno sono ai centri ed ai vertici di tetraedri con distanze O-O di 2.76 Å, esistono varie possibilità per la posizione degli idrogeni: vicino ad uno degli atomi di ossigeno come nella molecola d'acqua oppure a metà strada fra gli ossigeni. Il modello di Pauling prevede che i protoni oscillino fra due posizioni equivalenti rispetto ai due ossigeni ed in media si trovino a metà distanza. Tale modello è confermato dagli esperimenti di diffrazione neutronica, il che ha introdotto un nuovo tipo di legame, il legame-idrogeno, oltre ai legami ionico, covalente e metallico.

2.10 Esercizi proposti

(2.1) ESERCIZIO *Calcolare il fattore di struttura della fluorite (CaF_2) [la struttura è descritta nel capitolo precedente, tre reticoli a facce centrate con atomo Ca^{++} nell'origine e F^- a $\frac{1}{4}(a,a,a)$ e $\frac{3}{4}(a,a,a)$]. Individuare i picchi di diffrazione più intensi e meno intensi. Se i monocristalli sono sfaldati secondo i piani* (111), *trovare i diagrammi che si ottengono con diversi angoli di incidenza su tale piano.*

(2.2) ESERCIZIO *Pensare al fatto che nelle esperienze di diffrazione descritte si misurano i moduli dei fattori di struttura $\zeta(\vec{h})$ mentre le fasi non sono in genere misurabili. Mostrare che in linea di principio sarebbe possibile ottenere anche le fasi mediante diffrazione di Bragg multiple su cristalli uguali diversamente orientati. In tal caso l'intensità finale dipende dalle fasi.*

(2.3) ESERCIZIO *Si consideri un reticolo del tipo NaCl e si rappresentino le densità elettroniche di ogni ione con l'espressione:*

$$n_\pm = C_\pm \exp(-\alpha_\pm \cdot r).$$

Spiegare come si determinano $C_\pm$ ed $\alpha_\pm$ dai valori relativi delle intensità degli anelli di diffrazione $I(|\vec{h}|)$, dove $\vec{h}$ è un vettore del reticolo reciproco.

(2.4) ESERCIZIO *Mostrare la forma della figura di diffrazione per radiazione X a incidenza perpendicolare su un cristallo monodimensionale, quale il poliacetilene.*

2.11 Bibliografia utile

L. Brillouin, *Wave propagation in periodic structures* (Dover, London, 1953).

M.M. Woolfson, *An introduction to X-ray crystallography* (Cambridge University Press, 1970).

B.E. Warren, *X-ray diffraction* (Addison-Wesley, New York, 1969).

G.B. Carpenter, *Principles of crystal structure determination* (Benjamin, New York, 1969).

G.E. Bacon, *Neutron diffraction* (Oxford, 1962).

L. Lafourcade e J.A. Saja, Editori, *Diffraction des électrons* (Société Française de Microscopie Electronique, Paris, 1975).

B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction* (Addison-Wesley, Reading, 1978).

R. Colella, *Raggi X, Diffrazione* in Enciclopedia delle Scienze Fisiche (Istituto dell'Enciclopedia Italiana, Roma, 1994) vol. 4 p. 737.

Capitolo 3

Proprietà generali dell'equazione di Schrödinger dei cristalli

3.1 Considerazioni preliminari

In questo breve capitolo desideriamo presentare concetti generali che sono a fondamento della moderna teoria quantistica dei solidi. Il lettore maggiormente interessato alle proprietà fisiche dei cristalli e alla loro spiegazione può saltare direttamente al capitolo 4.

Qui ci proponiamo soltanto di riportare succintamente lo studio dei moti elettronici e nucleari a partire dalle interazioni elettromagnetiche tra le particelle. Tali particelle sono nuclei ed elettroni; i nuclei sono considerati per i nostri scopi come indivisibili, dotati di massa M, carica $+Ze$, spin e momento magnetico per i nostri scopi trascurabili; gli elettroni hanno massa m, carica $-e$, spin $\frac{1}{2}$ e momento magnetico μ_0.

Dalla fisica atomica e molecolare ci è già noto che il moto delle particelle a distanze microscopiche è rappresentato dalla funzione d'onda $\psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ degli n elettroni e N nuclei, e che tale funzione, che dipende dalle coordinate di posizione e di spin di tutte le particelle e dal tempo, soddisfa all'equazione di Schrödinger. Separando il tempo si ottiene l'equazione degli stati stazionari per il sistema a molte particelle. La risoluzione di tale equazione, in linea di principio consentirebbe di rispondere a tutti i problemi, quali per esempio: legami interatomici e configurazioni geometriche cristalline, energie coesive dei solidi, stati eccitati possibili dovuti alle vibrazioni dei nuclei e ai moti degli elettroni, proprietà di trasporto delle cariche elettriche e di energia termica, proprietà ottiche, proprietà magnetiche. In realtà il problema, se affrontato in modo tanto generale, non è matematicamente risolubile, anche se non mancano successi nei tentativi che vengono attualmente effettuati per affrontare con la teoria quantistica generale alcuni sistemi a molte particelle. Quello che ci proponiamo in questa breve esposizione è soltanto di mostrare gli schemi concettuali di base per lo studio del moto di elettroni e nuclei con la meccanica quantistica.

Anzitutto mostreremo come è possibile separare i moti degli elettroni da quelli dei nuclei con l'approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer. Si ottengono due diverse equazioni; nell'equazione per gli elettroni i nuclei sono congelati in posizioni fisse e nell'equazione per i nuclei è l'energia totale degli elettroni in funzione delle posizioni dei nuclei a determinare il potenziale. Gli autostati degli elettroni e quelli dei nuclei possono così essere trattati separatamente; gli autostati degli elettroni determinano il legame chimico e la stabilità delle strutture cristalline, mentre i moti nucleari che da tali legami dipendono sono responsabili delle proprietà meccaniche, elastiche e anelastiche. Sia gli stati elettronici che quelli dei nuclei intervengono in tutti i problemi di trasporto e negli scambi di energia.

I termini che si trascurano nel separare l'equazione di Schrödinger rappresentano termini di interazione residua fra gli elettroni e i moti dei nuclei (interazione tra elettroni e fononi) e non sono sempre trascurabili. Tali termini sono necessari per la comprensione dei fenomeni di trasporto, e sono alla base dei processi di trasformazione di fase e di instabilità strutturale.

L'impostazione generale del tipo descritto suggerisce di affrontare anzitutto il problema degli stati elettronici per poi passare al problema degli stati vibrazionali, come faremo nei capitoli successivi; in seguito si procederà ad un esame delle proprietà sperimentali e dei fenomeni fisici nei corpi solidi.

3.2 Operatore hamiltoniano ed equazione di Schrödinger

In un sistema di molte particelle, che interagiscono con forze elettromagnetiche, il problema generale è quello di risolvere l'equazione di Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi, \tag{3.1}$$

dove l'hamiltoniana H e la funzione d'onda ψ dipendono dalle coordinate (di posizione e di spin) di tutte le particelle.

Scriviamo anzitutto l'hamiltoniana nei suoi vari termini costitutivi ed esaminiamoli separatamente

$$H = T_e + T_N + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN} + C_e^{\mathrm{Rel}}. \tag{3.2a}$$

Il primo termine indica l'operatore cinetico per gli elettroni che si può scrivere, ricordando che l'operatore che corrisponde all'impulso $\vec{p}$ è $-i\hbar\vec{\nabla}$,

$$T_e = \sum_e \frac{p_e^2}{2m} = -\sum_i \frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m}, \tag{3.2b}$$

dove l'indice i denota le coordinate di posizione elettroniche.

Il secondo termine indica l'operatore cinetico per i nuclei

$$T_N = \sum_N \frac{p_N^2}{2M} = -\sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M}, \tag{3.2c}$$

dove l'indice I denota le coordinate di posizione nucleari.

Il terzo termine rappresenta l'interazione tra i nuclei

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}, \tag{3.2d}$$

il quarto termine l'interazione tra gli elettroni

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \tag{3.2e}$$

il quinto termine l'interazione attrattiva tra elettroni e nuclei

$$V_{eN} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}. \tag{3.2f}$$

Il sesto termine indica le correzioni relativistiche sugli elettroni (quelle sul moto dei nuclei sono trascurabili perché le loro velocità sono sempre piccole rispetto alla velocità della luce). Tali correzioni si ottengono dall'equazione di Dirac della Meccanica Quantistica Relativistica e non vengono qui derivate esplicitamente. Ricordiamo che i contributi principali alle componenti spinoriali si possono scrivere come segue:

$$C_e^{\mathrm{Rel}} = \sum_e \left[\frac{-p_e^4}{2m^3c^2} + \frac{\hbar^2 \nabla_e^2 V_e}{8m^2c^2} + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla \vec{V}_e \wedge \vec{p}_e) \cdot \vec{\sigma}_e \right]. \tag{3.2g}$$

Il primo termine della (3.2g) è la correzione massa-velocità ed ha origine dall'espressione relativistica dell'energia cinetica T_R, sviluppata al secondo ordine

$$T_R = \sqrt{m^2c^4 + c^2p^2} - mc^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{2m^3c^2} + \dots. \tag{3.3}$$

Il secondo termine è la correzione di Darwin al potenziale dovuta alla "zitterbewegung" dell'elettrone per cui esso è sparpagliato su una distanza dell'ordine di $\hbar/mc$ e il potenziale è quindi una media su questa distanza. Effettuando tale media si ottiene

$$\begin{aligned} V_e(r + \delta r) &\simeq V_e(r) + [\delta \vec{r} \cdot \vec{\nabla}_e V_e(r)] + \frac{1}{2} \nabla_e^2 V_e(r) \cdot (\delta r)^2 \simeq \\ &\simeq V_e(r) + \frac{1}{6} \frac{\hbar^2}{m^2c^2} (\nabla_e^2 V_e). \end{aligned} \tag{3.4}$$

Il terzo termine è l'interazione spin-orbita, che dal punto di vista classico si può capire ricordando che un elettrone che si muove in un campo elettrico sente un campo magnetico $\vec{B} = \frac{-\vec{v} \wedge \vec{E}}{c}$. Siccome il momento magnetico dell'elettrone è $\vec{\mu}_e = \frac{-e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}$, il contributo all'hamiltoniana sarà:

$$-\vec{B} \cdot \vec{\mu}_e = \frac{\hbar}{2m^2c^2} (\vec{\nabla} V_e \wedge \vec{p}_e) \cdot \vec{\sigma} \tag{3.5a}$$

dove $\vec{\sigma}$ è un vettore che ha per componenti le matrici di Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{3.5b}$$

Si osservi che le correzioni semiclassiche (3.4) e (3.5) sono leggermente diverse dai corrispondenti termini quantistici (3.2g). I contributi principali dell'equazione di Dirac alle componenti spinoriali producono un ulteriore fattore 3/4 nel termine di Darwin (3.4) e un fattore 1/2 nell'interazione spin-orbita (3.5), giustificando quindi l'espressione (3.2g).

Nel caso in cui si tenga esplicitamente conto dell'interazione spin-orbita l'equazione (3.1) produce un'autofunzione a due componenti $\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$, l'hamiltoniana è un operatore matriciale di ordine due, e l'equazione (3.1) diventa un sistema di equazioni accoppiate: le equazioni di Pauli. Un modo semplice di trattare i contributi relativistici è di trascurarli in prima istanza, e poi introdurli come effetti perturbativi agli ordini opportuni.

3.3 Approssimazione di Born-Oppenheimer

L'equazione di Schrödinger (3.1), ossia:

$$H(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots \vec{R}_N)\, \Psi_{nv}(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots \vec{R}_N) = E\, \Psi_{nv}(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots \vec{R}_N) \tag{3.6}$$

con l'hamiltoniana (3.2) precedentemente descritta, può essere semplificata a forma separabile usando il metodo adiabatico, che consiste nel decomporre la funzione in un prodotto di funzioni più semplici

$$\Psi_{nv}(\vec{r}, \vec{R}) = F_{n,v}(\vec{R}) \psi_n(\vec{R}, \vec{r}), \tag{3.7}$$

dove $\vec{R}$ indica tutte le coordinate nucleari e $\vec{r}$ tutte quelle elettroniche, e nel separare le equazioni in F e ψ.

Sostituiamo la (3.7) nella (3.6) e consideriamo i contributi dei vari termini. Il termine (3.2b) dà

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \Psi_{nv} = -\frac{\hbar^2}{2m} [F_{n,v}(R) \nabla_r^2 \psi_n(R, r)], \tag{3.8}$$

e il termine (3.2c)

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\Psi_{nv} = -\frac{\hbar^2}{2M}[\psi_n(R,r)\nabla_R^2 F_{n,v}(R) + 2\nabla_R F_{n,r}(R)\nabla_R\psi_n(R,r) + \\ + F_{m,v}(R)\nabla_R^2\psi_n(R,r)]; \tag{3.9}$$

ovvii contributi dànno gli altri termini. Nella (3.9) si verifica che gli ultimi due termini dànno un contributo molto più piccolo del primo (la dipendenza da R è in massima parte inclusa nella $F(R)$). Pertanto essi vengono trascurati come suggerito da Born e Oppenheimer. L'equazione (3.6) diventa allora

$$-\frac{\hbar^2}{2m}F_{n,v}(R)\nabla_r^2\psi_n(R,r) + (V_{ee} + V_{eN} + C_e^{\mathrm{Rel}})F_{n,v}(R)\psi_n(R,r) - \\ -\frac{\hbar^2}{2M}\psi_n(R,r)\nabla_R^2 F_{n,v}(R) + V_{NN}F_{n,v}(R)\psi_n(R,r) = EF_{n,v}(R)\psi_n(R,r). \tag{3.10}$$

Dividendo per $F_{n,v}(R)\psi_n(R,r)$ si vede che l'equazione è separabile:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\nabla_r^2\psi_n(R,r)}{\psi_n(R,r)} + V_{ee} + V_{eN} + C_e^{\mathrm{Rel}} - \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\nabla_R^2 F_{n,v}(R)}{F(R)} + V_{NN} = E. \tag{3.11}$$

I primi quattro termini dell'equazione (3.11) devono essere uguali ad una costante indipendente da r, perché, sommati agli altri termini che dipendono solo da R, devono essere uguali ad una costante. Perciò:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\nabla_r^2\psi_n(R,r)}{\psi_n(R,r)} + V_{ee} + V_{eN} + C_e^{\mathrm{Rel}} = E_n(\vec{R}), \tag{3.12}$$

da cui, in virtù della (3.11),

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\nabla_R^2 F_{n,v}(R)}{F_{n,v}(R)} + V_{NN} + E_n(R) = E. \tag{3.13}$$

Abbiamo quindi ottenuto due equazioni agli autovalori accoppiate, la (3.12) e la (3.13). Per gli stati elettronici l'equazione in forma esplicita è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\{\nabla_i^2\psi_n(R_1\ldots R_I\ldots, r_1\ldots r_i\ldots)\} + \\ +\sum_I\left[\frac{-Z_R e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|r_i - r_j|} + C_e^{\mathrm{Rel}}(r_i)\right]\psi_n(R_1\ldots R_I\ldots, r_1\ldots r_i\ldots) = \\ = E_n(R_1\ldots R_I\ldots)\psi_n(R_1\ldots R_I\ldots, r_1\ldots r_i\ldots). \tag{3.14}$$

Per gli stati vibrazionali abbiamo l'equazione esplicita

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_I\nabla_I^2 F_{n,v}(R_1\ldots R_I\ldots) + \\ +\left[\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + E_n(R_1\ldots R_I\ldots)\right]F_{n,v}(R_1\ldots R_I\ldots) = \\ = EF_{n,v}(R_1\ldots R_I\ldots). \tag{3.15}$$

L'equazione (3.14) determina gli autostati degli elettroni in funzione della posizione dei nuclei. Le equazioni (3.15), per ogni autostato elettronico n, determinano gli autostati dei moti dei nuclei (vibrazioni).

Si noti che l'energia degli elettroni $E_n(\vec{R})$ compare come contributo al potenziale per il moto dei nuclei; aggiunta alla repulsione internucleare essa costituisce infatti il potenziale della (3.15).

Lo stato fondamentale del cristallo sarà quello a più bassa energia, per cui il potenziale

$$V_n(\vec{R}) = E_n(R) + \sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \tag{3.16}$$

è costituito da curve che hanno un minimo in corrispondenza alle posizioni di equilibrio dei nuclei.

3.4 Elettroni indipendenti

L'equazione di Schrödinger a molti corpi (3.14) non è evidentemente risolubile in modo esatto, e il problema è quello di trovare un'approssimazione ragionevole con significato fisico. Tale approssimazione consiste nel supporre che la funzione degli elettroni sia separabile nel prodotto antisimmetrizzato dalle funzioni di un solo elettrone, il che può essere espresso scrivendo la funzione in forma di determinante di Slater:

$$\psi(r_1 r_2\ldots r_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\psi_1(r_2) & \ldots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1)\psi_2(r_2) & \ldots & \psi_2(r_n) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ \psi_N(r_1)\psi_N(r_2) & \ldots & \psi_N(r_n) \end{vmatrix}, \tag{3.17}$$

da cui si osserva subito che gli elettroni devono ubbidire al principio di esclusione di Pauli altrimenti la funzione si annullerebbe (qui per semplicità pensiamo di includere lo spin nella coordinata generica r_i).

Questa semplificazione è detta "degli elettroni indipendenti" perché essa sarebbe rigorosamente giustificata se non esistesse il termine di interazione interelettronico nell'equazione (3.14). In realtà tale termine è importante per molti scopi

e l'equazione non è separabile esattamente. Tuttavia, postulando una funzione del tipo (3.17), ne teniamo conto almeno al primo ordine e possiamo ottenere equazioni indipendenti

$$H_{HF}(r_i)\psi_i(r_i) = E_i\psi_i(r_i), \tag{3.18}$$

nelle quali il termine di interazione coulombiana tra gli elettroni è mediato sulle funzioni diverse dalla ψ_i, e compare inoltre un termine di scambio.

Le equazioni (3.18) alle quali ubbidiscono le funzioni indipendenti dei singoli elettroni, si ottengono dalle (3.14) con la sostituzione (3.17). Imponendo la condizione che il valore d'aspettazione dell'hamiltoniana sia il minimo per una variazione funzionale $\delta\psi^\star$, si ottiene in tal modo la forma esplicita della (3.18):

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi_i(r) - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r-R_I|}\psi_i(r) + \left[\sum_j{}' e^2 \int \frac{\psi_j^\star(r')\psi_j(r')}{|r-r'|}d\vec{r}'\right]\psi_i(r) \\ - \left[\sum_j{}' e^2 \int \frac{\psi_j^\star(r')\psi_i(r')}{|r-r'|}d\vec{r}'\right]\psi_j(r) = E_i\psi_i(r), \end{aligned} \tag{3.19}$$

dove il terzo termine al primo membro rappresenta il potenziale coulombiano tra l'elettrone che si considera e tutti gli altri elettroni e il quarto termine, diverso da zero solo tra elettroni con spin paralleli, rappresenta il potenziale di scambio tra l'elettrone che si considera e gli altri elettroni. Le somme possono essere formalmente estese a tutti gli elettroni perché, per $i = j$, il termine coulombiano e il corrispondente termine di scambio si cancellano esattamente.

Le equazioni generali (3.19) sono le equazioni di Hartree-Fock per i sistemi solidi a più particelle, simili alle analoghe equazioni che ci permettono di ottenere i livelli elettronici negli atomi e nelle molecole. Dato il grande numero di elettroni presenti nel cristallo è impensabile poter risolvere le equazioni (3.19), tenendo conto del fatto che l'operatore hamiltoniano è leggermente diverso per ogni stato che si considera, e che le soluzioni devono essere autoconsistenti. Si ottengono tuttavia risultati significativi e abbastanza vicini ai risultati esatti (i risultati della (3.19) non sarebbero esatti in ogni caso) facendo l'ulteriore ipotesi che l'operatore hamiltoniano che agisce su ognuna delle singole funzioni dei vari stati $\psi_i(r)$ non dipenda dal particolare stato, ma sia uguale per tutte le funzioni. In tal modo il sistema di N equazioni dipendenti (3.19) per gli stati elettronici si riduce ad un'unica equazione:

$$H(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \tag{3.20}$$

con

$$H(\vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + U_c(\vec{r}), \tag{3.21}$$

dove $U_c(r)$ è un potenziale medio del cristallo su ogni elettrone.

3.5 Potenziale medio cristallino

La definizione accurata del potenziale medio cristallino $U_c(\vec{r})$ è uno dei problemi più complessi della teoria dei livelli elettronici dei cristalli. Qui possiamo limitarci a segnalare che una corretta definizione deve ovviare in qualche modo agli errori introdotti dalle successive approssimazioni enunciate. Il potenziale medio dovrà contenere un termine coulombiano e un termine di scambio che sono la media dei termini (3.19) sugli stati elettronici, inoltre esso dovrà contenere correzioni dovute ad effetti di correlazione, che sono stati trascurati nell'approssimazione ad elettroni singoli.

Il termine coulombiano può essere stimato dalla densità elettronica totale, che dipende dagli stati elettronici occupati secondo l'espressione

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\vec{r})|^2, \tag{3.22}$$

che può essere sostituita nel termine coulombiano a dare

$$U_c(r-R_I) = \sum_I \frac{Ze^2}{|r-R_I|} + \int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}'. \tag{3.23}$$

La densità a sua volta può essere calcolata dalle soluzioni dell'equazione (3.19), postulando all'inizio soluzioni approssimate e via via migliorandole fino ad ottenere autoconsistenza. Una buona approssimazione consiste nel separare la densità (3.22) nelle componenti di tipo atomico $\rho_a(\vec{r}-\vec{R})$, e calcolare il potenziale dovuto ad ogni atomo con semplice calcolo elettrostatico. In tal caso il potenziale diventa la somma dei potenziali atomici.

Il termine di scambio può essere stimato usando l'approssimazione della densità locale, cioè usando l'espressione che si ottiene per gli elettroni liberi con una media opportuna. Anzitutto si ottiene il potenziale medio di scambio mediando il termine corrispondente che appare nella (3.19) su tutte le funzioni d'onda del sistema

$$\vec{V}_{\text{exc}}(\vec{r}) = -\frac{\sum_i \sum_j e^2 \int \psi_j^\star(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_i^\star(\vec{r})\psi_j(\vec{r})dr'}{\sum_i \psi_i^\star(\vec{r})\psi_i(\vec{r})}. \tag{3.24}$$

Con questa equazione si ottiene un singolo potenziale anziché un potenziale separato per ogni stato, pur conservando il termine di scambio. Un confronto per il caso dell'atomo Cu^+ è mostrato in fig. 3.1.

Il calcolo nei cristalli è molto complesso, ma una notevole semplificazione introdotta da Slater consiste nell'esprimere il termine precedente in funzione della densità elettronica, e nel supporre che in ogni regione dello spazio la densità possa

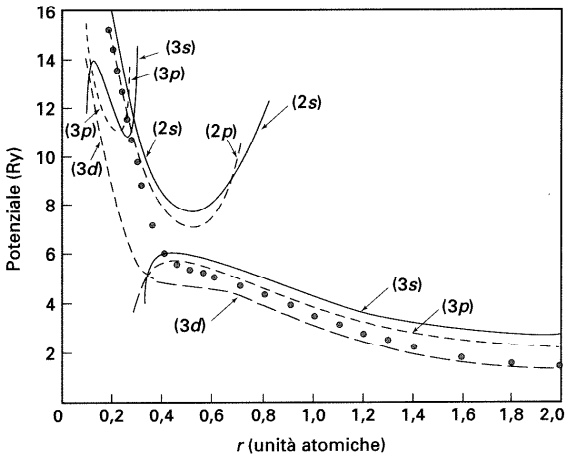


Figura 3.1
Potenziale di scambio per alcune funzioni di Cu^+. I punti indicano la media di Slater (3.35). [Da D.R. Hartree, Phys. Rev. **109**, 860 (1958)].

essere considerata come una costante, salvo modificare la densità da punto a punto (approssimazione della densità locale). Tale modo di procedere, che nella fisica atomica deriva dal modello di Thomas-Fermi, nei potenziali cristallini conduce al potenziale medio di scambio di Slater. Basta utilizzare come funzioni le onde piane

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r})}. \tag{3.25}$$

Sostituendo nella (3.24) si ottiene che il potenziale medio per un elettrone nello stato k_i è

$$\vec{V}_{\text{ex}}(\vec{r}, k_i) = -\sum_j \frac{1}{V} \int e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_j)\cdot(\vec{r}' - \vec{r})} \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}'. \tag{3.26}$$

Questo integrale è indipendente da $\vec{r}$, e può essere eseguito facilmente scegliendo l'origine nel punto $\vec{r}$ ed usando coordinate sferiche con l'asse nella direzione $\vec{k}_i - \vec{k}_j$ (è utile moltiplicare l'integrando per un fattore $e^{-\alpha r}$, e scegliere il limite per $\alpha \to 0$ a integrazione avvenuta, con r tanto grande da annullare la primitiva al limite superiore). Il risultato è

$$V_{\text{ex}}(\vec{k}_i) = \sum_j \frac{1}{V} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2}. \tag{3.27}$$

A questo punto è consentito sostituire la somma sugli stati j con un integrale

nello spazio continuo $\vec{k}_j$; tenendo conto che il volume per ogni punto nello spazio $\vec{k}$ è $(2\pi)^3/V$ si ha

$$V_{\text{ex}}(\vec{k}_i) = -\frac{e^2}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{k}_j}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2}. \tag{3.28}$$

L'integrale (3.28) può essere valutato per gli elettroni liberi, passando a coordinate polari, ed estendendo il campo di integrazione al valore massimo $k_{\max}$ degli stati occupati. Usando il teorema di Carnot dei coseni, e integrando in coordinate polari sulla nuova variabile

$$w = |\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2 = k_j^2 + k_i^2 - 2k_i k_j \cos\theta, \tag{3.29}$$

si ottiene

$$V_{\text{ex}}(\vec{k}_i) = -\frac{e^2}{\pi k_i} \int_0^{k_{\max}} k_j \ln\left|\frac{k_i + k_j}{k_i - k_j}\right| dk_j, \tag{3.30}$$

dove $k_{\max}$ è il valore massimo di k che assumono gli elettroni nella distribuzione di Fermi, legato alla densità di elettroni dal fatto che essi devono occupare gli stati interni alla sfera di elettroni liberi nello spazio dei momenti, cioè

$$\frac{4}{3}\pi k_{\max}^3 = \left(\frac{N}{V}\right) \frac{(2\pi)^3}{2} = 4\pi^3 n, \tag{3.31}$$

dove il fattore 2 interviene per la molteplicità di spin. L'integrale (3.30) può essere eseguito banalmente separando le regioni in cui $k_j < k_i$ e $k_j > k_i$, e ci dà

$$V_{\text{exc.}}(\vec{k}_i) = -\frac{2e^2}{\pi} k_{\max} F(\eta), \tag{3.32}$$

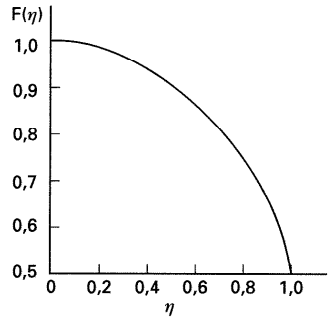


Figura 3.2
Funzione $F(\eta)$ dell'equazione (3.33). Il termine di scambio è proporzionale ad $F(\eta)$ secondo la (3.32).

dove $\eta = k_i/k_{\max}$, e la funzione

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta} \tag{3.33}$$

ha il comportamento mostrato nella fig. 3.2. Si vede allora che il potenziale di scambio può essere espresso in funzione della densità, ed è doppio al centro della sfera di Fermi che alla superficie della sfera di Fermi, come se lo scambio creasse un vuoto intorno ad ogni elettrone di raggio corrispondente alla densità media per elettrone. Per trovare il potenziale medio occorre fare la media sui valori di k_i fino al valore $k_{\max}$, che, tenendo conto che il numero di stati tra k_i e $k_i + dk_i$ è proporzionale a k_i^2, diventa

$$F(\eta)_{\text{medio}} = \frac{\int_0^1 F(\eta)\eta^2\, d\eta}{\int_0^1 \eta^2\, d\eta} = 3/4. \tag{3.34}$$

Sostituendo la media 3/4 al posto di $F(\eta)$ nella (3.32), e l'espressione (3.31) al posto di $k_{\max}$, si ottiene finalmente l'espressione di Slater per il potenziale medio di scambio:

$$V_{\text{ex}}(n) = -3e^2 \left(\frac{3}{8\pi} n\right)^{1/3}. \tag{3.35}$$

Usando per $n(\vec{r})$ la dipendenza dalla posizione, consistente con la (3.22), l'adozione del potenziale medio di Slater consente di ottenere un potenziale cristallino U_c che dipende solo dalla densità. Spesso si usa l'ulteriore approssimazione di adottare la (3.35) in ogni singolo atomo, e poi sommare i potenziali atomici. In tal caso anche gli autostati atomici nel cristallo devono essere calcolati con il potenziale di scambio (3.35) per autoconsistenza.

Il potenziale cristallino medio qui ricavato è un'approssimazione al potenziale non-locale di Hartree-Fock della (3.19). L'approssimazione è però grossolana, perché in esso compare la densità totale e la cancellazione del termine coulombiano e di scambio dell'autopotenziale dell'elettrone su se stesso ($i = j$ nella 3.19) non ha più luogo. In un atomo per esempio tale potenziale andrebbe esponenzialmente a zero all'infinito, fuori dalla regione in cui si trovano gli elettroni, anziché in modo coulombiano. Tuttavia esso presenta notevoli vantaggi, anche dal punto di vista concettuale. Anzitutto è di forma locale, e quindi più facilmente utilizzabile (il comportamento coulombiano all'infinito tra l'altro non è richiesto nei cristalli). Inoltre, la dipendenza delle soluzioni dell'equazione (3.1) dalla posizione dei nuclei e dalla sola densità elettronica in ogni punto è una proprietà generale dimostrata

in un celebre teorema da Hohenberg e Kohn nel 1964. Naturalmente la forma del funzionale esatto che consente di esprimere il potenziale e le energie tramite la densità sarà diversa da quella ottenuta con la (3.23) e (3.35), perché queste approssimazioni non tengono conto di effetti di correlazione elettronica dovuti alla non-separabilità dell'interazione tra elettroni.

Il contributo di correlazione richiede un'analisi del problema dei molti corpi, che va oltre l'approssimazione (3.17). Si introduce quindi un potenziale $V_{\text{ex.corr.}}$ che dipende solo dalla densità e contiene l'effetto della correlazione. Di tale potenziale esistono solo forme approssimate, la più semplice delle quali segue dall'approccio precedentemente descritto. Poiché per il gas di elettroni liberi interagenti è stato dimostrato che l'effetto principale della correlazione è di produrre una riduzione del potenziale di scambio con un fattore di schermo che dipende dalla densità e dalla costante dielettrica, nel nostro caso la prima correzione da apportare è una riduzione del potenziale di scambio, che si ottiene correggendo il termine (3.26) con un fattore $1/\varepsilon(|k_i - k_j|)$ e procedendo allo stesso modo adottato per ottenere la (3.35). Il fattore di schermo è in generale molto complicato e conduce a risultati che dipendono dalla funzione dielettrica $\varepsilon(\vec{k})$. Una possibilità è usare la semplice espressione del metodo Thomas-Fermi linearizzato

$$\varepsilon(k) = 1 + k_s^2/k^2, \tag{3.36}$$

in cui

$$k_s = 0.82(r_s)^{1/2} k_F, \tag{3.37}$$

e dove $\frac{4}{3}\pi r_S^3 = n^{-1}$, con r_S espresso in raggi di Bohr ($a_B = 0.526$ Å), si ottiene un fattore di riduzione, che però sovrastima l'effetto dello schermo. Tale fattore è

$$F(\alpha) = 1 - \frac{4}{3}\alpha \tan^{-1}(2/\alpha) + \frac{1}{2}\alpha^2 \ln(1+4\alpha^{-2}) - \frac{1}{6}\alpha^2 \left[1 - \frac{1}{4}\alpha^2 \ln(1+4\alpha^{-2})\right] \tag{3.38}$$

con

$$\alpha = k_S/k_F = 0.82(3/4\pi n)^{1/6} = 0.646 n^{-1/6} \tag{3.39}$$

da applicare alla (3.33); esso varia tra 1 e 0 in funzione della densità. Si ottiene finalmente per il potenziale di scambio e correlazione l'espressione:

$$V_{\text{ex.c.}} = -3e^2 \left[\frac{3}{8\pi} n(\vec{r})\right]^{1/3} F\left(\frac{k_S}{k_F}\right). \tag{3.40}$$

L'espressione (3.40) è una forma semplificata del potenziale $V_{\text{ex.c.}}(n)$, che a piccole densità praticamente annulla il termine di scambio, mentre a densità metalliche lo riduce di un fattore di circa due. La forma del fattore di correzione $F\left(\frac{k_S}{k_F}\right)$ è riportata nella fig. 3.3. Come detto, questa è una grossa sovrastima

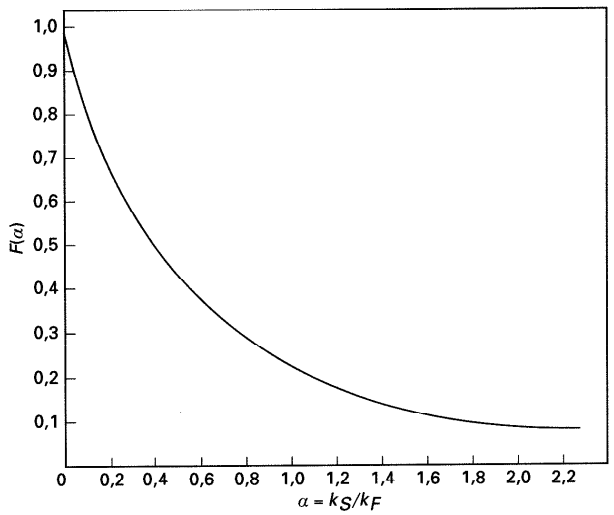


Figura 3.3
Fattore di correzione al termine di scambio, dovuto all'effetto di correlazione. L'ascissa è $\alpha = \frac{k_S}{k_F} = 0.646\,\rho^{-1/6}$. (Da J.E. Robinson, F. Bassani, R.S. Knox, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. Lett. **9**, 215 (1962)).

dell'effetto delle correlazioni, perché tale è l'espressione (3.36) dello schermo di Thomas-Fermi. Altre forme più complesse sono state proposte e vengono utilizzate per condurre a espressioni più complesse di $V_{\text{ex.corr.}}(n)$. In alcuni casi si cercano risultati numerici perché non è certo che una forma analitica precisa esista. I risultati di calcoli espliciti hanno permesso di concludere che il tener conto della correlazione mediante effetti di schermo del potenziale di scambio migliora l'accordo con l'esperienza negli atomi, nelle molecole e nei cristalli, e consente di usare in pratica l'approccio della densità locale al potenziale medio efficace $U_c(\vec{r})$.

Se le funzioni d'onda degli elettroni nel cristallo differiscono poco dalle funzioni d'onda sui singoli atomi, il che è certamente vero per gli elettroni più vicini al nucleo, è giustificato scrivere i termini di potenziale della (3.21) come somme di potenziali atomici localizzati attorno alle posizioni dei nuclei. Il contributo degli elettroni di valenza non può però essere rappresentato in questo modo, perché le loro funzioni d'onda differiscono da quelle dell'atomo libero; però, dato che la differenza è localizzata nella regione a distanza intermedia tra i nuclei, si possono modificare le funzioni atomiche di partenza, e conservare il risultato che il potenziale medio del cristallo è la somma di potenziali localizzati sulle posizioni degli atomi che lo costituiscono. In tal caso l'equazione da risolvere per ottenere

il comportamento degli elettroni nei cristalli è la (3.20), nella quale il potenziale ha la forma:

$$U_c(\vec{r}) = \sum_a \sum_{\tau_n} V_a(r - \vec{d}_a - \vec{\tau}_n), \tag{3.41}$$

dove $\vec{d}_a$ indica la posizione dell'atomo o ione nella cella elementare e $\vec{\tau}_n$ indica tutte le celle del cristallo ed è definito come nella (1.1). Ottenere potenziali realistici e risolvere l'equazione (3.20) non è cosa facile, e per questo nei capitoli seguenti utilizzeremo al massimo grado la simmetria spaziale del cristallo, usando le tecniche della teoria delle rappresentazioni dei gruppi finiti.

Per quanto riguarda i contributi relativistici, essi si possono incorporare nei potenziali atomici; la correzione massa-velocità e il termine di Darwin producono una diminuzione dell'energia degli stati che dipende fortemente dal momento angolare ed è particolarmente rilevante per gli stati s a momento angolare nullo; l'interazione spin-orbita rimuove alcune degenerazioni dei risultati non relativistici, negli atomi separa gli stati $\vec{L}$, negli stati $\vec{J} = \vec{L} \pm \vec{S}$, nei cristalli introduce corrispondenti separazioni.

3.6 Moti dei nuclei e energia dello stato fondamentale

Per studiare il moto dei nuclei occorre anzitutto determinare le posizioni di equilibrio dei nuclei mediante il calcolo dell'energia elettronica $E_e(\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_i \ldots)$ e la ricerca delle posizioni che minimizzano l'energia totale (3.16). In tal modo si dimostra l'esistenza di una particolare forma cristallina a $T = 0$, si calcola l'energia di coesione degli atomi nel cristallo e si può giustificare il fatto che una forma sia preferita rispetto ad un'altra. La differenza di energia tra una simmetria e un'altra è però così piccola che si richiede una enorme precisione per dimostrare l'esistenza di una struttura e la trasformazione in un'altra struttura a diverse condizioni di temperatura e pressione. Questo è ancora un campo aperto, e citiamo come esempio di problemi non ancora totalmente risolti una dimostrazione delle condizioni di esistenza delle due forme del carbonio: diamante e grafite, e il problema delle trasformazioni allotropiche dell'elio, che solo a pressione superiore a 25 Atm. esiste in forma solida.

Nello spirito dell'approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer, la ricerca della configurazione cristallina stabile si realizza minimizzando l'energia totale (3.16), dove nei calcoli è opportuno considerare gli elettroni delle orbite interne come elettroni di "nocciolo", appartenenti agli atomi, e trattare solo gli elettroni di valenza con il potenziale cristallino medio dianzi descritto.

Un primo metodo è quello di usare un funzionale della densità opportuno, con il potenziale coulombiano e il potenziale di scambio e correlazione precedentemente descritti, e da essi ricavare le $E_{\text{el}}(R, \rho_e)$ per configurazioni ioniche prefissate, sulla base delle possibili simmetrie cristalline descritte nel capitolo 1. Il calcolo viene svolto mediante la soluzione dell'equazione di Schrödinger e l'occupazione degli

stati elettronici in ordine di energia crescente usando il principio di esclusione. Esso richede però che la densità elettronica ipotizzata in partenza coincida con la densità finale che si ottiene dalle funzioni d'onda degli stati occupati

$$n(\vec{R},\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(r,R)|^2, \tag{3.42}$$

e questo richiede iterazioni successive, fino al raggiungimento dell'autoconsistenza. Un esempio tipico è il calcolo dell'energia totale del Si nella configurazione stabile del diamante, e in altre configurazioni. Un risultato del calcolo è riportato nella fig. 3.4.

Un secondo metodo è l'approccio di dinamica molecolare di Car-Parrinello. Esso consiste nel trattare il moto di elettroni e nuclei contemporaneamente con i metodi della meccanica classica, utilizzando le funzioni d'onda degli stati elettronici per

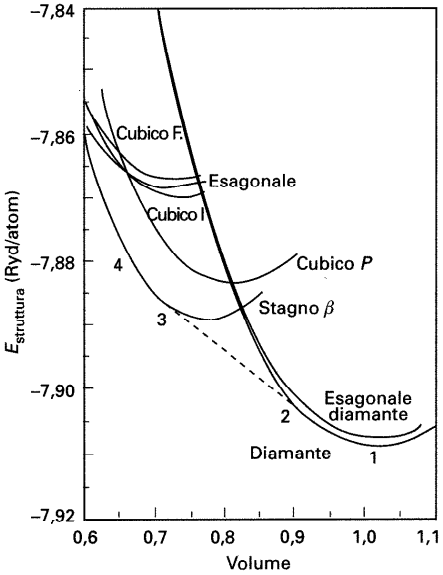


Figura 3.4
Curve di energia totale del Si, in funzione del volume, normalizzato al volume sperimentale, per diverse strutture del Si. Si può osservare che la forma del diamante e la forma esagonale diamante (wurtzitica) danno il minimo assoluto (due minimi molto vicini) per l'energia. [Da M.L. Cohen, Application of the Fermi atomic pseudopotential to the electronic structure of nonmetals, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, Eds. F. Bassani, F. Fumi and M.P. Tosi, (Società Italiana di Fisica, Bologna, 1985).

definire le posizioni degli elettroni. Si definisce così una funzione Lagrangiana di elettroni (indice i) e nuclei (indici I) del tipo

$$L = \frac{\mu}{2} \sum_i \int dr |\dot{\psi}_i(\vec{r},t)|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2 - E(\vec{R},n), \tag{3.43}$$

dove E svolge il ruolo di energia potenziale sia per il moto degli ioni che degli elettroni, e il termine di energia cinetica degli elettroni è arbitrariamente associato a una massa μ fittizia, che serve a generare la dinamica del moto degli elettroni. Questo è un artifizio che consente di evitare di ricalcolare la densità elettronica n coi metodi della meccanica quantistica precedentemente descritti ad ogni variazione delle posizioni dei nuclei R mediante l'introduzione di un termine di energia cinetica di tipo classico. Dalla Lagrangiana (3.43) si ottengono le equazioni del moto, considerando come variabili elettroniche le ψ_i e $\dot{\psi}_i$. Per gli elettroni si ha:

$$\mu\ddot{\psi}_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + U_c(R,\rho_e)\right]\psi_i - \Lambda_{ij}\,\psi_i, \tag{3.44}$$

dove $\dfrac{\partial E}{\partial \psi_i}$ è per definizione $H\psi_i$ per cui si usa la (3.21) e le costanti Λ_{ij} sono moltiplicatori di Lagrange che assicurano le ortogonalità delle funzioni ψ_i. Per i nuclei si ottengono le usuali equazioni della dinamica reticolare

$$M_I \ddot{R}_i = -\vec{\nabla}_{R_I} E. \tag{3.45}$$

La risoluzione delle equazioni precedenti (3.44) e (3.45) può essere ottenuta considerando un certo numero di elettroni e di nuclei e partendo da una configurazione iniziale con le posizioni dei nuclei ben definite e gli elettroni nello stato fondamentale. Il problema del moto classico è sempre quello di fissare le condizioni iniziali e poi studiare l'evoluzione nel tempo delle ψ_i, di $E(R,n_i)$, e di R_I. Nel nostro caso le posizioni R_I e le funzioni ψ_i sono fissate dalla configurazione dello stato fondamentale, mentre le velocità iniziali $\dot{R}_I(0)$ e $\dot{\psi}_i(0)$ possono essere arbitrariamente fissate. In pratica si parte da una situazione iniziale, per esempio $\dot{\psi}_i = 0$ e $\dot{\vec{R}}_I = 0$, e si lascia evolvere il sistema nel tempo verso una situazione di equilibrio caratterizzata da un minimo della $E(R_I,n)$. Per assicurarsi che si tratti del minimo globale, che è quello d'interesse fisico, si "riscalda" il sistema fornendo energia cinetica agli ioni e studiandone l'evoluzione nel tempo, dopodiché si "raffredda" il sistema togliendogli gradualmente energia cinetica fino a farlo cadere nel minimo globale. Questo metodo è particolarmente adatto per piccoli aggregati atomici (i cosiddetti "clusters") e per studiare la struttura delle superfici; esso può anche ben rappresentare il cristallo infinito quando si impongano condizioni di periodicità alla superficie di contorno. Un accorgimento particolare per ottenere un buon funzionamento del metodo Car-Parrinello è che gli elettroni devono sempre essere vicini alla distribuzione della configurazione Born-Oppenheimer, il

che viene ottenuto con una scelta opportuna della massa fittizia μ. Il vantaggio del metodo descritto è che esso fornisce informazioni sulla dinamica dei sistemi, e quindi si presta anche a studi di reazioni chimiche.

Un terzo metodo, che anche è limitato a un numero piccolo di atomi, consiste nel risolvere direttamente l'equazione (3.1), con l'hamiltoniano più generale (3.2), introducendo metodi diretti di calcolo chiamati "di Montecarlo". Essi sono basati sulla scelta di opportune funzioni di prova che contengano fattori di correlazione che dipendono esplicitamente dalle distanze r_{ij} tra gli elettroni e dalle distanze r_{iI} tra elettroni e ioni. Il valore di aspettazione dell'energia totale

$$E_T = \frac{\int d\vec{r}\, d\vec{R}\, \Psi_T(\vec{r},\vec{R}) H \psi_T(\vec{r},\vec{R})}{\int d\vec{r}\, d\vec{R} |\Psi_T(\vec{r},\vec{R})|^2}, \tag{3.46}$$

viene quindi calcolato, e minimizzato rispetto ai parametri da cui le funzioni d'onda dipendono secondo il principio variazionale per cui lo stato vero è quello di energia minima tra tutti gli stati possibili. Il calcolo numerico è molto complicato e laborioso, ma in casi semplici, quali gruppi di atomi di H, ha condotto a risultati

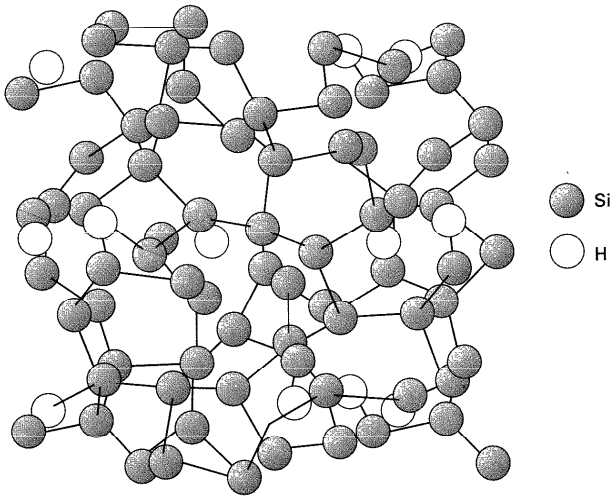


Figura 3.5
Struttura spaziale del silicio amorfo idrogenato ottenuta con calcoli da principi primi. (Cortesia di F. Buda, G.L. Chiarotti, R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. **44**, 5908 (1991)).

significativi per le configurazioni ioniche ed elettroniche di equilibrio. Una versione semplificata del metodo, "di Montecarlo" consiste nel prefissare la configurazione ionica e risolvere col metodo variazionale e opportune funzioni di prova a molti corpi l'equazione di Schrödinger per gli elettroni (3.14). Il metodo è simile al più generale precedentemente descritto, solo che l'integrale (3.45) è riferito solo alle coordinate elettroniche. Calcoli di questo tipo sono stati eseguiti per piccoli "cluster" atomici e per il Si idrogenato (con un modello di 64 atomi di Si e 8 di H). Il risultato è riportato nella figura 3.5.

Nonostante gli sforzi qui descritti per ottenere le energie complessive totali includendo le correlazioni e superando i limiti dell'approssimazione di Born-Oppenheimer, il metodo che utilizzeremo nel seguito per la comprensione dei fenomeni fisici è di affrontare l'equazione di Schrödinger separando i moti elettronici da quelli ionici, come descritto nei paragrafi precedenti. La configurazione ionica di base viene assunta come data e il problema elettronico viene affrontato con la scelta di un opportuno potenziale medio, che consente di ottenere l'energia degli stati elettronici $E_n(\vec{R})$.

Dal potenziale $V(\vec{R}_1, \ldots \vec{R}_i \ldots)$ della (3.16) si possono poi ottenere gli stati vibrazionali risolvendo l'equazione di Schrödinger (3.15). Per piccoli spostamenti dalle posizioni di equilibrio i moti classici dei nuclei sono moti armonici con frequenze classiche ben definite $\omega_m(\vec{k})$, e le energie dei moti quantistici corrispondenti sono allora $E_m(\vec{k}) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_m(\vec{k})$. Anziché risolvere l'equazione (3.15) è allora più agevole ed equivalente risolvere le equazioni classiche del moto (3.45) e trovare i modi vibrazionali, come mostreremo in seguito. Questo non è però sufficiente quando la massa degli atomi è piccola, come nel caso dell'elio, o quando si considerano effetti anarmonici. In tali casi la teoria quantistica è necessaria anche per i moti dei nuclei.

3.7 Riferimenti bibliografici

J.C. Slater, *Quantum theory of atomic structure* (McGraw-Hill, New York, 1960) vol. 1-2.

J.C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids* (McGraw-Hill, New York, 1967) vol. 1-4.

W. Kohn, Density functional theory: fundamentals and applications in *Highlights of Condensed Matter Theory* eds. F. Bassani, F. Fumi e M.P. Tosi (Società Italiana di Fisica, Bologna, 1985).

M.L. Cohen, Application of the Fermi atomic pseudopotential to the electronic structure of non-metals in *Highlights of Condensed Matter Theory* eds. F. Bassani, F. Fumi e M.P. Tosi (Società italiana di Fisica, Bologna, 1985).

Capitolo 4

Stati elettronici

In questo capitolo desideriamo presentare alcuni elementi di quella che viene chiamata la teoria elettronica delle bande, cioè lo studio dei livelli elettronici dei solidi in relazione alle proprietà di simmetria del reticolo cristallino. Daremo a tale descrizione uno spazio un po' maggiore di quello ad essa comunemente riservato nei libri elementari perché è la base sulla quale si è storicamente sviluppata la comprensione delle proprietà fisiche dei solidi. I concetti essenziali sono i principi della meccanica quantistica, la cui problematica generale nell'applicazione ai solidi è stata descritta nel capitolo precedente, e il principio di esclusione di Pauli per le particelle a spin semi-intero, con la conseguente distribuzione statistica di Fermi-Dirac per gli elettroni. Tali concetti trovarono la loro naturale applicazione nei cristalli dopo il teorema di F. Bloch (1928), e la conseguente formulazione degli schemi a bande, dovuta a A.H. Wilson (1931), consentendo una prima comprensione qualitativa delle differenze fra metalli e isolanti e delle proprietà fondamentali statiche e dinamiche dei cristalli. Il calcolo dettagliato delle bande di energia nei vari tipi di cristalli ha impegnato costantemente i fisici teorici a partire dagli anni trenta, ed è ancora in corso. I risultati ottenuti, come vedremo, consentono ormai di spiegare le proprietà ottiche a tutte le frequenze, e di prevedere le proprietà di nuovi materiali artificialmente costruiti.

Il problema di base è quello di risolvere l'equazione di Schrödinger per gli stati elettronici illustrata nel capitolo precedente, e questo richiede l'impiego di ulteriori approssimazioni e di schemi semplificatori, quali il metodo del legame stretto o il metodo pseudo-potenziale, il primo sviluppato negli anni trenta e tuttora di attualità, il secondo nato negli anni sessanta come variante dell'approccio a elettroni quasi liberi.

In ogni caso, l'uso ragionato della simmetria è essenziale, e svolge un ruolo determinante nello stabilire i criteri per classificare i livelli elettronici e per stabilirne la sequenza. Mostreremo che la connessione tra simmetria cristallina e livelli elettronici è per molti aspetti simile alla connessione tra simmetria sferica e sequenza dei livelli di energia s, p, d ecc. della fisica atomica.

In questa connessione mostreremo come, fissato l'ordine dei livelli, sia una semplice conseguenza del principio di esclusione di Pauli stabilire a priori la distinzione tra isolanti e metalli. Mostreremo pure in questo capitolo e nel capitolo successivo che le strutture elettroniche di alcuni tipici metalli e isolanti sono prevedibili e facilmente interpretabili con considerazioni semplici e generali. Il loro calcolo numerico è di maggiore complessità, ma è ormai affrontabile con successo in ogni caso concreto.

4.1 Simmetrie spaziali ed autostati dell'hamiltoniana

Senza entrare nei dettagli della teoria delle rappresentazioni dei gruppi, uno degli aspetti più generali della meccanica quantistica, desideriamo esporre alcuni concetti di facile comprensione e di grande utilità che saranno utilizzati per lo studio e la classificazione dei livelli elettronici.

4.1.1 Gruppi spaziali ed autostati

a) *Gruppi dell'hamiltoniana.* Come indicato al capitolo 1, l'operazione di simmetria spaziale O_R dell'hamiltoniana è una trasformazione di coordinate R che agisce sul potenziale nel modo seguente:

$$O_R U(\vec{r}) = U(R^{-1}\vec{r}) = U(\vec{r}). \tag{4.1}$$

Dato che l'energia cinetica è invariante per tutte le operazioni di simmetria spaziale, questo significa che l'operatore hamiltoniano, espresso nelle nuove coordinate coincide con quello delle vecchie coordinate

$$O_R H(\vec{r}) = H(R^{-1}\vec{r}) = H(\vec{r}). \tag{4.2}$$

b) *Gruppi spaziali.* L'insieme delle operazioni di simmetria dell'hamiltoniana costituisce un gruppo perché il prodotto di due tali operazioni gode della stessa proprietà (4.2), esiste l'identità, ed esiste l'operazione inversa. Cioè, tali operazioni soddisfano ai requisiti descritti nel § 1.3.

Nel caso dei cristalli, il gruppo dell'hamiltoniana è costituito dalle operazioni $\{R|\vec{a}\}$ descritte nel capitolo 1, e tutti i gruppi possibili sono stati classificati nella descrizione delle simmetrie cristalline.

c) *Rappresentazioni e autostati.* Gli autostati dell'equazione di Schrödinger sono caratterizzati da autofunzioni tali che, fissato un autovalore, le operazioni di simmetria del gruppo dell'hamiltoniana O_R, operando su una autofunzione, possono solo produrre combinazioni lineari di tutte le autofunzioni di quel medesimo livello energetico. Infatti, applicando un'operazione a entrambi i membri dell'equazione di Schrödinger, si ha

$$O_R H\psi = O_R E\psi, \tag{4.3}$$

e, per la (4.2),

$$HO_R\psi = EO_R\psi. \tag{4.4}$$

Questo significa che ψ e $O_R\psi$ sono autostati della stessa hamiltoniana con lo stesso autovalore.

Perciò, se il livello è degenere, e ψ_l denota le sue n autofunzioni,

$$O_R\psi_l = \sum_{l'=1}^{n} D_{ll'}\psi_{l'}. \tag{4.5}$$

Si può anche dire, con linguaggio leggermente diverso, che il gruppo delle operazioni di simmetria è costituito dagli operatori che commutano con l'hamiltoniana, da cui segue la (4.5) perché gli operatori che commutano con l'Hamiltoniana hanno autofunzioni comuni.

Le matrici $D(R)$, di elementi $D_{ll'}$, costituiscono un numero di oggetti che si moltiplicano tra loro come le operazioni del gruppo da cui hanno origine. L'insieme delle matrici $D(R)$ costituisce una rappresentazione del gruppo perché il prodotto matriciale di due di esse ne dà una terza che corrisponde all'operazione di simmetria prodotto delle due. Ogni matrice corrisponde ad un'operazione R e la rappresentazione corrisponde ad un autostato; essa è caratterizzata dal carattere (o traccia), somma dei suoi elementi diagonali, che è invariante per qualsiasi combinazione lineare delle funzioni di base.

Si può perciò affermare che ad ogni autovalore corrisponde una particolare rappresentazione del gruppo di simmetria. Tale rappresentazione è detta irriducibile perché non può essere ridotta a forma più semplice (matrici di ordine inferiore che si moltiplicano solo fra loro) usando come base combinazioni lineari delle autofunzioni degeneri. Il problema della classificazione dei livelli elettronici si riduce perciò alla ricerca delle rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria spaziale. Le degenerazioni possibili dei livelli sono date dall'ordine delle rappresentazioni irriducibili (numero di righe e colonne delle matrici) ad essi corrispondenti.

d) *Rappresentazioni irriducibili.* Le rappresentazioni irriducibili di un gruppo possono essere ottenute dalle proprietà formali del gruppo, indipendentemente dalla forma particolare dell'hamiltoniana, usando semplici regole algebriche per la cui dimostrazione rinviamo a testi specializzati, ma che qui ricordiamo.

i) Il numero delle rapprensentazioni irriducibili è uguale al numero delle Classi. (Ricordiamo che gli elementi di un gruppo possono essere suddivisi in un certo numero di classi definite in modo che gli elementi A e B appartenenti alla stessa classe siano legati l'uno all'altro dalla relazione:

$$A = X^{-1}BX, \tag{4.6}$$

dove X è un elemento qualsiasi del gruppo).

ii) La somma dei quadrati delle dimensioni (ordine delle matrici) delle rappresentazioni irriducibili è uguale al numero degli elementi del gruppo. In formula:

$$\sum_{\alpha} l_\alpha^2 = h, \tag{4.7}$$

dove l_α è la dimensione della rappresentazione α e h è il numero di elementi del gruppo.

iii) I caratteri delle rappresentazioni irriducibili $\chi^{(\alpha)}(R)$ devono essere mutuamente ortogonali e normalizzati all'ordine del gruppo. In formula:

$$\sum_{R=1}^{h} \chi^{(\alpha)}(R)^\star \chi^{(\alpha')}(R) = h\delta_{\alpha\alpha'} \tag{4.8}$$

dove $\delta_{\alpha\alpha'}$ è il simbolo di Kronecker, uguale a 1 per $\alpha = \alpha'$ e nullo per $\alpha \neq \alpha'$.

Da tutto quanto sopra esposto appare chiaro che ad ogni livello si può associare una rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria dell'hamiltoniana e che tali rappresentazioni, identificate dai caratteri, sono ottenibili dalle sole proprietà interne del gruppo, definite dai prodotti di tutti i suoi elementi. Ricordiamo che le rappresentazioni irriducibili sono specificate dai caratteri di ogni operazione del gruppo, perché tali caratteri sono indipendenti dalle autofunzioni di base che generano le rappresentazioni, come specificato nella (4.5). Se viceversa si hanno autofunzioni indipendenti collegate tra loro dalle operazioni di simmetria in modo che generino matrici di rappresentazioni irriducibili secondo la (4.5), esse devono essere degeneri.

Desideriamo anche segnalare che la conoscenza dei caratteri delle rappresentazioni irriducibili consente di ricavare da una funzione qualsiasi $\psi(\vec{r})$ una sua componente che appartiene ad una rappresentazione irriducibile scelta (α), operando su di essa con l'operatore di proiezione

$$P^{(\alpha)} = \frac{l_\alpha}{h} \sum_{R} \chi^{(\alpha)}(R)^* O_R. \tag{4.9}$$

Dalla funzione di base $\psi^{(\alpha)}(\vec{r})$ così ottenuta si possono poi ricavare le altre, operando su di essa con le operazioni O_R, e quindi ottenere le matrici della rappresentazione irriducibile $D_{ij}^{(\alpha)}(R)$. È chiaro pertanto come la simmetria dell'hamiltoniana consenta di ottenere le degenerazioni degli stati e le proprietà delle loro autofunzioni, anche se la forma esplicita di tali autofunzioni e il valore numerico degli autostati dipendono dalla conoscenza precisa del potenziale.

Funzioni appartenenti a rappresentazioni irriducibili diverse sono ortogonali ed hanno gli elementi di matrice uguali a zero per ogni operatore che abbia la simmetria del gruppo.

Per illustrare come si applicano queste semplici regole allo studio degli stati elettronici nei cristalli, possiamo menzionare alcuni semplici esempi elementari.

4.1.2 Gruppo di parità C_i

Il gruppo più semplice, dopo il banale gruppo che contiene solo l'identità, è il gruppo di parità per il quale l'hamiltoniana è invariante rispetto a due sole operazioni di simmetria, l'identità E e l'inversione I (tale è, per esempio, il caso dell'oscillatore armonico unidimensionale, e, come si è visto nel § 1.6, dei cristalli triclini). Le due operazioni formano due classi separate e perciò ci sono due sole rappresentazioni irriducibili (regola i). Le due rappresentazioni sono unidimensionali (regola ii). I caratteri, in base alla regola iii, sono quelli della tabella 4.1.

Come conseguenza i livelli di una tale hamiltoniana sono tutti non degeneri e le autofunzioni sono pari o dispari per inversione.

Tabella 4.1
Caratteri del gruppo di parità. I simboli g e u indicano le rappresentazioni pari e dispari rispettivamente (dal tedesco "gerade" e "ungerade").

	E	I
g	1	1
u	1	-1

4.1.3 Gruppo delle rotazioni

Esso è il gruppo di simmetria di tutti i potenziali atomici e perciò i livelli degli atomi devono essere classificati in base ad esso. È anche gruppo di simmetria dell'operatore L^2, dove $\vec{L}$ è il momento angolare, $\vec{r} \wedge \vec{p}$. Tale operatore ha come autofunzioni le armoniche sferiche $Y_l^m(\theta, \varphi)$, dove l assume tutti i valori interi positivi e $|m| \leq l$. Esse sono anche autofunzioni degli stati atomici.

La rotazione di un angolo α attorno a un asse arbitrario che scegliamo come asse z trasforma un'armonica sferica in combinazioni delle armoniche sferiche dello stesso l. Perciò esse appartengono allo stesso autovalore e il numero quantico l classifica i livelli (ad ogni autovalore corrisponde un valore di l). Gli stati atomici per questo sono classificati come stati $s\,(l = 0)$, $p\,(l = 1)$, $d\,(l = 2)$, $f\,(l = 3)$, $g\,(l = 4)$, etc. La degenerazione di ogni stato è il numero di autofunzioni indipendenti di uno stesso l, caratterizzate da un diverso valore di m e tale numero è $2l + 1$. Nel caso del momento angolare, gli autovalori di L^2 sono $l(l+1)\hbar^2$ e quelli di L_z sono $m\hbar$. Per potenziali generici a simmetria sferica gli autovalori dell'hamiltoniana non sono noti esattamente, però la classificazione sopra descritta rimane valida in quanto dipende solo dalla simmetria.

Possiamo ottenere i caratteri delle operazioni di simmetria in modo semplice dalle proprietà delle armoniche sferiche, che sono autofunzioni esatte di L^2, operatore a simmetria sferica. In base alla (4.5) si possono ottenere tutti i caratteri delle rappresentazioni irriducibili. Premesso che le rotazioni di uno stesso angolo α devono tutte appartenere alla stessa classe perché gli assi di rotazione sono

tutti equivalenti in simmetria sferica (si passa dall'uno all'altro con opportuna rotazione), basta considerarne uno per trovare il valore del carattere $\chi(\alpha)$ perché le operazioni della stessa classe hanno caratteri uguali. Si può scegliere l'asse z come asse di rotazione, e in tal caso, per una rotazione di un angolo α, ogni funzione Y_l^m viene moltiplicata per $e^{im\alpha}$. Si ottiene allora la somma degli elementi diagonali della matrice di rotazione (carattere):

$$\chi^l(\alpha) = \sum_{m=-l}^{+l} e^{im\alpha} = \frac{\sin[(2l+1)\alpha/2]}{\sin \alpha/2} \,. \tag{4.10}$$

Questi caratteri forniscono l'essenza della classificazione del gruppo delle rotazioni, e il carattere corrispondente all'identità decide la degenerazione del livello corrispondente al particolare valore di l.

Prendendo il limite della (4.10) per $\alpha \to 0$ si ottiene la degenerazione $2l + 1$ per gli stati atomici.

Ricordiamo che nel caso particolare dell'atomo di idrogeno esiste una degenerazione aggiuntiva dovuta alla particolare forma del potenziale oltre a quella dovuta alla simmetria sferica.

4.1.4 Gruppi doppi

La stessa formula (4.10) vale per le particelle a spin semi-intero perché sempre rappresenta stati di momento angolare, ma occorre tener conto del fatto che invece di l intero il numero quantico è j semi-intero. Esso corrisponde al fatto che il nuovo operatore di momento angolare, che ha le caratteristiche prima possedute da $\vec{L}$ è ora $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Dalla formula (4.10), applicata al caso semi-intero, si può osservare che per tali particelle la rotazione di 2π è un'operazione diversa dall'identità in quanto $\chi^j(2\pi) = -(2J + 1)$. Tutte le rotazioni sono in questo caso definite modulo 4π anziché modulo 2π e il gruppo ha in tal caso un numero doppio di elementi perché esiste la nuova operazione $\overline{E} \equiv R(2\pi)$; conseguentemente i prodotti di tale operazione per tutte le operazioni precedenti costituiscono nuovi elementi del gruppo.

Per classificare gli stati delle particelle a spin semi-intero ($S_z = 1/2$), tenendo conto della dipendenza della funzione d'onda dallo spin, occorre allora usare le rappresentazioni irriducibili del gruppo così definito con numero doppio di elementi (gruppo doppio) anziché quelle del gruppo semplice, e tra esse scegliere quelle aggiuntive per cui $\chi(\overline{E}) = -\chi(E)$ perché così deve essere per le autofunzioni a spin semi-intero. Tali rappresentazioni si ottengono con le solite regole, tenendo conto della nuova suddivisione in classi, determinata dal fatto che l'identità coincide con la rotazione di 4π anziché di 2π.

In tal modo la nuova classificazione in classi consente di ottenere tutte le rappresentazioni del gruppo doppio come somma di quelle del gruppo semplice (quelle per cui $\chi(\overline{E}) = \chi(E)$), che sono anche rappresentazioni valide per il gruppo doppio, e di quelle aggiuntive per cui $\chi(\overline{E}) = -\chi(E)$, che sono proprie delle

autofunzioni a spin semi-intero. Le regole di moltiplicazione delle operazioni del gruppo doppio possono essere facilmente ottenute dal gruppo di matrici $D^{(1/2)}$ con cui si trasformano le funzioni di spin (omomorfo al gruppo doppio), che qui vengono ricordate, in funzione dei coseni direttori l, m, n dell'asse di rotazione ς,

$$D_{\varsigma}^{(1/2)}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha/2 - in\sin\alpha/2 & (-il-m)\sin\alpha/2 \\ (-il+m)\sin\alpha/2 & \cos\alpha/2 + in\sin\alpha/2 \end{pmatrix}. \tag{4.11}$$

È utile anche ricordare che per il gruppo spaziale doppio valgono le seguenti regole immediatamente verificabili dalle definizioni date:

a) L'operazione $\overline{E}$ forma una classe a sé, come l'identità E.

b) L'inversione commuta con tutti gli altri elementi e costituisce una classe a sé.

c) Le operazioni O_R e $\overline{O}_R = \overline{E}O_R$ appartengono alla stessa classe nel gruppo doppio se la rotazione è di π (rotazione C_2), ed esiste un altro elemento del gruppo che renda gli assi di rotazione equivalenti (li trasformi l'uno nell'altro). In tal caso il carattere delle operazioni di quella classe è zero.

I caratteri delle rappresentazioni del gruppo doppio appropriate agli spinori saranno legati a quelli del gruppo semplice dalla relazione:

$$\chi^{l}(R)\chi^{1/2}(R) = \sum_{j} a_j \chi^{j}(R), \tag{4.12}$$

dove $\chi^{1/2}(R)$ indica il carattere della rappresentazione $D^{1/2}$ delle sole funzioni di spin ($2\cos\alpha/2$) e $\chi^{j}(R)$ i caratteri delle rappresentazioni opportune del gruppo doppio. La scomposizione (4.12) è unica, e ci dice come i livelli si separano per effetto dell'interazione spin-orbita.

4.1.5 Inversione del tempo

Un'altra proprietà di simmetria che dobbiamo considerare è quella di inversione del tempo. È una proprietà generale della meccanica quantistica che l'operatore inversione del tempo T non cambi l'autostato di un sistema isolato. Questo si può capire considerando l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$H\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}. \tag{4.13}$$

Invertendo il tempo si ottiene infatti dalla precedente

$$H(r,-p,-t)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial(-t)}; \tag{4.14}$$

equazione la cui complessa coniugata è:

$$H^{\star}(r,-p,-t)\psi^{\star} = i\hbar\frac{\partial\psi^{\star}}{\partial t}, \tag{4.15}$$

identica all'equazione originaria se $H(r,p,t) = H^{\star}(r,-p,-t)$, condizione sempre verificata nei sistemi isolati. Si vede in tal modo che:

$$T\psi = \psi^{\star}. \tag{4.16}$$

Se la funzione $T\psi$ è linearmente indipendente dalla ψ si ha una degenerazione addizionale, perché entrambe le funzioni devono avere lo stesso autovalore.

Nel caso si considerino funzioni spinoriali, occorre considerare l'equazione di Pauli, anziché l'equazione di Schrödinger. Dalla

$$H(r,p,\sigma)\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}, \tag{4.17}$$

dove σ indica le matrici di Pauli (3.5b). Prendendo la complessa coniugata ed invertendo il tempo si ottiene:

$$H^{\star}(r,-p,\sigma_x,-\sigma_y,\sigma_z)\begin{pmatrix}\psi_2^{\star}\\ -\psi_1^{\star}\end{pmatrix} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\psi_2^{\star}\\ -\psi_1^{\star}\end{pmatrix}. \tag{4.18}$$

Perciò, in un sistema isolato con spin, l'operatore inversione del tempo è il seguente:

$$T\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\psi_2^{\star}\\ -\psi_1^{\star}\end{pmatrix}. \tag{4.18}$$

In questo caso quindi l'inversione del tempo, oltre a cambiare la funzione d'onda nella sua complessa coniugata, inverte lo spin, come è lecito aspettarsi dal fatto che il campo magnetico creato dalle correnti interne viene invertito, e pertanto solo un'inversione dello spin può conservare inalterata l'hamiltoniana. La simmetria di inversione del tempo può introdurre degenerazioni aggiuntive negli stati, se $T\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}$ è indipendente da $\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}$. L'inversione del tempo ha come conseguenza immediata il teorema di Kramer, per cui la minima degenerazione di uno stato quantico di particelle a spin semi-intero è due.

Si può decidere quando l'inversione del tempo produce degenerazioni aggiuntive studiando la rappresentazione irriducibile D e la sua complessa coniugata D^{*}. Si può subito osservare che quando D e D^{*} non sono equivalenti si ha degenerazione doppia sia nel caso di spin intero che di spin semi-intero. In tal caso si può dimostrare che deve valere la relazione $\sum_{R}\chi(R^2) = 0$ (prova di Frobenius-Schur).

4.2 Periodicità del cristallo e teorema di Bloch

Le operazioni di simmetria più importanti dei cristalli sono le traslazioni. Esse formano un gruppo nel quale ogni elemento forma una classe a sé perché

le traslazioni commutano, e, applicando la (4.6) ad una traslazione si riottiene la stessa operazione. In virtù delle regole i) e ii) le rappresentazioni perciò sono tutte unidimensionali e in numero uguale alle operazioni del gruppo. Considerando l'ortogonalità dei caratteri (regola iii)), si vede che le rappresentazioni non possono essere altro che fattori di fase del tipo:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}}, \tag{4.20}$$

dove $\vec{\tau}$ indica la traslazione (1.1), e $\vec{k}$ è un vettore che specifica la rappresentazione irriducibile. Il numero di tali vettori è uguale al numero di operazioni di traslazione, cioè al numero di celle elementari del cristallo, perché tale è il numero delle operazioni di traslazione.

Se si impongono le condizioni di periodicità al contorno, cioè si impone che i punti su una faccia e sulla faccia opposta del cristallo siano equivalenti, si possono definire i vettori $\vec{k}$ a partire dai vettori della cella elementare del reticolo reciproco $\vec{h}_1\vec{h}_2\vec{h}_3$.

Si ottiene così:

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1}\vec{h}_1 + \frac{n_2}{N_2}\vec{h}_2 + \frac{n_3}{N_3}\vec{h}_3, \tag{4.21}$$

dove n_1, n_2, n_3 sono numeri interi che variano da 0 a N_1, N_2, N_3 rispettivamente, o da $-\frac{N_1}{2}$ a $+\frac{N_1}{2}$ etc. se si considerano anche i numeri negativi, N_1, N_2 e N_3 essendo il numero di traslazioni nelle direzioni principali del cristallo. In tal caso infatti si vede subito che una traslazione di tutto il lato del cristallo lascia invariato il fattore di fase (4.20) perché in tal caso $\vec{k}\cdot\vec{\tau}$ è un multiplo intero di 2π, per la proprietà (1.10) dei vettori del reticolo reciproco. Si può subito verificare che la (4.20), con la (4.21), soddisfa alle condizioni di ortonormalità dei caratteri perché $\frac{1}{h}\sum_R \chi^{(\alpha)*}(O_R)\chi^{(\beta)}(O_R) = \delta_{\alpha\beta}$, in quanto, se $\alpha \neq \beta$, la somma si riduce a quella delle radici N-esime dell'unità, che vale zero, e se $\alpha = \beta$ la somma è uguale al numero di traslazioni.

I livelli elettronici sono perciò definiti dal vettore d'onda $\vec{k}$ e non sono degeneri quando si consideri la sola simmetria di traslazione. Le funzioni d'onda di un certo livello $\vec{k}$ devono soddisfare alla relazione:

$$T_\tau\psi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r}+\vec{\tau}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}}\psi_k(\vec{r}), \tag{4.22}$$

che è il caso particolare della (4.5) per l'operatore di traslazione. Questo è il teorema di Bloch; esso dice sostanzialmente che traslare l'autofunzione del cristallo di un vettore reticolare $\vec{\tau}$ equivale a moltiplicarla per il fattore di fase $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{\tau})$.

Il teorema di Bloch si può scrivere anche in un altro modo più comunemente usato. Dividendo ambo i membri della (4.22) per $e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}}$ e per $e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}}$ si ottiene:

$$\frac{\psi_k(\vec{r}+\vec{\tau})}{e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{\tau})}} = \frac{\psi_k(\vec{r})}{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}. \tag{4.23}$$

Questo significa che il rapporto $\psi_k(\vec{r})/e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ è una funzione periodica, cioè che le autofunzioni che rappresentano gli stati elettronici del cristallo (funzioni di Bloch) hanno la forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}), \tag{4.24}$$

dove la $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ è una funzione che ha la periodicità di traslazione del cristallo.

È evidente l'enorme semplificazione introdotta da questo teorema. Abbiamo trovato un buon numero quantico, il vettore d'onda $\vec{k}$, e potremo allora risolvere l'equazione (3.20) separatamente per ogni diverso valore di $\vec{k}$. Le energie sono funzioni di $\vec{k}$, e costituiscono le bande di energia $E_n(\vec{k})$, dove il vettore $\vec{k}$ può essere trattato come un vettore continuo per cristalli estesi, in virtù della (4.21), e l'indice n sta ad indicare che per ogni rappresentazione irriducibile definita da un valore di $\vec{k}$ si possono avere più autovalori dell'equazione di Schrödinger, perché la corrispondenza tra autovalori e rappresentazioni descritta nel paragrafo 4.1 è univoca e non biunivoca. Si può anche osservare che la forma (4.24) delle funzioni d'onda garantisce la periodicità della densità elettronica, dato che la densità è la somma dei moduli al quadrato degli stati occupati (vedere §3.5).

Alla simmetria di traslazione, che definisce il vettore d'onda $\vec{k}$ quale buon numero quantico, si può ora applicare l'inversione del tempo, e si ottengono degenerazioni aggiuntive. Nel caso non si consideri esplicitamente la dipendenza dallo spin, si ha infatti

$$Te^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k^*(\vec{r}), \tag{4.25}$$

che è indipendente dalla (4.24) e ci assicura che $E_n(\vec{k}) = E_n(-k)$, anche in assenza di simmetria di inversione. Se si considera la dipendenza dallo spin lo stato che si ottiene è $\begin{pmatrix} \psi_2^*(-k) \\ -\psi_1^*(-k) \end{pmatrix}$, per cui lo stato $-\vec{k}$ ha spin opposto allo stato $\vec{k}$ e non è necessariamente degenere per $k \neq 0$, in quanto lo spin è cambiato. Il teorema di Kramer è ugualmente verificato perché la degenerazione doppia permane in quanto gli stati $\vec{k}$ e $-\vec{k}$ di spin opposto sono degeneri.

4.3 Zona di Brillouin e bande di energia

4.3.1 Zona ridotta

Il teorema di Bloch nella forma (4.22) ci dice che i vettori $\vec{k}$ sono definiti a meno di un vettore del reticolo reciproco perché $\vec{k}$ e $\vec{k}+\vec{h}$ producono lo stesso fattore di fase, essendo

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} = e^{i(\vec{k}+\vec{h})\cdot\vec{\tau}}, \tag{4.26}$$

per ogni vettore di traslazione $\vec{\tau}$ e per ogni vettore del reticolo reciproco $\vec{h}$. È perciò comune consuetudine limitare i valori di $\vec{k}$ a una regione dello spazio

reciproco che contenga l'origine e tale che due qualunque vettori $\vec{k}$ appartenenti a tale regione differiscano per meno di un vettore del reticolo reciproco. Tale regione coincide con la prima zona di Brillouin (la più piccola) descritta nel § 1.8; essa può essere ottenuta in pratica bisecando con piani perpendicolari i vettori del reticolo reciproco e considerando il volume più piccolo racchiuso da tali piani. Esistono allora N valori possibili di $\vec{k}$ in tale zona, dove N è il numero di celle, i cui valori specifici sono dati dalla (4.21) in virtù delle condizioni periodiche al contorno. Le energie degli elettroni, soluzioni dell'equazione di Schrödinger o di Pauli, sono perciò funzioni di $\vec{k}$, e si può mostrare che sono funzioni regolari e continue di $\vec{k}$ per un cristallo infinito. Si deve anche osservare che per ogni valore di $\vec{k}$ esistono infiniti stati con le stesse proprietà di simmetria di traslazione, e perciò occorrerà usare un secondo numero quantico (indice di banda) che definisce il valore dell'energia. Le funzioni $E_n(\vec{k})$ costituiscono le cosiddette "bande di energia" per gli elettroni del cristallo nello schema della zona ridotta. Esse sono gli autostati dell'equazione:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + U_c(\vec{r})\right] \psi_n(\vec{k},\vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi_n(\vec{k},\vec{r}), \tag{4.27}$$

dove $U_c(\vec{r})$ rappresenta il potenziale periodico medio di un elettrone nel cristallo descritto nel § 3.4 e le $\psi_n(\vec{k},\vec{r})$ sono funzioni di Bloch della forma (4.24).

4.3.2 Esempi

A titolo di esempio possiamo ricavare la zona ridotta di alcuni tipici cristalli.

a) *Caso unidimensionale:* Il vettore di traslazione elementare è a nel reticolo diretto in una direzione fissata $\vec{\tau} = a(1,0,0)$; la cella elementare del reticolo reciproco è individuata dal vettore di traslazione $h_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$. La prima zona di Brillouin è il segmento nello spazio reciproco compreso tra $-\frac{\pi}{a}$ e $+\frac{\pi}{a}$.

b) *Casi bidimensionali:* Ognuno dei cinque reticoli di Bravais del § 1.5 definisce nello spazio reciproco una prima zona di Brillouin. Consideriamo per esempio il reticolo esagonale piano che ha per cella elementare il rombo a 120° e che ci dà la simmetria di traslazione sul piano perpendicolare all'asse ottico della maggior parte dei cristalli lamellari (esempio tipico la grafite). La cella elementare è definita da due vettori

$$\vec{\tau}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)$$
$$\vec{\tau}_2 = a\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

dove si è denotata con a la lunghezza dei lati dell'esagono. La cella elementare del reticolo reciproco è definita dai due vettori:

$$\vec{h}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right)$$
$$\vec{h}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right).$$

La prima zona di Brillouin è quindi un esagono regolare, come si può verificare bisecando tutti i vettori del reticolo reciproco di più piccola lunghezza. Il reticolo diretto e la zona di Brillouin sono riportati nella fig. 4.1.

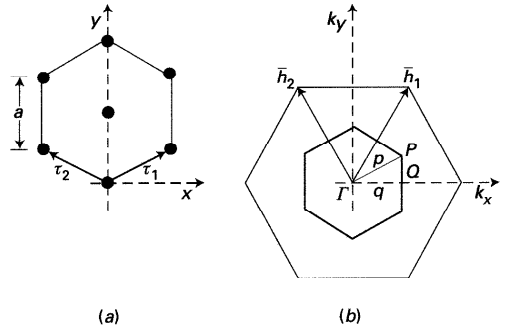


Figura 4.1
Reticolo diretto di un cristallo piano esagonale (*a*) e reticolo reciproco con indicazione della prima zona di Brillouin (*b*).

c) *Casi tridimensionali:* Ciascuno dei 14 reticoli di Bravais del § 1.6 possiede una propria zona ridotta, che può essere facilmente ottenuta dalla cella elementare del reticolo reciproco.

Il reticolo cubico semplice per esempio ha come zona di Brillouin un cubo di lato $\frac{2\pi}{a}$.

Il reticolo cubico a corpo centrato (C.I.) ha cella elementare:

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{2}(1,1,\bar{1}) \quad \vec{\tau}_2 = \frac{a}{2}(\bar{1},1,1) \quad \vec{\tau}_3 = \frac{a}{2}(1,\bar{1},1)$$

ed ha, come cella elementare del reticolo reciproco:

$$\vec{h}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,1,0) \quad \vec{h}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,1) \quad \vec{h}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,0,1).$$

La zona di Brillouin è perciò il dodecaedro regolare ottenuto bisecando tutti i 12 vettori del tipo $\langle 1,1,0\rangle$. Esso è mostrato nella fig. 4.2.

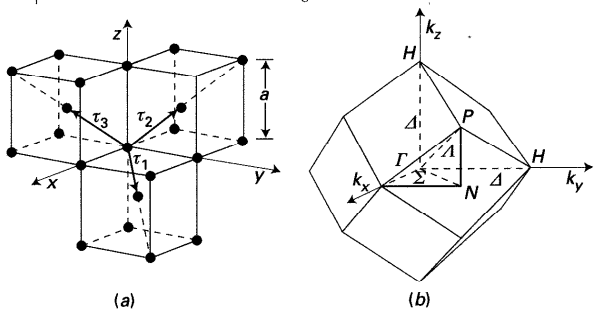


Figura 4.2
Reticolo diretto (*a*) e prima zona di Brillouin (*b*) di un reticolo cubico a corpo centrato (CI).

Il reticolo cubico a facce centrate (C.F.) di cella elementare:

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad \vec{\tau}_2 = \frac{a}{2}(0,1,1) \quad \vec{\tau}_3 = \frac{a}{2}(1,0,1)$$

ha la cella elementare del reticolo reciproco definito dai tre vettori:

$$\vec{h}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,1,\bar{1}) \quad \vec{h}_2 = \frac{2\pi}{a}(\bar{1},1,1) \quad \vec{h}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,\bar{1},1).$$

La zona di Brillouin viene ottenuta bisecando i vettori di modulo più piccolo del reticolo reciproco. Si ottiene in tal modo un poliedro con sei facce quadrate con centro nei punti $\frac{2\pi}{a}[1,0,0]$ e con otto facce esagonali con centro nei punti $\frac{2\pi}{a}\left[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]$ come indicato in fig. 4.3.

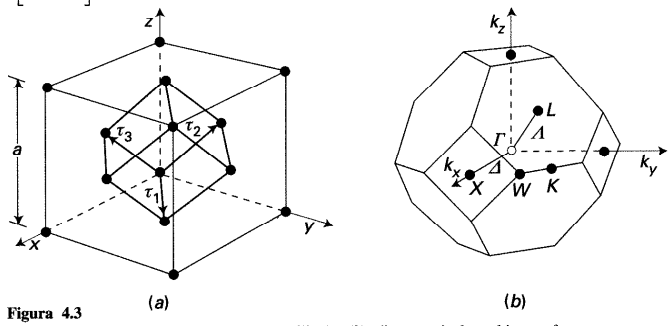


Figura 4.3
Reticolo diretto (*a*), e prima zona di Brillouin (*b*) di un reticolo cubico a facce centrate (CF).

Lo schema che abbiamo ora descritto è chiamato della "zona ridotta", perché tutti i valori possibili di $\vec{k}$ sono limitati entro la prima zona di Brillouin. In realtà questa schematizzazione è arbitraria perché i buoni numeri quantici sono l'energia ed il vettore $\vec{k}$ definito a meno di un vettore del reticolo reciproco. È possibile utilizzare altri schemi, tra i quali possiamo menzionare quello della "zona estesa", che consiste nell'attribuire ogni banda di energia $E_n(\vec{k})$ ad una diversa zona di Brillouin, in ordine di energia crescente. Si può allora scrivere più semplicemente l'energia degli elettroni come $E(\vec{k})$, con k esteso a tutto lo spazio del reticolo reciproco, e analogamente $\psi(\vec{k},\vec{r})$. Lo schema della "zona estesa" è di particolare utilità quando il potenziale del cristallo $U_C(\vec{r})$ si scosta poco da una costante $V(0)$ perché in tal caso le soluzioni, in prima approssimazione, nello schema della zona estesa, coincidono con quelle degli elettroni liberi e sono:

$$\psi(\vec{k}',\vec{r}) = e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \tag{4.28}$$

$$E(k') = V(0) + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}, \tag{4.29}$$

dove $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{h}$, e $\vec{h}$ indica tutti i vettori del reticolo reciproco, incluso lo zero.

4.4 Proprietà delle bande e loro degenerazioni

4.4.1 Considerazioni generali

Le bande di energia, $E_n(\vec{k})$ nello schema della zona ridotta, possiedono alcune proprietà generali che sono dovute alle altre operazioni di simmetria dell'hamiltoniana del cristallo. Per quanto riguarda le simmetrie del gruppo spaziale del cristallo, ricordando le considerazioni generali del paragrafo 4.1, otteniamo subito che, se $\psi_n(\vec{k},\vec{r})$ è un'autofunzione del cristallo di una certa energia $E_n(\vec{k})$ e indichiamo con O_R una operazione di rotazione, abbiamo che

$$O_R\psi_n(\vec{k},\vec{r}) = \psi_n(\vec{k},R^{-1}\vec{r}) \tag{4.30}$$

è una autofunzione che appartiene alla stessa energia. Come conseguenza del teorema di Bloch nella forma (4.24) si ha poi:

$$\psi_n(\vec{k},R^{-1}\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot R^{-1}\vec{r}}u_k(R^{-1}\vec{r}) = e^{iR\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(R^{-1}\vec{r}), \tag{4.31}$$

e quindi si ottiene che:

$$E(R\vec{k}) = E(\vec{k}). \tag{4.32}$$

Si può perciò affermare che la funzione $E_n(\vec{k})$ che definisce ogni banda di energia ha tutta la simmetria del cristallo. È perciò sufficiente conoscere il valore di

$E(\vec{k})$ in una parte della zona di Brillouin i cui punti non sono collegati da un'operazione di simmetria. In un cristallo cubico per esempio, basta considerare un quarantottesimo della zona di Brillouin, perché 48 sono le operazioni del gruppo cubico O_h come mostrato nella tabella 1.5. In un cristallo bidimensionale quale la grafite basta considerare il triangolo $\Gamma - P - Q$ della fig. 4.1.

Per i punti appartenenti alla zona di Brillouin esistono alcune operazioni di simmetria R, per cui:

$$R\vec{k} = \vec{k} + \vec{h}, \tag{4.33}$$

dove $\vec{h}$ è nullo per i punti interni e può essere non nullo per punti alla superficie della zona di Brillouin. In tal caso le funzioni d'onda collegate da tali operazioni di simmetria hanno lo stesso $\vec{k}$.

Le operazioni che soddisfano la (4.33) formano il piccolo gruppo G_k del vettore $\vec{k}$; esso fornisce la classificazione dei livelli di energia e consente la possibilità di avere una degenerazione di livelli a quel valore di $\vec{k}$. La degenerazione si verifica quando $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ e $\psi(\vec{k}, R^{-1}\vec{r})$ sono linearmente indipendenti per alcune operazioni di G_k. D'altra parte sappiamo che le autofunzioni linearmente indipendenti associate ad un certo livello sono le basi per le rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria, e questo vale anche per il piccolo gruppo G_k secondo i principi generali del §4.1. Perciò si possono prevedere le degenerazioni possibili a tutti i valori di $\vec{k}$ considerando tutte le rappresentazioni irriducibili dei gruppi spaziali G_k, costruite secondo le regole generali del §4.1.

Nel punto $\vec{k} = 0$, chiamato generalmente punto Γ, la condizione (4.33) è verificata con $\vec{h} = 0$ per tutte le operazioni di simmetria del cristallo, e perciò in questo punto si ha la massima varietà di stati, che sono quelli corrispondenti al gruppo spaziale del cristallo in considerazione.

Esempio: reticolo cubico O_h e reticolo della zincoblenda

A titolo di esempio, senza volerci addentrare in tutta la casistica delle diverse simmetrie, possiamo richiamare il fatto che in un cristallo cubico si avranno nel punto Γ due tipi di livelli a degenerazione uno di simmetria diversa, un tipo di livello due volte degenere e due tipi di livelli tre volte degeneri. Un cristallo cubico infatti ha almeno 24 operazioni di simmetria (48 se esiste anche l'inversione), suddivise in 5 classi (10 classi con inversione), come mostrato nella tabella 4.2. Allora le prime due regole fondamentali del paragrafo 4.1 sono sufficienti per stabilire che le rappresentazioni irriducibili hanno le dimensioni sopra citate. La terza regola (ortogonalità) consente di ottenere anche i caratteri, che sono riportati a titolo di esempio nella tabella 4.2 per il gruppo O_h.

Nella tabella 4.3 riportiamo le operazioni del gruppo spaziale della zincoblenda e nella tabella 4.4 i caratteri delle rappresentazioni del gruppo semplice e del gruppo doppio a $\vec{k} = 0$. Osserviamo che esistono tre rappresentazioni aggiuntive nel gruppo

Tabella 4.2
Classificazione delle rappresentazioni irriducibili del gruppo O_h. Le operazioni sono quelle riportate nella tabella 1.5, e sono suddivise in classi, con indicazione del numero di operazioni di simmetria di ogni classe. Nella prima colonna sono riportate le nomenclature usate per le rappresentazioni da P.L. Bauckaert, R. Smoluchowski, e E. Wigner, Phys. Rev. **50**, 58 (1936), e da F.C. von der Lage e H.A. Bethe, Phys. Rev. **71**, 612 (1947), e nelle colonne successive i valori dei caratteri corrispondenti alle diverse operazioni di simmetria.

B.S.W.	L.B.	E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	I	$3IC_4^2$	$6IC_4$	$6IC_2$	$8IC_3$
Γ_1	Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	Γ_2^+	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1
Γ_{12}	Γ_3^+	2	2	0	0	−1	2	2	0	0	−1
Γ'_{15}	Γ_4^+	3	−1	1	−1	0	3	−1	1	−1	0
Γ'_{25}	Γ_5^+	3	−1	−1	1	0	3	−1	−1	1	0
Γ'_1	Γ_1^-	1	1	1	1	1	−1	1	−1	−1	−1
Γ'_2	Γ_2^-	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1
Γ'_{12}	Γ_3^-	2	2	0	0	−1	−2	−2	0	0	1
Γ_{15}	Γ_4^-	3	−1	1	−1	0	−3	1	−1	1	0
Γ_{25}	Γ_5^-	3	−1	−1	1	0	−3	1	1	−1	0

Nota: Per le operazioni di una stessa classe, il carattere è il medesimo.

Tabella 4.3
Operazioni di simmetria del reticolo della zincoblenda (gruppo tetraedrico T_d).

Classe	Operaz.	Trasf.	Classe	Operaz.	Trasf.
E	$\{E \mid 0\}$	$x\ y\ z$	IC_4	$\{I\delta_{4z}^{-1} \mid 0\}$	$y\ \bar{x}\ \bar{z}$
C_4^2	$\{\delta_{2z} \mid 0\}$	$\bar{x}\ \bar{y}\ z$		$\{I\delta_{4z} \mid 0\}$	$\bar{y}\ x\ \bar{z}$
	$\{\delta_{2x} \mid 0\}$	$x\ \bar{y}\ \bar{z}$		$\{I\delta_{4x}^{-1} \mid 0\}$	$\bar{x}\ z\ \bar{y}$
	$\{\delta_{2y} \mid 0\}$	$\bar{x}\ y\ \bar{z}$		$\{I\delta_{4x} \mid 0\}$	$\bar{x}\ \bar{z}\ y$
C_3	$\{\delta_{3xyz}^{-1} \mid 0\}$	$z\ x\ y$		$\{I\delta_{4y}^{-1} \mid 0\}$	$\bar{z}\ y\ x$
	$\{\delta_{3xyz} \mid 0\}$	$y\ z\ x$		$\{I\delta_{4y} \mid 0\}$	$z\ y\ \bar{x}$
	$\{\delta_{3x\bar{y}z}^{-1} \mid 0\}$	$z\ \bar{x}\ \bar{y}$	IC_2	$\{I\delta_{2xy} \mid 0\}$	$\bar{y}\ \bar{x}\ z$
	$\{\delta_{3x\bar{y}z} \mid 0\}$	$\bar{y}\ \bar{z}\ x$		$\{I\delta_{2xz} \mid 0\}$	$\bar{z}\ y\ \bar{x}$
	$\{\delta_{3x\bar{y}\bar{z}}^{-1} \mid 0\}$	$\bar{z}\ \bar{x}\ y$		$\{I\delta_{2yz} \mid 0\}$	$x\ z\ \bar{y}$
	$\{\delta_{3x\bar{y}\bar{z}} \mid 0\}$	$\bar{y}\ z\ \bar{x}$		$\{I\delta_{2x\bar{y}} \mid 0\}$	$y\ x\ z$
	$\{\delta_{3xy\bar{z}}^{-1} \mid 0\}$	$\bar{z}\ x\ \bar{y}$		$\{I\delta_{2\bar{x}z} \mid 0\}$	$z\ y\ x$
	$\{\delta_{3xy\bar{z}} \mid 0\}$	$y\ \bar{z}\ \bar{x}$		$\{I\delta_{2y\bar{z}} \mid 0\}$	$x\ z\ y$

doppio, la Γ_6, Γ_7 e Γ_8, di degenerazione rispettivamente 2, 2, e 4. Analoghe rappresentazioni aggiuntive si possono ricavare per il gruppo doppio di O_h ($\Gamma_6^+, \Gamma_7^+, \Gamma_8^+$ e $\Gamma_6^-, \Gamma_7^-, \Gamma_8^-$). Si può subito osservare che la presente classificazione consente di otte-

Tabella 4.4
Caratteri di tutte le rappresentazioni irriducibili del gruppo doppio T_d'. Le rappresentazioni aggiuntive, caratterizzate dal fatto che E e $\overline{E}$ hanno carattere opposto, sono quelle appropriate a funzioni spinoriali. Le rappresentazioni in cui E e $\overline{E}$ hanno lo stesso carattere coincidono con quelle che si otterrebbero dal gruppo semplice della tabella 4.3.

Operaz. / Rappres.	E	$\overline{E}$	$3C_4^2, 3\overline{C}_4^2$	$6IC_4$	$6I\overline{C}_4$	$6IC_2, 6I\overline{C}_2$	$8C_3$	$8\overline{C}_3$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	−1	−1	−1	1	1
Γ_{12}	2	2	2	0	0	0	−1	−1
Γ_{15}	3	3	−1	−1	−1	1	0	0
Γ_{25}	3	3	−1	1	1	−1	0	0
Γ_6	2	−2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	−1
Γ_7	2	−2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	−1
Γ_8	4	−4	0	0	0	0	−1	1

nere immediatamente l'effetto dell'interazione spin-orbita in corrispondenza ai vari stati. Applicando infatti l'espressione (4.12), con $D^{1/2} = 2\cos\alpha/2$, si ottiene per esempio dalla tabella 4.4 la seguente corrispondenza:

$$\Gamma_1 \to \Gamma_6,\ \Gamma_2 \to \Gamma_7,\ \Gamma_{12} \to \Gamma_6 + \Gamma_7,$$

$$\Gamma_{15} \to \Gamma_8 + \Gamma_7,\ \Gamma_{25} \to \Gamma_8 + \Gamma_6 .$$

In modo analogo si ottiene la classificazione dei livelli a tutti i punti della zona di Brillouin per tutte le possibili simmetrie spaziali.

4.4.2 Punti critici e linee di simmetria

Prima di lasciare l'argomento generale delle bande di energia, è utile segnalare che le proprietà di simmetria sopra menzionate consentono di stabilire che in alcuni punti della zona di Brillouin, detti "punti critici", si ha la condizione:

$$\vec{\nabla}_k E_n(\vec{k}) = 0. \tag{4.34}$$

Critico è sempre il punto $\Gamma(\vec{k} = 0)$ in virtù della inversione del tempo. Anche i punti $X(\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(1,0,0))$ e $L\left(\vec{k} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\right)$ della zona di Brillouin di un cristallo cubico a facce centrate riportata nella fig. 4.3 sono punti critici, come si può subito vedere considerando tre direzioni ortogonali attorno a tali punti ed osservando che per tali direzioni la simmetria del cristallo impone che la curva sia simmetrica attorno al punto considerato, cioè abbia derivata nulla in quel punto. Un altro punto critico è il punto Q della zona di Brillouin della grafite riportata nella fig. 4.1.

Nella direzione $\Gamma - Q$ infatti la curva $E(\vec{k})$ è simmetrica attorno al punto Q in virtù dell'inversione temporale e del fatto che con la traslazione di un vettore $\vec{h}$ l'energia non cambia. Nella direzione PQ la curva $E(\vec{k})$ è simmetrica attorno al punto Q in virtù della rotazione di π attorno all'asse x.

Come già spiegato, gli stati elettronici nei punti critici e lungo le linee di simmetria si ottengono dalle rappresentazioni irriducibili del gruppo del vettore $\vec{k}$, G_k cioè dal sottogruppo del cristallo le cui operazioni soddisfano la condizione (4.33). Gli stati così classificati lungo le linee di simmetria della zona di Brillouin devono poi collegarsi con gli stati similmente classificati nei punti di maggiore simmetria in modo che i caratteri delle rappresentazioni si conservino per le operazioni comuni ai due gruppi. Se due stati lungo una linea si incrociano in un punto, la somma dei caratteri delle loro rappresentazioni irriducibili deve essere uguale al carattere della rappresentazione irriducibile in quel punto. Si ottengono così relazioni di compatibilità che consentono di raccordare le bande di energia di linee e punti della zona.

Esempio: linee Λ e Δ nella zincoblenda

A titolo di esempio, diamo nelle tabelle 4.5 e 4.6 le rappresentazioni del gruppo doppio e del gruppo semplice nelle direzioni [100] (linea Δ) e [111] (linea Λ) per il reticolo della zincoblenda. Le rappresentazioni del gruppo semplice coincidono con quelle per cui $\chi(E) = \chi(\bar{E})$. Le rappresentazioni per spinori sono quelle per cui $\chi(E) = -\chi(\bar{E})$.

Dal fatto che il gruppo di $\vec{k}$ è un sottogruppo del gruppo spaziale a $k = 0$ si ottengono immediatamente le compatibilità tra rappresentazioni lungo linee di simmetria e punti di simmetria, verificando la condizione che la somma dei caratteri delle rappresentazioni a $k \neq 0$ sia uguale al carattere della rappresentazione corrispondente a $k = 0$ per le operazioni comuni ai due gruppi. Si vede in tal modo per esempio che Γ_{15} si divide nella direzione Λ in $\Lambda_1 + \Lambda_3$ e nella direzione Δ in $\Delta_1 + \Delta_5$, Γ_{12} in $\Lambda_1 + \Lambda_2$ e $\Delta_1 + \Delta_2$, e così via.

Tabella 4.5
Rappresentazioni del gruppo doppio lungo la linea Δ in cristalli con la simmetria della zincoblenda. Le rappresentazioni del gruppo semplice, che hanno $\chi(E) = \chi(\overline{E})$, sono incluse.

Operaz. / Rappres.	E	$\overline{E}$	$C_4^2, \overline{C}_4^2$	$IC_2(y,z), I\overline{C}_2(y,\overline{z})$	$IC_2(y,\overline{z}), IC_2(y,z)$
Δ_1	1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	1	−1	−1
Δ_3	1	1	−1	1	−1
Δ_4	1	1	−1	−1	1
Δ_5	2	−2	0	0	0

Nota: Δ_3 e Δ_4 sono sempre degeneri per inversione del tempo.

Tabella 4.6
Rappresentazioni irriducibili del gruppo doppio lungo la linea Λ in cristalli con la simmetria della zincoblenda (quelle che sono anche rappresentazioni del gruppo semplice hanno $\chi(E) = \chi(\overline{E})$).

Operaz. / Rappresent.	E	$\overline{E}$	$3IC_2$	$3\overline{I}C_2$	$2C_3$	$2\overline{C}_3$
Λ_1	1	1	1	1	1	1
Λ_2	1	1	−1	−1	1	1
Λ_3	2	2	0	0	−1	−1
Λ_4	1	−1	i	$-i$	−1	1
Λ_5	1	−1	$-i$	i	−1	1
Λ_6	2	−2	0	0	1	−1

Una simile analisi si può effettuare con il gruppo doppio. Si ottengono nelle direzioni Λ e Δ le compatibilità

$$\Gamma_8 \to \Lambda_4 + \Lambda_5 + \Lambda_6, \quad \Gamma_7 \to \Lambda_6, \quad \Gamma_6 \to \Lambda_6$$

$$\Gamma_8 \to 2\,\Delta_5\,.$$

4.5 Occupazione delle bande e distinzione tra metalli e isolanti

4.5.1 Considerazioni generali

La struttura delle bande di energia è determinata dalla simmetria del cristallo e dal suo potenziale $U_c(\vec{r})$; da essi dipendono i valori $E_n(\vec{k})$. Gli elettroni presenti nel cristallo occupano i livelli secondo la statistica di Fermi, e questo determina le proprietà elettriche e ottiche dei cristalli. I livelli più interni degli atomi non vengono praticamente influenzati dagli altri atomi del cristallo e le corrispondenti bande di energia sono piatte e ben separate le une dalle altre. Esse sono totalmente occupate dagli elettroni degli atomi che sono presenti nel numero richiesto per occuparle. I livelli più esterni degli atomi, che formano il legame chimico quando gli atomi si avvicinano e formano i cristalli, diventano bande di energia. Esse sono a disposizione degli elettroni di valenza che ne occuperanno i livelli più bassi fino a un livello massimo chiamato "livello di Fermi".

Dalla struttura delle bande di energia e dal numero di elettroni per cella elementare dipenderà se il livello di Fermi cade all'interno di una banda o all'estremo superiore di una banda. Nel primo caso il solido è un metallo e nel secondo caso un isolante. La distinzione è chiaramente intuibile, se si pensa che nel primo caso esistono stati elettronici infinitamente vicini nei quali gli elettroni possono spostarsi per azione di un debole campo elettrico (conducibilità elettrica) o della radiazione (assorbimento), mentre nel secondo caso gli elettroni non possono modificare la

loro distribuzione nello spazio $\vec{k}$ perché tutti i livelli della banda sono occupati, e quindi per ogni elettrone che si sposta da $\vec{k}$ a $\vec{k}'$ si deve avere un elettrone che si sposta da $\vec{k}'$ a $\vec{k}$. Transizioni tra bande diverse sono in linea di principio possibili sia per effetto della radiazione che per effetto di campi elettrici, ma occorre che le frequenze della radiazione superino un certo valore dipendente dalla separazione di energia tra le bande (intervallo di energia proibita E_g), o che l'intensità del campo elettrico sia sufficientemente grande.

In un cristallo con simmetria traslazionale in una sola direzione per esempio, quale potrebbe essere una lunga molecola organica a catena lineare, come il poliacetilene, la distinzione tra metallo e isolante è immediatamente possibile sulla base del fatto che in tale caso non ci sono operazioni di simmetria che possano produrre una degenerazione di livelli in nessun particolare valore di $\vec{k}$ e perciò le bande sono tutte separate e non si possono intersecare, come mostrato nella fig. 4.4. È allora evidente che la distinzione tra metalli e isolanti può essere stabilita semplicemente in base al numero di elettroni presenti in ogni cella elementare del cristallo. Poiché il numero di possibili valori di $\vec{k}$ è uguale al numero di celle N, tenendo conto della duplice possibilità di spin ($\pm 1/2\hbar$) si occupa completamente una banda con $2N$ elettroni, cioè con due elettroni per cella elementare. È allora chiaro che, nel caso di simmetria di traslazione unidimensionale, cristalli con un numero dispari di elettroni per cella elementare devono essere metalli come indicato schematicamente nella fig. 4.4b. Cristalli con un numero pari di elettroni per cella elementare sono isolanti, e il massimo della banda pienamente occupata (banda di valenza) può essere al centro della zona, o all'estremo di zona secondo il numero totale di elettroni.

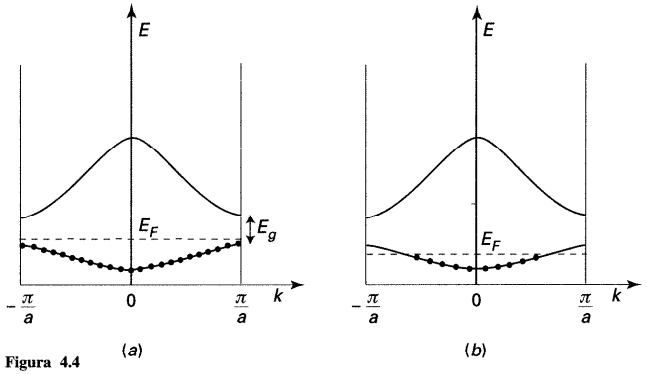


Figura 4.4
Bande di energia nella prima zona di Brillouin di un cristallo unidimensionale. A sinistra è rappresentato un isolante: il livello di Fermi ha energia in corrispondenza al massimo della banda di valenza ed una "gap" di energia E_g separa gli stati elettronici occupati da quelli vuoti nella banda di conduzione. A destra è rappresentato un metallo: il livello di Fermi cade a metà di una banda e vi sono stati elettronici vuoti ad energia infinitamente vicine a quelle degli stati occupati.

Nei cristalli tridimensionali, come vedremo meglio in seguito, le condizioni per la distinzione fra metalli e isolanti sono più sottili a causa delle possibili degenerazioni dovute alla simmetria spaziale.

I valori degli intervalli di energia proibita e la forma e larghezza delle bande di energia dipendono dal potenziale del cristallo in esame e vanno calcolati caso per caso, anche se considerazioni generali legate alla simmetria consentono di stabilire regole per la sequenza dei diversi livelli in ordine di energia crescente.

4.5.2 Reticoli unidimensionali

Fino a poco tempo fa i reticoli unidimensionali erano un'astrazione matematica, ma recentemente i cristalli di poliacetilene a catena lineare e superreticoli artificiali con periodicità in una sola direzione hanno reso il problema unidimensionale di interesse fisico.

Un modello risolubile esattamente è quello di Kronig e Penney (una catena infinita di buche di potenziale), ma anziché affrontare il calcolo preciso di tale modello noi preferiamo ricavare conclusioni qualitative appropriate a qualsiasi potenziale usando metodi approssimati.

Un semplice argomento può essere invocato per collegare il valore delle "gap" di energia alle trasformate di Fourier del potenziale del cristallo $V\left(n\frac{2\pi}{a}\right)$, quando tale potenziale sia sufficientemente debole da poter essere trattato in modo perturbativo su un potenziale medio costante $V(0)$. Le energie imperturbate sono quelle dell'elettrone libero con il k definito nella zona di Brillouin (intervallo $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$):

$$E_n^{(0)} = V(0) + \frac{\left|k + n\frac{2\pi}{a}\right|^2 \hbar^2}{2m}, \tag{4.35}$$

e le funzioni imperturbate sono le onde piane

$$\psi_n^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{Na}} e^{i\left(k + n\frac{2\pi}{a}\right)x}. \tag{4.36}$$

Poiché $\vec{k}$ è definito nella zona di Brillouin, si vede dalle formule precedenti che esiste una degenerazione a centro zona o agli estremi di zona. Tale degenerazione viene rimossa al primo ordine introducendo il potenziale periodico. La separazione che si ottiene è di $2\left|V\left(n\frac{2\pi}{a}\right)\right|$, con n intero. Infatti, considerando per esempio l'estremo $k = \frac{\pi}{a}$, si ha degenerazione per gli autovalori (4.35) calcolati per $n = 0$ e $n = -1$. Le autofunzioni (4.36) sono allora

$$\psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{Na}} e^{i\frac{\pi}{a}x}, \text{ e } \psi_2^0 = \frac{1}{\sqrt{Na}} e^{-i\frac{\pi}{a}x}. \tag{4.37}$$

L'elemento di matrice del potenziale del cristallo tra queste due funzioni è

$$V\left(\frac{2\pi}{a}\right) = \frac{1}{Na}\int dx V(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}x}, \tag{4.38}$$

cioè la trasformata di Fourier del potenziale di argomento uguale al 1° vettore del reticolo reciproco. La perturbazione al primo ordine produce perciò come autofunzioni le combinazioni simmetriche e antisimmetriche delle funzioni imperturbate, con autovalori

$$E_{\pm}^{(1)} = V(0) + \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2m} \pm V\left(\frac{2\pi}{a}\right). \tag{4.39}$$

Analogo ragionamento può essere fatto per tutti gli estremi e conduce alle seguenti conclusioni di validità generale.

a) Gli intervalli di energia proibita sono tanto più grandi quanto più il potenziale si scosta da un potenziale uniforme.

b) Al crescere dell'energia gli intervalli di energia proibita tendono a diminuire perché $V\left(n\frac{2\pi}{a}\right)$ è generalmente decrescente al crescere di n.

Un simile procedimento si può applicare a tutti i punti k sviluppando le funzioni d'onda nelle onde piane (4.36) e determinando i coefficienti con il metodo variazionale, o con la teoria delle perturbazioni. Nel primo caso si ottengono gli autovalori come soluzioni dell'equazione secolare

$$\det\left|(E_{n,n'}^{(0)} - E)\delta_{n,n'} + V_{n,n'}\left[\frac{2\pi}{a}(n - n')\right]\right| = 0. \tag{4.40}$$

Nel secondo caso si ottiene

$$E_n(k) \simeq E_n(0) + \sum_{n'} \frac{V_{n,n'}^2\left[(n - n')\frac{2\pi}{a}\right]}{E_n(0) - E_{n'}(0)}. \tag{4.41}$$

Questi risultati sono illustrati nella fig. 4.5 dove vengono presentate le bande a potenziale costante (elettroni liberi) e quelle che si ottengono considerando l'effetto perturbativo del potenziale cristallino nella rappresentazione estesa e in quella ridotta. Da ora in poi considereremo sempre la sola rappresentazione ridotta.

Si può anche notare che le condizioni di simmetria precedentemente derivate $E(k) = E(-k)$ risultano automaticamente verificate dal calcolo.

4.5.3 Considerazioni generali per i casi tridimensionali

Nel caso tridimensionale le bande possono incrociarsi nei punti di simmetria e si possono avere degenerazioni essenziali delle quali occorre tener conto nel

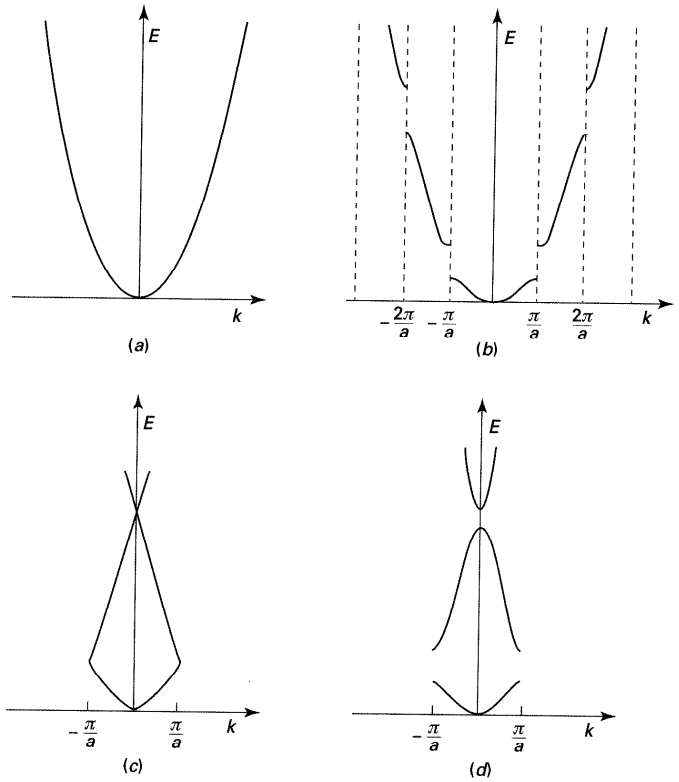


Figura 4.5
Bande di energia nel caso unidimensionale per elettroni liberi in un cristallo con potenziale uniforme (reticolo vuoto) nella rappresentazione estesa (*a*) ed in quella ridotta (*c*) ed effetto del potenziale periodico cristallino nella rappresentazione estesa (*b*) ed in quella ridotta (*d*).

determinare l'occupazione degli stati. Rimane comunque valido il risultato che cristalli con un numero dispari di elettroni per cella elementare non possono essere altro che metalli, perché il livello di Fermi dovrà necessariamente cadere all'interno di una banda. Si capisce subito perché Li, Na, K, Rb e Cs, che cristallizzano in una forma semplice di Bravais con un atomo per cella (cubico a corpo centrato) sono i tipici metalli. Essi hanno un solo elettrone di valenza (l'elettrone ns). Per lo stesso motivo sono metalli Au, Ag e Cu, i quali cristallizzano però nel reticolo cubico

UNIV. DI MILANO - BICOCCA BIBLIOTECA DI FISICA

a facce centrate. Un altro tipico metallo è l'alluminio, che cristallizza pure nel sistema cubico a facce centrate e ha tre elettroni di valenza per cella elementare.

Cristalli con un numero pari di elettroni per cella elementare possono essere sia metalli che isolanti a seconda della particolare simmetria e del numero di elettroni. Solo quando il massimo livello occupato è immediatamente seguito da un intervallo proibito si ha un isolante. Gli elementi del II gruppo per esempio Be, Ca etc. sono metalli pur avendo un numero pari di elettroni per cella. Gli elementi del IV gruppo (C, Si, Ge, Sn) sono isolanti di particolare importanza quando cristallizzano nel sistema tetraedrico (simmetria del diamante) con due atomi per cella (otto elettroni di valenza per cella). I composti chimici (sali e ossidi per esempio) sono in genere isolanti. Tipici isolanti sono gli alogenuri alcalini (NaCl etc.). Essi hannno la simmetria cubica a facce centrate (C.F.) con massimo degli stati occupati Γ_{15}, ben separato dal successivo livello Γ_1. I cinque elettroni di valenza di Cl e l'elettrone di valenza del Na occupano lo stato Γ_{15} e tutti gli stati a energia inferiore sono occupati dagli elettroni più interni. Il "gap" di energia proibita è perciò la separazione tra i due stati Γ_1 e Γ_{15}.

4.6 Elettroni fortemente legati

4.6.1 Considerazioni generali

Non intendiamo in questo corso elementare offrire una descrizione dettagliata dei vari metodi utilizzati per il calcolo dei livelli elettronici nei cristalli. Per questo rinviamo a trattati più specialistici e ad articoli di rassegna. Ci interessa soltanto illustrare alcuni casi di immediato significato fisico che si collegano agli isolanti e ai metalli più tipici.

Consideriamo il caso in cui gli elettroni di valenza siano legati così fortemente ai rispettivi atomi o ioni che sia una buona approssimazione di base considerare gli stati atomici degli elettroni come stati imperturbati del sistema. Tale approssimazione è tanto più accurata quanto più grande è la distanza tra gli atomi, e non è attendibile quando tale distanza diventa molto più piccola dei raggi atomici.

Le funzioni d'onda da scegliere per elettroni fortemente legati saranno combinazioni lineari di funzioni d'onda atomiche centrate sui rispettivi atomi. La simmetria di traslazione del cristallo ci suggerisce la combinazione da scegliere perché impone che la funzione d'onda debba soddisfare al teorema di Bloch. Tale combinazione sarà:

$$\psi_{nlm}(\vec{k},\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\tau} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} u_{nlm}(\vec{r}-\vec{\tau}-\vec{d}), \tag{4.42}$$

dove u_{nlm} indica l'orbitale atomico considerato, $\vec{d}$ il punto origine del sottoreticolo relativo al particolare atomo, $\vec{\tau}$ tutti i possibili vettori di traslazione del cristallo, e N il numero di celle elementari.

Con la funzione precedente si può subito ottenere l'espressione per le bande di energia di elettroni fortemente legati

$$E_{nlm}(\vec{k}) = \frac{\int d\vec{r}\psi^{\star}_{nlm}(\vec{k},\vec{r})H\psi_{nlm}(\vec{k},\vec{r})}{\int d\vec{r}\psi^{\star}_{nlm}(\vec{k},\vec{r})\psi_{nlm}(\vec{k},\vec{r})}, \tag{4.43}$$

dove H è l'hamiltoniana descritta nel capitolo precedente

$$H = \frac{p^2}{2m} + U_c(\vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\tau,d} V_a(\vec{r} - \vec{\tau} - \vec{d}), \tag{4.44}$$

nella quale il potenziale del cristallo U_c può essere espresso come somma di potenziali atomici centrati attorno ai rispettivi atomi.

Il denominatore della (4.43) è necessario perché la funzione di Bloch (4.42) non è in genere normalizzata quando le funzioni atomiche centrate attorno ad atomi diversi si sovrappongono in modo da dare contributi alla normalizzazione. È tuttavia lecito supporre che, per stati fortemente legati, le funzioni atomiche siano concentrate attorno ai nuclei in modo che tali contributi siano trascurabili e quindi il denominatore della (4.43) sia 1, almeno in prima approssimazione. L'espressione per l'energia diventa allora:

$$\begin{aligned} E_{nlm}(\vec{k}) = \frac{1}{N}\sum_{\tau}\sum_{\tau''}\int d\vec{r}\{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\tau}}u^{\star}_{nlm}(\vec{r} - \vec{d} - \vec{\tau})\}\cdot \\ \cdot\left[\frac{p^2}{2m} + \sum_{\tau',d'} V_a(\vec{r} - \vec{\tau}' - \vec{d}')\right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}''}u_{lnm}(\vec{r} - \vec{d} - \vec{\tau}''). \end{aligned} \tag{4.45}$$

Una delle tre somme può essere semplificata con il fattore $\frac{1}{N}$ in quanto produce termini uguali. Scegliamo perciò il termine $\tau = 0$. Inoltre conserviamo soltanto gli integrali in cui tutti i fattori dell'integrando sono riferiti allo stesso centro e ci dànno l'autovalore atomico E_{nl}, o sono riferiti a due centri diversi; gli integrali a tre centri sono di valore molto minore e possono essere trascurati. Abbiamo allora:

$$\begin{aligned} E_{nlm}(\vec{k}) = E_{nl} + \int d\vec{r}|u_{nlm}(\vec{r} - \vec{d})|^2\cdot\left[\sum_{\tau',d'}{}' V_a(\vec{r} - \vec{d}' - \vec{\tau}')\right] + \\ + \sum_{\tau''}{}' e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}''}\int u^{\star}_{nlm}(\vec{r} - \vec{d})V_a(\vec{r} - \vec{d} - \vec{\tau}'')u_{nlm}(\vec{r} - \vec{d} - \vec{\tau}'')d\vec{r}, \end{aligned} \tag{4.46}$$

dove al solito le somme primate indicano che il primo termine ($\tau' = \tau'' = 0$) è escluso dalla sommatoria. Il termine E_{nl} della (4.46) è l'autovalore atomico dato da

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_a(r)\right)u_{nlm}(r) = E_{nl}u_{nlm}(r). \tag{4.47}$$

Il secondo termine dell'eq. (4.46) è una correzione dovuta al campo cristallino (somma dei potenziali degli altri atomi) sul livello di ogni atomo; esso non dipende da $\vec{k}$ e produce soltanto uno spostamento del livello energetico. Il terzo termine è una somma reticolare che può essere limitata a $\vec{\tau}'' = \vec{R}$, dove $\vec{R}$ indica la distanza tra gli atomi più vicini del cristallo. Tale termine è quello che produce la dipendenza dell'energia da $\vec{k}$.

Esso dipende da pochi integrali del tipo

$$\langle u^{\star}_{nlm}(\vec{r})|V_a(\vec{r} - \vec{R})|u_{nlm}(\vec{r} - \vec{R})\rangle, \tag{4.48}$$

i quali diminuiscono all'aumentare di $\vec{R}$ e aumentano al crescere del raggio medio della funzione d'onda. Questi integrali possono essere calcolati, e sono esprimibili in funzione di pochi integrali che dipendono dalla direzione tra i centri e dalla parte radiale della funzione d'onda, $(ss\sigma)$, $(pp\sigma)$, $(pp\pi)$, dove σ, π,... indicano le proiezioni del momento angolare $(0, 1, \ldots)$ sull'asse che unisce i due centri. Se si considerano gli orbitali nella forma reale s, p_x, p_y, p_z,..., dove $p_x = \frac{x}{r}f_1(r) = \frac{p^1 + p^{-1}}{\sqrt{2}}$, $p_y = \frac{y}{r}f_1(r) = \frac{p^1 - p^{-1}}{2i}$, $p_z = \frac{z}{r}f_1(r) = p^{\circ}$, la dipendenza angolare consente di ottenere la dipendenza dai coseni direttori ℓ_x, ℓ_y ,ℓ_z della congiungente i centri; si ottiene

$$\begin{aligned} \langle s \mid s\rangle &= (ss\sigma), \\ \langle s \mid p_x\rangle &= \ell_x(sp\sigma), \\ \langle p_x \mid p_x\rangle &= \ell_x^2(pp\sigma) + (1 - \ell_x^2)(pp\pi), \\ \langle p_x \mid p_y\rangle &= \ell_x\ell_y(pp\sigma) - \ell_x\ell_y(pp\pi), \\ \langle p_x \mid p_z\rangle &= \ell_x\ell_z(pp\sigma) - \ell_x\ell_z(pp\pi). \end{aligned}$$

L'estensione alle funzioni d, con $l = 2$, si ottiene allo stesso modo.

Il calcolo è abbastanza agevole e consente di collegare stati atomici e bande di energia dei cristalli.

La trattazione precedente è in realtà più generale di quanto si penserebbe. Essa può essere estesa utilizzando funzioni atomiche modificate, che hanno la proprietà di essere localizzate sugli atomi, ma hanno un comportamento asintotico diverso dalle funzioni atomiche perché in esse già si tiene conto del potenziale degli altri atomi del cristallo. In tale caso i primi due termini a destra dell'equazione (4.46) sono sostituiti da un autovalore calcolato risolvendo l'equazione di Schrödinger nella cella elementare, e i termini (4.48) vengono calcolati con le nuove funzioni localizzate. Si trova in tal modo che il metodo può essere applicato sia agli stati di valenza occupati dagli elettroni che alle bande a energia più elevata. Questo metodo stabilisce una corrispondenza tra stati atomici e bande di energia dei cristalli che è alla base della teoria del legame chimico nei solidi. Esso consente

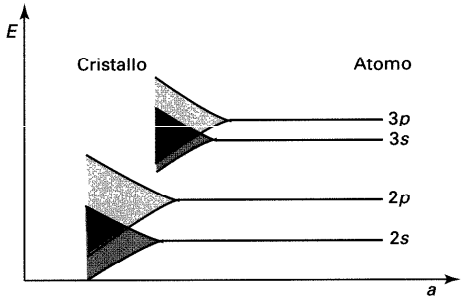


Figura 4.6
Indicazione schematica del fatto che i livelli elettronici degli atomi isolati, al diminuire della loro distanza a, dànno origine alla formazione di bande di energie permesse.

anche di ottenere valori accurati per le bande di energia, usando gli integrali a due centri (4.48) come parametri disponibili.

È istruttivo rappresentare schematicamente sulla base della formula (4.46), i livelli di energia in funzione del parametro reticolare per i diversi stati atomici. Tale rappresentazione schematica viene esemplificata nella fig. 4.6.

Si nota che a distanza reticolare infinita le bande si riducono a livelli atomici con degenerazione uguale al numero di atomi; al diminuire della distanza fra gli atomi i livelli si distribuiscono, in bande sempre più large, fino a quando bande corrispondenti a livelli atomici diversi si mescolano in modo tale che la semplice approssimazione sopra descritta perde la sua validità. In tal caso occorre considerare combinazioni lineari delle diverse funzioni di Bloch (4.42), e risolvere l'equazione di Schrödinger con il metodo variazionale. Più elevata è l'energia, più grandi sono le distanze interatomiche alle quali gli stati non sono più fortemente legati.

Esempio: bande s e bande p di cristalli semplici

È semplice trovare la forma esplicita dell'energia caso per caso. Per gli stati atomici s per esempio ($l = 0$, $m = 0$), caratterizzati da orbitali a simmetria sferica, e per un reticolo cubico a facce centrate (12 atomi primi vicini) si ottiene nella direzione [100] della zona di Brillouin, dove $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\delta, 0, 0)$ con $-1 < \delta < 1$,

$$\begin{aligned} E_{n00}(\vec{k}) &= E_{n00} + \langle |u_{n00}(\vec{r})|^2 U_c'(r)\rangle + \\ &+ (1 + 2\cos\delta\pi)4\langle u_{n00}(\vec{r})|V_a(\vec{r} - \vec{R})|u_{n00}(\vec{r} - \vec{R})\rangle = \\ &= E_{n00} + \alpha + 4\beta(1 + 2\cos\delta\pi), \end{aligned} \tag{4.49}$$

dove si è trascurata la correzione al termine di normalizzazione.

L'integrale a due centri (β) che appare nell'ultimo termine, è certamente negativo perché il potenziale atomico è attrattivo. La forma tipica delle bande di energia che

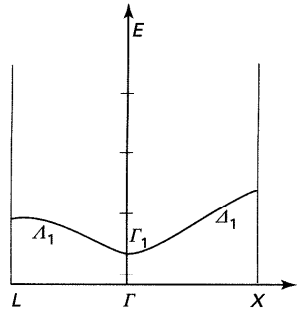


Figura 4.7
Schema di bande di energia di un cristallo c.f.c., calcolate nel modello ad elettroni fortemente legati, partendo da stati atomici di tipo s.

che hanno origine dai livelli atomici s è riportata nella fig. 4.7; il minimo è Γ_1 e il massimo all'estremo X.

Di questo tipo sono per esempio le bande di valenza di metalli, quali Cu, Al, e le bande di conduzione dei gas rari solidi (Ne, Ar, Kr, Xe).

In modo analogo si possono calcolare le energie delle bande p ($l = 1$, $m = 1$, 0, -1), per le quali il massimo si trova nel punto Γ. Infatti, considerando sempre la direzione Δ a titolo di esempio, si trova che gli integrali tra centri vicini indipendenti sono

$$\beta_\sigma = \langle u_{n10}(\vec{r})|V_a(\vec{r} - \vec{R})|u_{n10}(\vec{r} - \vec{R})\rangle, \tag{4.50}$$

con la direzione z delle funzioni coincidente con la congiungente i nuclei vicini, e

$$\beta_\pi = \langle u_{n11}(\vec{r})|V_a(\vec{r} - \vec{R})|u_{n11}(\vec{r} - \vec{R})\rangle, \tag{4.51}$$

con la direzione delle funzioni perpendicolare alla congiungente i nuclei vicini. Poiché β_σ è maggiore di 0 in quanto il potenziale è negativo ed i lobi delle funzioni p_0 si sovrappongono con segno opposto, ed è molto maggiore di β_π in valore assoluto, le energie degli stati Δ_5 e Δ_1 in cui si separa lo stato p a degenerazione tre di simmetria Γ_{15}, sono:

$$E_{\Delta_5}(\delta) = E_p + \beta_\sigma(2 + 2\cos\delta\pi) + \beta_\pi(2 + 6\cos\delta\pi) \tag{4.52}$$

$$E_{\Delta_1}(\delta) = E_p + \beta_\sigma(4\cos\pi\delta) + \beta_\pi(4 + 4\cos\pi\delta), \tag{4.53}$$

e si ottengono bande decrescenti all'aumentare di δ. Un simile risultato vale per la direzione Λ $\left(k = \frac{2\pi}{a}(\lambda, \lambda, \lambda)\right)$. Lo schema tipico di bande di tipo p in cristalli

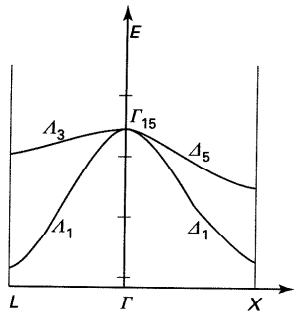


Figura 4.8
Schema di bande di energia di un cristallo c.f.c., calcolate a partire da livelli atomici di tipo p.

cubici a facce centrate è riportato in fig. 4.8. Di questo tipo sono per esempio le bande di valenza dei gas rari solidi (Ne, A, Kr, Xe, ...) e degli alogenuri alcalini (NaCl, KCl, ...).

Le bande d ($l = 2$, $-2 \leq m \leq 2$) sono generalmente più piatte delle bande s e p in quanto le funzioni atomiche sono più localizzate al crescere di l e perciò gli integrali a due centri sono più piccoli. Vedremo a suo tempo che questo è associato a speciali proprietà ferromagnetiche dei metalli di transizione. A maggior ragione le bande f ($l = 3$, $-3 \leq m \leq +3$) delle terre rare sono così piatte da poter essere considerate come livelli atomici in prima approssimazione.

4.6.2 Cristalli composti: bande con partecipazione di più atomi

Il tipo di schema sopradescritto si può immediatamente estendere al caso in cui ci siano più atomi per cella unitaria. Con due atomi per esempio si avranno due funzioni di Bloch di partenza del tipo (4.42), l'una relativa agli atomi che chiamiamo A, e l'altra relativa agli atomi che chiamiamo B, per ogni livello atomico. Se consideriamo due livelli vicini, o addirittura degeneri quando gli atomi sono uguali, l'autofunzione cristallina può essere scelta come combinazione lineare delle due funzioni di Bloch, cioè:

$$\psi(\vec{k},\vec{r}) = a\psi_A(\vec{k},\vec{r}) + b\psi_B(\vec{k},\vec{r}). \tag{4.54}$$

Sostituendola nell'equazione di Schrödinger, moltiplicando per ψ_A e ψ_B e integrando su r si ottengono le seguenti due equazioni omogenee lineari nei coefficienti a e b:

$$\begin{aligned} \langle\psi_A|H|\psi_A\rangle a + \langle\psi_A|H|\psi_B\rangle b &= Ea \\ \langle\psi_B|H|\psi_A\rangle a + \langle\psi_B|H|\psi_B\rangle b &= Eb. \end{aligned} \tag{4.55}$$

Gli elementi di matrice dipendono da $\vec{k}$. I termini diagonali sono dati dall'espressione (4.46) e i termini fuori diagonale si calcolano allo stesso modo. Gli autovalori, per ogni $\vec{k}$, si ottengono in corrispondenza agli zeri del determinante dei coefficienti. Si ottengono allora, per ogni $\vec{k}$, i due livelli:

$$\begin{aligned} E_\pm(k) = {} & \frac{\langle\psi_A|H|\psi_A\rangle + \langle\psi_B|H|\psi_B\rangle}{2} \pm \\ & \pm\sqrt{\left[\frac{\langle\psi_A|H|\psi_A\rangle - \langle\psi_B|H|\psi_B\rangle}{2}\right]^2 + |\langle\psi_A|H|\psi_B\rangle|^2}, \end{aligned} \tag{4.56}$$

e per ognuno di essi le relative funzioni d'onda ψ_+ e ψ_-.

In molti casi il termine di mescolamento $\langle\psi_A|H|\psi_B\rangle$ ha un effetto molto maggiore dei termini diagonali, che sono dovuti alle sovrapposizioni di funzioni su atomi dello stesso reticolo traslazionale, in quanto gli atomi della stessa cella elementare sono più vicini.

Perciò in tale caso si ha un forte mescolamento come indicato nella fig. 4.9 e le bande E_- sono ben separate dalle bande E_+.

Quando i livelli di partenza sono degeneri e vale la simmetria di inversione i due stati sono a parità opposta, e $|b/a| = 1$ a $k = 0$. Allora, se su ogni livello atomico si ha un solo elettrone, nel cristallo i due elettroni per cella occuperanno livelli della banda più bassa a simmetria pari, con spin opposti per soddisfare il principio di esclusione e la banda più alta sarà vuota. I livelli della banda più bassa hanno energie inferiori a quelle degli atomi liberi e si forma così un legame

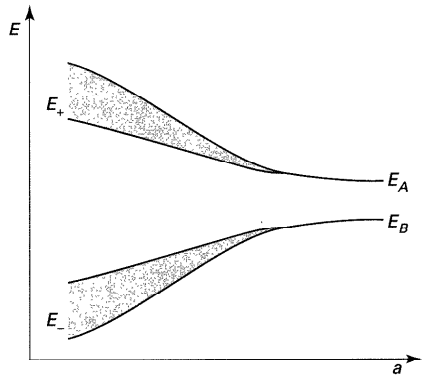


Figura 4.9
Modelli delle bande di energia di un cristallo con due atomi per cella al diminuire della distanza fra gli atomi. I livelli elettronici di partenza (E_A, E_B) rispecchiano gli orbitali molecolari antileganti e leganti.

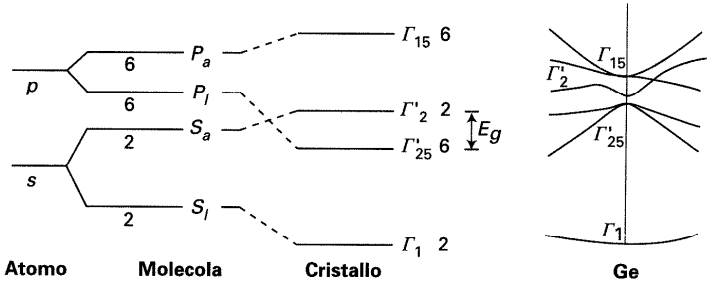


Figura 4.10
Schema dei livelli molecolari leganti (l) e antileganti (a) che derivano da orbitali atomici s e p rispettivamente 2 e 6 volte degeneri tenendo conto della degenerazione di spin. L'interazione reticolare nel cristallo, allontanando gli orbitali l e a, produce la sequenza di livelli indicata al centro della figura. La parte destra della figura rappresenta il risultato del calcolo delle bande di energia del germanio attorno al punto Γ.

covalente cristallino. Per questo gli stati più bassi sono chiamati stati leganti. Tale situazione si presenta per esempio nei cristalli di H solido che hanno due atomi per cella elementare. Essa è anche tipica di molti semiconduttori quali Si e Ge, dove i quattro elettroni per atomo con due atomi per cella si distribuiscono su quattro bande leganti formate dagli stati di valenza s, e $p^1p^0p^{-1}$ dei due atomi, e lasciano vuote le quattro bande antileganti, separate dalle precedenti da un intervallo di energia proibita E_g.

Nel caso generale dei solidi a simmetria tetraedrica T_d, si può osservare che gli stati di Bloch p_A^0, p_A^1, p_A^{-1} sono degeneri fra loro nel punto $\Gamma(\vec{k}=0)$ perché tali funzioni d'onda sono connesse da operazioni di simmetria del gruppo tetraedrico. Essi appartengono alla rappresentazione Γ_{15} della tabella 4.4, come si vede subito dal fatto che le loro combinazioni in forma reale si trasformano come x, y, z. Poiché anche le funzioni di Bloch del secondo atomo p_{Bx}, p_{By}, p_{Bz} sono degeneri fra loro, si avrà che gli stati leganti e gli stati antileganti delle funzioni p sono triplamente degeneri nel punto $\Gamma(k=0)$.

Nel caso di atomi uguali nei due sottoreticoli (Si, Ge,) le combinazioni al punto Γ risultano simmetriche per stati leganti (Γ'_{25}) e antisimmetriche per stati antileganti (Γ_{15}), come indicato per il gruppo O_h della tabella 4.2. Tale situazione è illustrata nella fig. 4.10, dalla quale si nota che l'ordine dei livelli al centro della zona è $\Gamma_1 < \Gamma'_{25} < \Gamma'_2, \Gamma_{15}$, il che fornisce un notevole mescolamento delle funzioni sui due sottoreticoli e consente al composto di essere un isolante quando vi siano otto elettroni per cella elementare.

4.6.3 Cristalli ionici

In molti casi di grande interesse accade che gli stati leganti siano quasi totalmente formati dalla funzione di Bloch del sottoreticolo corrispondente ad un solo

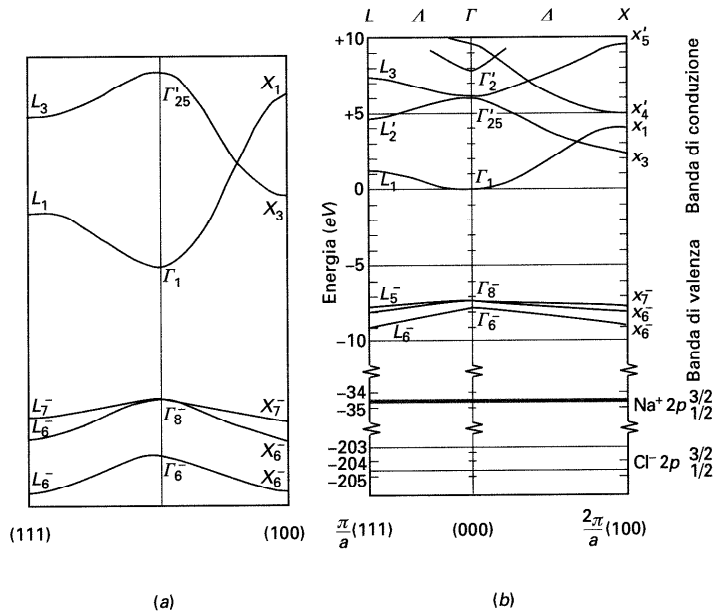


Figura 4.11
Bande di energia del NaCl. (a) Schema delle bande; (b) Risultato di un calcolo completo eseguito tenendo conto della separazione spin-orbita nelle bande di valenza e del loro posizionamento rispetto agli stati interni (da A.B. Kunz, Phys. Rev. **175**, 1147, (1968)).

tipo di atomi ($a \gg b$ nella (4.54)). In tal caso gli elettroni nel cristallo occuperanno gli stati in ordine crescente di energia, e si avrà un trasferimento di elettroni da un atomo all'altro quando gli atomi vengono a formare il cristallo. Il cristallo allora si dice ionico, perché nei punti reticolari si hanno ioni anziché atomi.

Considerando i valori possibili di a e b nella (4.54), è chiaro che si possono avere tutti i gradi di ionicità, con un passaggio graduale dallo stato ionico allo stato puramente covalente, nel quale i coefficienti a^2 e b^2 sono proporzionali al numero degli elettroni di valenza nei rispettivi atomi.

Un caso tipico di cristalli totalmente ionici è quello degli alogenuri alcalini (sali formati da un elemento del 1° gruppo e un elemento del 7° gruppo: tipico rappresentante NaCl). La banda di valenza in questo caso è totalmente costituita dallo stato p dell'alogeno e dal sottostante stato s dell'alogeno, mentre la banda di conduzione più bassa è formata dalle funzioni s del metallo alcalino. Essa nel cristallo rimane vuota perché l'elettrone si trasferisce sulla banda p dell'alogeno che è a energia più bassa. A rafforzare questo concetto contribuisce anche il

contributo del campo cristallino (secondo termine della (4.46)), che è un termine pressoché costante, detto potenziale di Madelung, del valore $\mp\alpha_M \frac{e^2}{a}$, di segno opposto sugli ioni negativi e positivi, dovuto alla somma reticolare dei contributi al potenziale cristallino di tutti gli altri ioni del reticolo tranne quello che si considera ($\alpha_M = 1.764\ldots$ nel reticolo NaCl).

Riportiamo nella fig. 4.11 uno schema di struttura a bande per il cristallo NaCl, che esemplifica lo schema tipico di tutti gli alogenuri alcalini.

Un altro caso interessante è quello dei sali di argento AgCl e AgBr, che pure hanno la struttura NaCl. Le loro bande di energia sono modificate rispetto a quelle degli alogenuri alcalini per la presenza delle bande d dell'argento, molto vicine in energia alle bande $3p$ dell'alogeno, con le quali si mescolano nei punti della zona diversi da Γ, spostando il massimo della banda di valenza nel punto L $\left(k = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)\right)$ della zona di Brillouin.

4.7 Elettroni quasi liberi

4.7.1 Onde piane ortogonalizzate

Gli elettroni di valenza dei metalli e di molti semiconduttori (isolanti con piccolo intervallo di energia proibita E_g) non sono ben rappresentati come combinazioni di funzioni atomiche, perché la loro densità è quasi uniforme su tutto il cristallo ed essi non sono localizzati in vicinanza dei nuclei. Questo vale anche per gli stati vuoti ad alta energia di tutti i solidi e suggerisce di utilizzare in questo caso un modello opposto a quello del legame forte: il modello degli elettroni quasi-liberi che già abbiamo esemplificato per il caso unidimensionale.

In questo modello è opportuno considerare, come funzioni di base per lo sviluppo delle funzioni d'onda del cristallo, gli stati di un potenziale uniforme $U_c(0)$, che può essere considerato come la media spaziale del potenziale del cristallo $U_c(r)$. Tali stati sono le onde piane normalizzate sul volume del cristallo:

$$|\vec{k} + \vec{h}\rangle = \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{h})\cdot\vec{r}}}{\sqrt{N\Omega}}, \tag{4.57}$$

dove Ω è il volume della cella unitaria e N il numero delle celle del cristallo. Le energie imperturbate sono:

$$E^0(\vec{k} + \vec{h}) = \frac{\hbar^2(|\vec{k} + \vec{h}|)^2}{2m} + U_c(0). \tag{4.58}$$

Nelle notazioni precedenti abbiamo limitato i valori di $\vec{k}$ alla zona ridotta, ma abbiamo tenuto conto di tutti i possibili vettori del reticolo reciproco $\vec{h}$ in modo che l'insieme di autofunzioni sia completo. In questa convenzione ovviamente il vettore $\vec{h}$ sta per un indice di banda, ma le bande di energia sono tali da

corrispondere ai livelli di elettroni liberi e non presentano discontinuità né punti critici legati al potenziale cristallino e discussi al paragrafo 4.4.

Il modello degli elettroni quasi liberi consiste nel considerare le deviazioni del potenziale cristallino dal valore medio $U_c(0)$ come piccole perturbazioni rispetto alla separazione di energia tra i livelli imperturbati. Questo in senso assoluto non è vero perché i potenziali degli atomi che costituiscono il cristallo sono molto grandi vicino ad ogni nucleo dove hanno la forma $-\frac{Ze^2}{r}$, però diventa un'approssimazione valida quando si tenga conto del fatto che gli stati più interni sono occupati, e gli elettroni di alta energia non possono trovarsi vicino ai nuclei. Ciò si può fare imponendo la condizione generale che la funzione d'onda degli elettroni dei livelli considerati debba essere ortogonale a quella dei livelli più interni fortemente legati. Per soddisfare tale condizione si può scrivere la funzione di valenza come:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \varphi(\vec{k}, \vec{r}) - \sum_i \langle\psi_i, \varphi\rangle\psi_i(\vec{k}, \vec{r}), \tag{4.59}$$

dove le ψ_i sono le funzioni dei livelli interni e φ è una nuova funzione (pseudoautofunzione). Sostituendo la (4.59) nell'equazione di Schrödinger, e tenendo conto che per gli stati interni

$$H\psi_i = E_i\psi_i, \tag{4.60}$$

si ottiene per gli stati di valenza e di conduzione l'equazione modificata:

$$\left\{\frac{p^2}{2m} + U_c(r)\right\}\varphi(\vec{k}, \vec{r}) + \sum_i (E - E_i)\langle\psi_i \mid \varphi\rangle\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = E\varphi(\vec{k}, \vec{r}). \tag{4.61}$$

È la pseudoautofunzione $\varphi(\vec{r})$ in questo caso ad essere sviluppabile nelle onde piane (4.57), il che conduce col metodo variazionale ad ottenere gli stati di energia come radici del determinante secolare

$$\det|(E^0(\vec{k} + \vec{h}) - E)\delta_{hh'} + U_c(\vec{h} - \vec{h}') + \sum_i (E - E_i)\langle\psi_i \mid \vec{k} + \vec{h}\rangle\langle\vec{k} + \vec{h}' \mid \psi_i\rangle| = 0. \tag{4.62}$$

Tale sistema converge abbastanza rapidamente e fornisce risultati di grande accuratezza.

4.7.2 Metodo dello pseudopotenziale

Come variante del metodo di sviluppo in onde piane precedentemente descritto, si è sviluppato a partire dagli anni sessanta il metodo dello pseudopotenziale, che già era stato introdotto in forma diversa nella fisica atomica ad opera di E. Fermi e E. Amaldi. Esso è basato sull'osservazione che il secondo e il terzo termine al primo membro dell'equazione (4.61) hanno segno opposto e tendono a cancellarsi. Essi possono essere scritti sotto forma di uno pseudopotenziale:

$$U_p(\vec{r}) = U_c(r) + \langle\psi_i \mid A\rangle\psi_i, \tag{4.63}$$

che contiene la funzione repulsiva parzialmente arbitraria $A(\vec{r})$, e può essere aggiustato in modo che le sue trasformate di Fourier

$$\langle \vec{k} \mid U_p \mid \vec{k}+\vec{h} \rangle \tag{4.64}$$

siano diverse da zero solo per pochi valori di $\vec{h}$, e si annullino per $|\vec{h}| \gg |\vec{h}_0|$. Questo è dovuto al fatto che termini al secondo membro della (4.63), o il corrispondente termine nella (4.62), rappresentano contributi di segno opposto che tendono a cancellarsi vicino al nucleo, e il loro contributo complessivo poco si scosta da quello di un potenziale uniforme. Il potenziale (4.63) è chiamato "pseudopotenziale" e la funzione φ, soluzione dell'equazione di Schrödinger corrispondente, è la pseudofunzione.

Tutto ciò giustifica il modello degli elettroni quasi liberi e rende legittimo trattare lo pseudopotenziale come una piccola perturbazione sullo pseudopotenziale medio $U_p(0) = U_c(0) + \sum_i (E - E_i)\langle\psi_i|0\rangle\langle 0|\psi_i\rangle$. Il vantaggio che si ottiene è l'aver trasformato l'equazione originaria nell'equazione (4.61), che ha gli stessi autovalori, ma autofunzioni più semplici corrispondenti allo pseudopotenziale.

Le pseudofunzioni di valenza $\varphi(r)$ possono essere sviluppate in onde piane

$$\varphi(\vec{k},\vec{r}) = \sum_h c_h |\vec{k}+\vec{h}\rangle, \tag{4.65}$$

e un piccolo numero di termini dello sviluppo sarà necessario in questo caso poiché lo pseudopotenziale è quasi uniforme. Sostituendo nell'equazione di Schrödinger e moltiplicando per le onde piane, dopo integrazione sul volume, si ottiene per i coefficienti il sistema d'equazioni lineari omogenee:

$$\sum_{\vec{h}} c_{\vec{h}} \left\{ \left[\frac{\hbar^2(\vec{k}+\vec{h})^2}{2m} + U_p(0) \right] \delta_{\vec{h}\vec{h}'} + \langle \vec{k}+\vec{h}' | U_p | \vec{k}+\vec{h} \rangle \right\} = E c_h \delta_{\vec{h}\vec{h}'}. \tag{4.66}$$

I termini fuori diagonale sono le trasformate di Fourier del potenziale $U_p(\vec{h}-\vec{h}')$ e sono piccoli rispetto ai termini diagonali.

Gli autovalori si ottengono mandando a zero il determinante dei coefficienti:

$$\det \left| \left(\frac{\hbar^2(\vec{k}+\vec{h})^2}{2m} + U_p(0) - E \right) \delta_{hh'} + U_p(\vec{h}-\vec{h}') \right| = 0. \tag{4.67}$$

Il procedimento precedente è la generalizzazione del procedimento già esemplificato nel §4.5 per il caso unidimensionale. Anche nel caso più generale esso produce il risultato di rimuovere degenerazioni presenti per gli elettroni liberi al centro e ai confini della zona ridotta e di creare intervalli di energia proibita in tali punti. L'effetto delle perturbazioni sarà invece quasi trascurabile quando i livelli sono già ben separati nello stato imperturbato. Quale esemplificazione indichiamo nella fig. 4.12 le bande di energia di elettroni liberi (4.58)

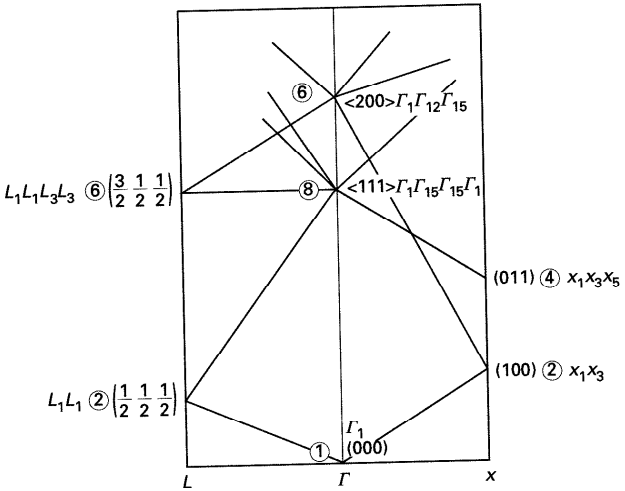


Figura 4.12
Bande di energia del reticolo "vuoto" di un cristallo cubico a facce centrate. L'energia è riportata in unità di $(\hbar^2/2m)\ (2\pi/a)^2$. I numeri nei cerchietti rappresentano la degenerazione nei punti ad alta simmetria Γ, L e X. Per ogni gruppo di onde piane degeneri si indicano le rappresentazioni del gruppo T_d della zinco-blenda da esse ottenibili.

per un reticolo cubico a facce centrate, e in fig. 4.13 la modificazione prodotta dalla (4.67) per un potenziale di un composto III-V tipo GaAs, lungo le direzioni [100] e [111] della zona ridotta. Si può osservare che gli otto stati degeneri nel punto $\vec{k}=0$ per $\vec{h} = \frac{2\pi}{a}\langle 1,1,1,\rangle$ si separano per effetto del potenziale del cristallo in modo che il livello più basso, uno dei due Γ_{15}, abbia degenerazione tre e possa connettersi con gli stati che si ottengono rimuovendo le degenerazioni agli estremi della zona. Lo schema che si ottiene è tale che con otto elettroni per cella si occupano totalmente le quattro bande ad energia più bassa, e rimane un intervallo di energia proibita, il "gap" E_g, che le separa dagli stati vuoti.

Può essere utile segnalare che nell'esempio proposto, come in molti altri casi, l'approssimazione degli elettroni legati e quella degli elettroni quasi liberi conducono a risultati simili, e entrambe possono essere usate con profitto. Questo è dovuto al fatto che l'ordine dei livelli, oltre che le possibili degenerazioni nei punti di alta simmetria, è quasi totalmente determinato dalla simmetria del cristallo, come si potrebbe mostrare studiando in dettaglio la struttura della (4.67) per ogni particolare simmetria. Il valore di E_g e la posizione del minimo assoluto della banda di conduzione varia da composto a composto, ma la struttura a bande di base del tipo della fig. 4.13 è comune a tutti i cristalli con la simmetria tetraedrica (T_d).

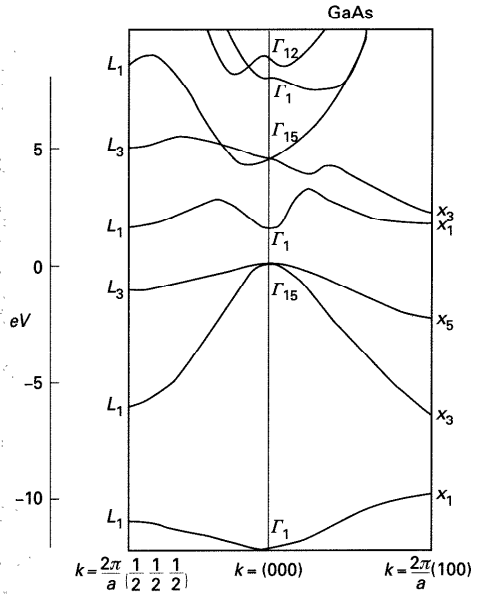


Figura 4.13
Modificazioni delle bande di energia della fig. 4.12 quando si introduce lo pseudopotenziale. I valori numerici sono appropriati al GaAs. (Da M.L. Cohen e T.K. Bergstrasse, Phys. Rev. **141**, 789 (1966)).

4.8 Effetti relativistici e separazioni spin-orbita

Nel considerare i livelli elettronici abbiamo finora trascurato gli effetti relativistici perché nel caso dei cristalli più semplici formati da atomi a piccolo numero atomico essi rappresentano correzioni molto più piccole delle separazioni di energia introdotte dal potenziale del cristallo. In generale tuttavia, e particolarmente nel caso di cristalli con atomi a grande numero atomico, gli effetti relativistici sono rilevanti.

All'aumentare del numero atomico infatti aumenta il potenziale vicino al nucleo, e per avere energie ragionevoli deve aumentare anche l'energia cinetica in quella regione. Gli elettroni perciò devono assumere velocità che sono non troppo lontane dalla velocità della luce e gli effetti relativistici non sono più trascurabili.

Un primo tipo di effetti relativistici è la correzione al termine cinetico dovuta

alla massa relativistica

$$-\frac{\hbar^4}{8m^3c^2}\nabla^4, \tag{4.68}$$

e la correzione di Darwin al potenziale

$$-\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 U_c, \tag{4.69}$$

entrambe descritte brevemente nel §3.1. Tali correzioni all'hamiltoniana non ne cambiano la simmetria e producono piccole correzioni quantitative su un potenziale che non è comunque noto con grande precisione. Non le prenderemo perciò in considerazione esplicitamente, limitandoci a ricordare, sulla base dei risultati della fisica atomica, che il loro effetto complessivo è quello di abbassare l'energia dei livelli a simmetria prevalentemente s rispetto a tutti gli altri.

Un effetto relativistico che invece è da considerare sempre, perché produce separazioni tra livelli altrimenti degeneri, è l'interazione spin-orbita, in base alla quale si introduce nell'hamiltoniana un termine che dipende dallo spin.

L'origine classica di tale termine è nell'interazione tra il momento magnetico dell'elettrone:

$$\vec{\mu}_e = \mu_0\vec{\sigma}, \tag{4.70}$$

dove $\vec{\sigma}$ è l'operatore di Pauli ($\vec{s} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$; (3.5b)) e $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ è il magnetone di Bohr, e il campo magnetico $\vec{B}$ prodotto dal moto di un elettrone in presenza di un campo elettrico $\vec{E} = -\frac{\vec{\nabla}U}{e}$. L'interazione spin-orbita, come mostrato al §3.2, è quindi:

$$H_{\text{S.O.}} = +\frac{\mu_0}{2emc}\vec{\nabla}U \wedge \vec{p}\cdot\vec{\sigma}. \tag{4.71}$$

Tale termine, considerando il potenziale U come somma di potenziali atomici a simmetria sferica, può essere scritto:

$$H_{\text{S.O.}} = \sum_a H^{(a)}_{\text{S.O.}}(r - R_a), \tag{4.72}$$

dove

$$H^{(a)}_{\text{S.O.}} = +\frac{\hbar}{4m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial V_a}{\partial r}\right)\vec{r}\wedge\vec{p}\cdot\vec{\sigma} \tag{4.73}$$

e V_a è il potenziale di ogni atomo. Sostituendo l'operatore di momento angolare L a $\vec{r}\wedge\vec{p}$, e usando l'operatore angolare di spin $\widehat{S} = \frac{\hbar\vec{\sigma}}{2}$ si ottiene per l'interazione spin-orbita di ogni atomo del cristallo il termine:

$$H^{(a)}_{\text{S.O.}} = +\frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial V_a}{\partial r}\right)\vec{L}\cdot\vec{S}. \tag{4.74}$$

L'interazione precedente produce separazioni di livelli riconducibili a quelle degli stati atomici corrispondenti agli stati cristallini, perché essa è efficace solo vicino al nucleo dove le funzioni d'onda degli elettroni sono praticamente uguali alle funzioni atomiche corrispondenti.

In presenza dell'interazione (4.74) le componenti dei momenti angolari L_z e S_z degli elettroni negli atomi non commutano con l'hamiltoniana e perciò m e s non sono più buoni numeri quantici con autovalori degeneri. Il buon numero quantico è quello della componente del momento angolare J totale:

$$\vec{J}_z^{(a)} = \vec{L}_z^{(a)} + \vec{S}_z^{(a)}, \tag{4.75}$$

che commuta con l'hamiltoniana. Il momento angolare totale ha operatore:

$$\vec{J}^{(a)} = \vec{L}^{(a)} + \vec{S}^{(a)}. \tag{4.76}$$

Gli autostati con diverso valore di $\vec{J}$ e uguale valore di $\vec{L}$ e $\vec{S}$ si separano per effetto del termine (4.74) nell'atomo, com'è ben noto dalla fisica atomica.

Nel cristallo si procede scomponendo la funzione di Bloch in funzioni atomiche e, stabilita l'origine atomica dello stato elettronico, si attribuisce ad esso la separazione dello stato atomico. Si vede allora che le bande che hanno origine dagli stati s ($\ell = 0$) non si separano, mentre le bande che hanno origine da stati atomici con $\ell \neq 0$ si separano. In un cristallo cubico a facce centrate (NaCl per esempio) le bande $\vec{p}$ con $\ell = 1$, nel punto Γ della zona di Brillouin dove esse sono degeneri (Γ_{15}) si separano nei due livelli Γ_8^- e Γ_6^-; essi corrispondono a $j = 3/2$ e $j = 1/2$ di degenerazione quattro e due rispettivamente. La loro separazione è in prima approssimazione la stessa che si ha nell'atomo corrispondente ed è calcolata come elemento di matrice della (4.74) tra autofunzioni di $\hat{J}$. Integrando la parte radiale delle funzioni d'onda e usando la relazione tra operatori vettoriali:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2}, \tag{4.77}$$

con autovalori:

$$\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}\,\hbar^2 \tag{4.78}$$

si ottiene in generale:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle JLS | H_{\text{S.O.}} | JLS \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right) |P_{n,l}(r)|^2 dr \left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2}\right]. \end{aligned} \tag{4.79}$$

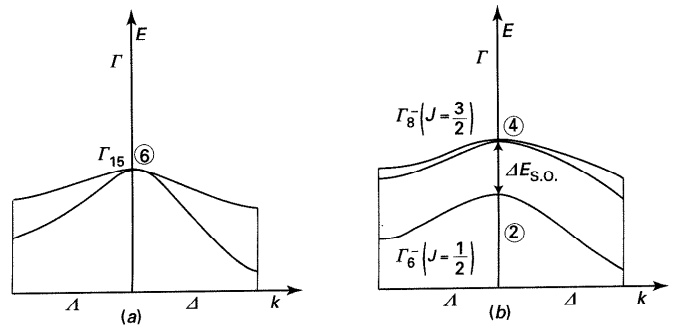


Figura 4.14
Bande di energia derivate dal livello atomico p in un cristallo cubico a facce centrate nelle direzioni Δ e Λ vicino al punto Γ: (a) senza interazione spin-orbita, (b) con interazione spin-orbita (i numeri nei cerchietti rappresentano la degenerazione nel punto Γ).

Nel caso specifico degli stati p, con $\ell = 1$, si ottiene:

$$\Delta E = \xi \cdot \begin{cases} 1/2 & (J = 3/2) \\ (-1) & (J = 1/2). \end{cases}$$

Nei punti della zona di Brillouin con $\vec{k} \neq 0$ il gruppo è quello ridotto G_k, e allora la separazione spin-orbita è diversa da quella atomica, anche se si può collegare ad essa per ogni k conoscendo la combinazione di funzioni atomiche che produce la funzione di Bloch. Dalla tabella 4.5 si può per esempio osservare che nella direzione Δ gli stati $\Delta_3 + \Delta_4$ (degeneri per inversione del tempo e quindi a degenerazione 4 tenendo conto dello spin) si separano in $\Delta_5 + \Delta_5$, mentre gli altri stati Δ_1 e Δ_2 si convertono, ciascuno in un Δ_5.

Nelle fig. 4.14 e 4.15 mostriamo l'effetto dell'interazione spin-orbita sulle bande p in un cristallo cubico a simmetria cubica a facce centrate (per esempio NaCl) e in un cristallo con la simmetria della zincoblenda (per esempio GaAs). In realtà la separazione dei livelli p a $\vec{k} = 0$ è leggermente superiore nei cristalli al valore corrispondente negli atomi perché il contributo della normalizzazione delle funzioni di Bloch tende ad aumentare tale separazione per gli stati leganti di tipo p.

Nel caso dei livelli d ($l = 2$) e f ($l = 3$) la separazione spin-orbita è qualitativamente diversa nel cristallo rispetto all'atomo corrispondente. Nel cristallo infatti, bisogna considerare il campo cristallino come prima separazione ed è su questa che si opera con l'operatore di interazione spin-orbita (4.74). Mentre nell'atomo ogni livello l si separa nei due livelli $\vec{l} + \vec{s}$ e $\vec{l} - \vec{s}$ secondo la (4.79), nel cristallo occorre considerare il gruppo di simmetria e vedere come ogni stato

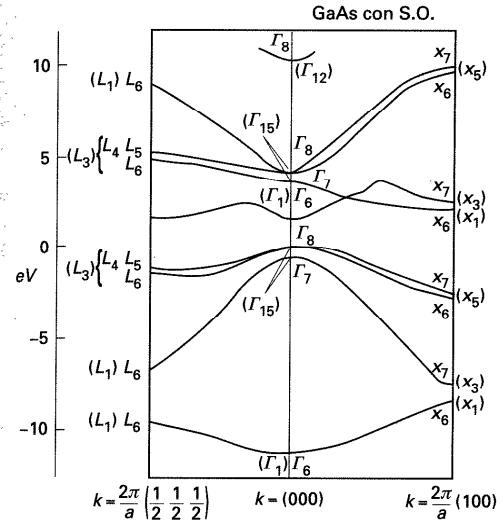


Figura 4.15
Bande di energia di GaAs quando si tenga conto dell'interazione spin-orbita (si confronti con la fig. 4.13 dove non si è tenuto conto dell'interazione spin-orbita). (Da M. Cardona in *Semiconductors and Semimetals*, eds. R.K. Willardson e A.C. Beer (Academic Press, New York, 1967) vol. 1 p. 125).

del gruppo, quando moltiplicato per la funzione di spin, si separa negli stati del gruppo doppio. Per esempio, si può osservare che nel cristallo della zincoblenda i livelli d ($l = 2$) si separano in due livelli ${}^3\Gamma_{25} + {}^2\Gamma_{12}$ (si osservi che la somma dei caratteri della tabella 4.4 corrisponde alla formula (4.10) con $l = 2$) e questi a loro volta si trasformano come la rappresentazione del gruppo doppio ($\Gamma_6 + \Gamma_8$) e Γ_8 rispettivamente, come si può vedere dalla tabella 4.4.

4.9 Esercizi proposti

(4.1) ESERCIZIO *Dimostrare che le funzioni di spin u^+ e u^- si trasformano secondo la matrice* (4.11) *per rotazioni di α attorno all'asse di coseni direttori l, m, n. (Si usi la potenza n di rotazioni infinitesime di angolo $\frac{\alpha}{n}$, per $n \to \infty$).*

(4.2) ESERCIZIO *Determinare l'espressione delle bande s nel reticolo C.F. con un atomo per cella elementare in funzione dei due integrali α e β della formula* (4.49) *nella direzione Λ nella zona di Brillouin.*

(4.3) ESERCIZIO *Considerare le sei onde piane* $\langle 200 \rangle$ *del reticolo zincoblenda a $k = 0$, e trovare le loro combinazioni appartenenti alle rappresentazioni Γ_1, Γ_{12} e Γ_{15} che con esse si ottengono.*

(4.4) ESERCIZIO *Trovare le energie corrispondenti a tali combinazioni di onde piane, in funzione delle trasformate di Fourier dello pseudopotenziale $V_p(h)$.*

(4.5) ESERCIZIO *Dimostrare che per le particelle a spin semi-intero l'inversione del tempo impone che la minima degenerazione di uno stato sia due. (Si mostri che due funzioni ottenute l'una dall'altra per inversione del tempo non possono essere linearmente dipendenti).*

(4.6) ESERCIZIO *Dimostrare che nel caso generale di particelle a spin intero l'inversione del tempo non impone necessariamente una doppia degenerazione (le funzioni ottenute possono essere linearmente dipendenti).*

(4.7) ESERCIZIO *Supponiamo che i cristalli Al, Ne, Cu e Cl siano costituiti da atomi ai vertici di un reticolo cubico a facce centrate. Quali dei cristalli così formati saranno isolanti e quali metalli? Uno dei cristalli menzionati non esiste in natura: quale?*

4.10 Letture consigliate

F. Seitz, *Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill, New York, 1940).

J. Callaway, *Energy Band Theory* (Academic Press, New York, 1964).

W.A. Harrison, *Solid State Theory* (McGraw-Hill, New York, 1970).

F. Bassani, G. Pastori Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (Pergamon Press, Oxford, 1975).

E. Doni, G. Grosso, G. Pastori Parravicini, *Livelli elettronici dei solidi*, in Enciclopedia delle Scienze Fisiche (Enciclopedia Italiana, Roma, 1995), vol. 5 p. 344.

G. Grosso e G. Pastori Parravicini, *Solid State Physics* (Academic Press, New York, 2000).

Capitolo 5

Strutture a bande e simmetrie cristalline

A titolo di esempio desideriamo descrivere le strutture elettroniche di alcuni tipici cristalli per illustrare la connessione tra la struttura elettronica degli atomi, la simmetria del cristallo e il tipo di legame degli atomi nel cristallo. Come discusso al capitolo precedente, dalla struttura elettronica, quando sia noto il numero degli elettroni per cella, consegue immediatamente se il cristallo è un metallo oppure un isolante.

Osserviamo che in generale gli elementi nella stessa colonna della tavola di Mendeleev tendono a cristallizzare nella stessa forma cristallina, anche se alcuni possono avere più forme allotropiche diverse. Con la stessa simmetria cristallina e gli stessi elettroni esterni, le bande di energia che si ottengono sono estremamente simili, così come sono simili le proprietà di valenza per atomi della stessa colonna. In questo caso, oltre alla struttura atomica, svolge un ruolo importante la simmetria cristallina, che a sua volta è determinata dalla condizione di minima energia, cioè massima energia di legame compatibile con il tipo di atomo. Come menzionato al capitolo 3, il calcolo delle energie di coesione dei solidi è ancora un problema per molti aspetti aperto, a causa delle approssimazioni insite nel calcolo delle correlazioni elettroniche, tuttavia alcune conclusioni semiquantitative sono possibili anche su questo problema sulla base dei risultati della struttura a bande.

Esamineremo il caso dei metalli semplici (Li, Na, K, Rb, Cs), di metalli più complessi quali Cu e Al, dei tipici semiconduttori del gruppo IV (Si, Ge, etc.), III-V (GaAs, etc.) e II-VI (CdS, etc.), dei gas nobili solidi (Ne, Ar, Kr, Xe), di tipici cristalli ionici quali gli alogenuri alcalini (NaCl, etc.) o semicovalenti quali AgCl, AgBr. Consideremo anche alcuni composti a struttura lamellare (grafite, GaSe, etc.), e composti prevalentemente organici a simmetria di traslazione unidirezionale (per es. il poliacetilene).

5.1 Metalli semplici

I metalli semplici sono caratterizzati da atomi con un solo elettrone di valenza in uno stato s, di numero quantico $(n, 0, 0)$. Tali atomi, con eccezione dell'idrogeno

che cristallizza in forma molecolare H_2, non tendono a formare molecole nei cristalli poiché l'energia del loro legame molecolare è molto piccola, assai inferiore all'energia di coesione nel cristallo. Essi pertanto formeranno cristalli monoatomici. La simmetria favorita è la più vicina a quella sferica attorno ad ogni atomo, è cioè la cubica a corpo centrato (C.I.), già descritta al §4.3, e la cui zona di Brillouin è stata mostrata nella fig. 4.2.

I livelli interni danno origine a bande piatte senza dispersione in $\vec{k}$, le cui funzioni d'onda sono quelle del legame forte:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\tau} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} u_{n,l,m}(\vec{r} - \vec{\tau}). \tag{5.1}$$

Le bande che corrispondono agli elettroni di valenza sono prevalentemente di tipo s, con il minimo al centro della zona di Brillouin, come schematizzato nel capitolo precedente. Esse sono occupate per metà perché si ha un solo elettrone per cella cristallina. Le bande ad energia superiore, prive di elettroni, sono poco diverse da quelle di elettroni liberi e possono essere calcolate con debole pseudopotenziale.

Riportiamo nella fig. 5.1 la struttura a bande del litio metallico. Il più alto livello energetico occupato, chiamato livello di Fermi, cade all'interno della banda di valenza dove la dipendenza dell'energia dal vettore d'onda $\vec{k}$ è essenzialmente di tipo quadratico con minimo Γ_1, in modo da identificare una massa effettiva m^*, quasi uguale alla massa dell'elettrone libero.

L'energia di legame ha origine dal fatto che il livello E_{Γ_1} di valenza è molto più basso del corrispondente livello atomico $2s$, e la dipendenza da $\vec{k}$ è tale che l'energia media per elettrone risulti inferiore all'energia dell'elettrone corrispondente nell'atomo. Una stima di questa energia media è facilmente ottenibile usando l'approssimazione degli elettroni liberi con massa effettiva $m^\star$, valida per gli stati bassi della banda di valenza e nel caso dei metalli semplici fino ad energie elevate

$$E(k) = E_{\Gamma_1} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^\star}. \tag{5.2}$$

Si ottiene così per l'energia di Fermi:

$$E_F = E_{\Gamma_1} + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^\star}, \tag{5.3}$$

in corrispondenza al valore k_F determinato dal numero di elettroni per unità di volume $n = N/V$

$$2\frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} d\vec{k} = N, \tag{5.4}$$

dove il fattore 2 tiene conto della degenerazione di spin. Dalla (5.4) si ricava:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \tag{5.5}$$

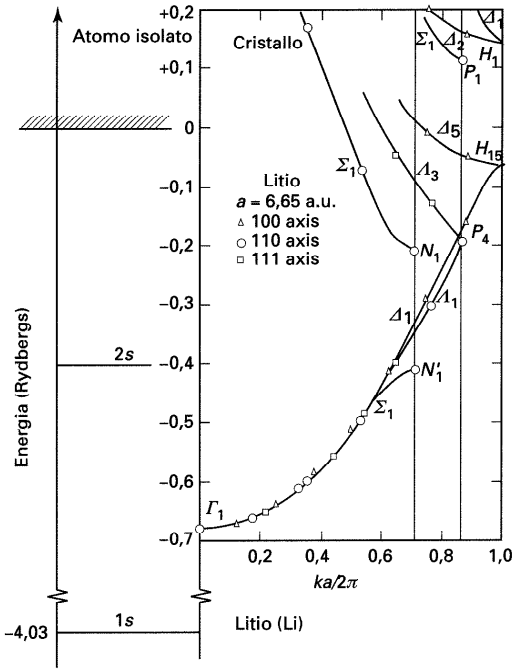


Figura 5.1
Bande di energia del litio metallico lungo le diverse direzioni di simmetria indicate con simboli diversi. (Da F.S. Ham, Phys. Rev. **128**, 82 (1962)). Vengono indicati per riferimento alcuni livelli dell'atomo isolato. Si osservi che le bande si scostano pochissimo dall'approssimazione sferica perché le energie sono circa uguali nelle diverse direzioni, tranne che nella direzione Σ vicino al punto N, dove il $\vec{\nabla}_k E(\vec{k})$ è nullo per simmetria.

e quindi

$$E_F = E_{\Gamma_1} + \frac{\hbar^2}{2m^\star}(3\pi^2 n)^{2/3}. \tag{5.6}$$

L'energia media per elettrone sarà perciò:

$$\overline{E} = E_{\Gamma_1} + \frac{1}{n}\frac{2}{(2\pi)^3}\int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^\star}\, d\vec{k} = E_{\Gamma_1} + \frac{3}{5}(E_F - E_{\Gamma_1}). \tag{5.7}$$

Tale energia media è inferiore all'energia dell'elettrone di valenza nell'atomo libero E_i, che è invece circa uguale al livello di Fermi, e questo spiega la coesione dei metalli. In realtà l'energia di coesione ($|\bar{E} - E_i|$) è ancora maggiore di quella che si ottiene dal calcolo precedente a causa di effetti di correlazione che non sono esattamente considerati nell'approssimazione a elettroni indipendenti, a parte il contributo mediato nella definizione del potenziale descritto nel capitolo 3.

La superficie nello spazio $\vec{k}$ che separa gli stati occupati dagli stati vuoti è in questo caso una sfera (sfera di Fermi), determinata dall'equazione:

$$\frac{\hbar^2}{2m^\star} k_F^2 = (E_F - E_{\Gamma_1}). \tag{5.8}$$

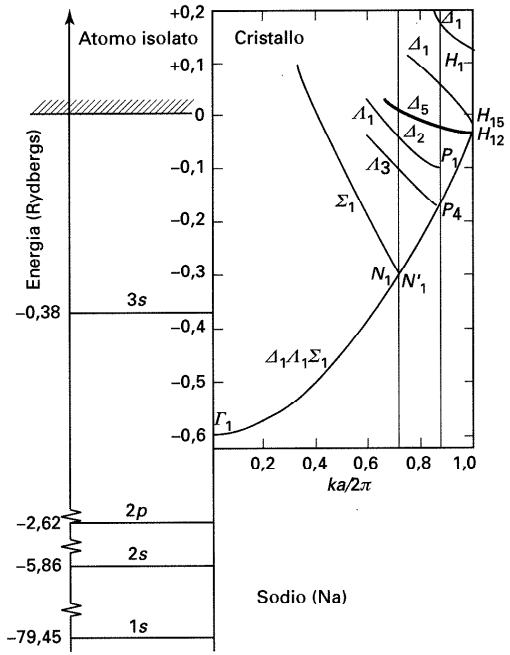


Figura 5.2
Bande di energia del sodio metallico. (Da F.S. Ham, Phys. Rev. **128**, 82 (1962)). Per riferimento vengono riportati alcuni livelli energetici dell'atomo isolato.

Nella figura 5.2 mostriamo le bande calcolate del sodio; da esse si può vedere la somiglianza con quelle del litio, a conferma dei ragionamenti precedentemente svolti, in particolare della validità dell'approssimazione sferica per la superficie di Fermi. Analoghi risultati sono stati ottenuti per potassio, rubidio e cesio.

I valori delle quantità discusse nei metalli alcalini sono riportati nella tabella 5.1, quali risultano da calcoli teorici e da misure sperimentali.

Tabella 5.1
Densità, energie (in Rydberg) e masse effettive degli elettroni nei metalli alcalini.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$n(10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3})$	4.70	2.65	1.40	1.15	0.91
E_i	-0.40	-0.38	-0.32	-0.31	-0.29
E_{Γ_1}	-0.68	-0.60	-0.48	-0.46	-0.42
$E_F - E_{\Gamma_1}$	0.35	0.24	0.156	0.136	0.117
$\overline{E}$	-0.47	-0.44	-0.39	-0.38	-0.35
$\frac{m^*}{m}$	1.64	1	1.07	1.18	1.75

Nota: Densità degli elettroni (n).
Energia di ionizzazione dell'atomo (E_i).
Energia dello stato Γ_1 della banda di valenza (E_{Γ_1}) da F. Ham Phys. Rev. **128**, 82 (1962).
Energia di Fermi (E_F). Energia media $\overline{E}$.
Massa effettiva $\left(\frac{m^*}{m}\right)$ da F. Ham, Phys. Rev. **128**, 2524 (1962).

5.2 Metalli nobili e altri metalli

a) *Metalli nobili*

Esistono tre elementi del I gruppo che, pur avendo un solo elettrone di valenza come gli alcalini, hanno proprietà chimiche notevolmente diverse e struttura elettronica diversa. Si tratta dei tre metalli nobili, Cu, Ag e Au. Essi cristallizzano nel reticolo cubico a facce centrate anziché nel cubico a corpo centrato, che abbiamo visto favorito negli alcalini, e questo produce notevoli differenze.

La ragione per cui il cubico a facce centrate viene preferito non è totalmente capita. Essa è certamente connessa con la presenza dei livelli d completamente occupati negli atomi ad energie vicine a quelle del livello s; le bande che ad essi corrispondono si sovrappongono alla banda di conduzione degli elettroni s, e contribuiscono all'energia coesiva. Una spiegazione ragionevole è nel fatto che le autofunzioni atomiche con $l = 2$ sono molto più localizzate vicino al nucleo delle funzioni con $l < 2$; allora soltanto i primi vicini contribuiscono a modificare

l'energia media della stretta banda $E_d(\vec{k})$ rispetto al livello atomico. Poiché il numero dei primi vicini è maggiore nel reticolo cubico a facce centrate (12) rispetto al cubico a corpo centrato (8), è almeno comprensibile che tale reticolo sia sempre favorito quando il legame è dovuto a stati fortemente localizzati. Pertanto, la presenza di livelli d completamente occupati con energia vicina a quella del livello s, stabilizza il reticolo cubico a facce centrate (C.F.).

I vettori base del reticolo C.F. ed i corrispondenti vettori del reticolo reciproco sono stati descritti nel §4.3 e la 1^a zona di Brillouin con i punti e le linee di simmetria è stata mostrata nella fig. 4.3.

La banda di conduzione è di tipo s, e si sovrappone in parte alle bande d. Lo schema dei livelli elettronici per il rame è riportato nella fig. 5.3. Si noti che la banda che ha il minimo nel punto Γ ha origine dal livello atomico $4s$ e interseca la stretta banda d ($\Gamma_{12} + \Gamma'_{25}$ a centro zona). Il livello di Fermi cade sopra le bande d che perciò rimangono totalmente occupate; esso è vicino all'estremo della zona di Brillouin nel punto L e perciò la superficie di Fermi nello spazio k non è più una sfera, ma è deformata da protuberanze, come indicato nella fig. 5.4.

La notevole larghezza della banda s indica che la massa effettiva dell'elettrone è piccola (vedremo che questa è la ragione principale della grande conducibilità elettrica).

Le strutture a bande di argento e oro sono simili a quella del rame.

L'ordine dei livelli è il medesimo, e la superficie di Fermi è anche simile.

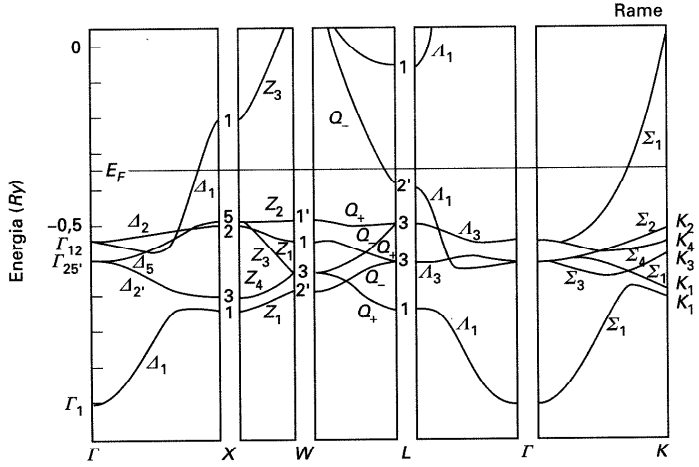


Figura 5.3
Bande di energia del rame (dai calcoli di G.A. Burdick, Phys. Rev. **129**, 138 (1963)).

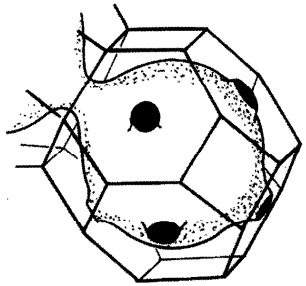


Figura 5.4
Schema della superficie di Fermi del rame. La sfera di Fermi (caratteristica di elettroni liberi) è modificata da otto protuberanze nella direzione [111] dove tocca il bordo zona nei punti L.

b) *Metalli di transizione*

I metalli di transizione sono caratterizzati dal fatto che i livelli d degli atomi, e quindi le bande d nel metallo, non sono pienamente occupati. Alcuni metalli cristallizzano nel C.F. e altri nel C.I. Nel primo caso si può utilizzare una struttura delle bande di energia molto simile a quella del rame della figura 5.3, ma si deve abbassare il livello di Fermi a causa del minor numero di elettroni che si distribuiscono complessivamente nelle bande d e s, e il livello di Fermi generalmente interseca sia la banda d che la s. Il modello atomico che si usa nel caso del Ni per esempio è $(3d)^9(4s)^1$, ma nel cristallo la distribuzione degli elettroni tra bande d e bande s è leggermente diversa, e precisamente $(3d)^{9.4}(4s)^{0.6}$. Inoltre, si ottiene una separazione tra gli stati a spin α ($s_z = +1/2$) e gli stati a spin β ($s_z = -1/2$), dovuta al fatto che il termine di scambio agisce solo tra stati dello stesso spin. Una visualizzazione delle bande di energia calcolate per il nickel, che cristallizza nel reticolo C.F., è riportato nella fig. 5.5, dove si indica la posizione del livello di Fermi che consente occupazione completa degli stati $3d\alpha$, a spin positivo, e occupazione di 4.4 elettroni per gli stati $3d\beta$, a spin negativo, con spin risultante di 0.6 e magnetizzazione totale di $0.6\mu_B$.

Simili a quella del nickel sono le strutture elettroniche del palladio $(4d)^9(5s)^1$ e di altri metalli di transizione più pesanti, quali iridio e platino. In questi casi però gli effetti relativistici sono assai più importanti.

Altri metalli di transizione (V, Cr, Fe) cristallizzano nel reticolo cubico a corpo centrato (C.I.) con struttura a bande molto simile, ma con la posizione del livello di Fermi che si sposta all'aumentare del numero di elettroni di valenza. Indichiamo schematicamente nella fig. 5.6 le bande del vanadio nella configurazione $(3d)^4(4s)^1$.

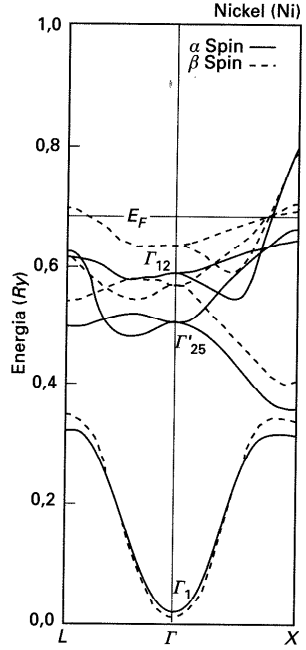


Figura 5.5
Bande di energia del nickel per elettroni di maggioranza con spin + (linea continua) e di minoranza con spin − (linea tratteggiata). (Da J.W.D. Connolly, Phys. Rev., **159**, 415 (1966)).

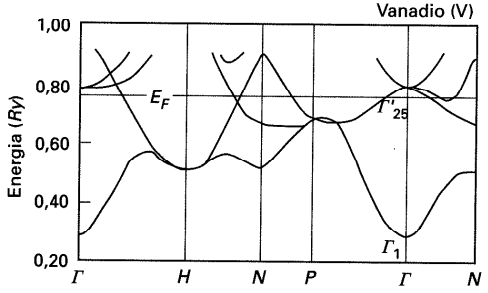


Figura 5.6
Bande di energia del vanadio. (Da V.L. Moruzzi, J.F. Janak e A.R. Williams, *Calculated electronic properties of metals*, Pergamon Press, Oxford, 1978).

Si può osservare dalla posizione del livello di Fermi che gli elettroni di tipo d sono concentrati alla superficie della zona di Brillouin e quindi la superficie di Fermi è molto diversa da una sfera.

c) *Metalli del II e III gruppo*

Gli elementi Be, Ca, Mg cristallizzano nel sistema esagonale compatto, la cui zona di Brillouin è schematizzata nella fig. 5.7. Le bande di energia differiscono poco dalle bande di elettroni liberi, ma il numero di elettroni e la simmetria della zona di Brillouin rendono la superficie di Fermi complicata. Per esemplificazione si presentano le bande del Be nella fig. 5.8.

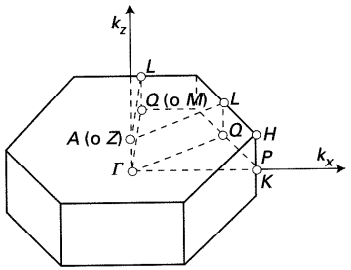


Figura 5.7
Prima Zona di Brillouin del reticolo esagonale compatto.

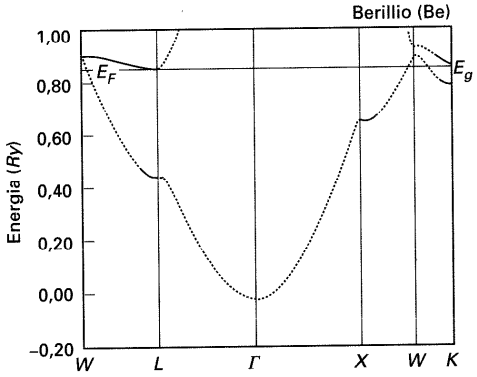


Figura 5.8
Bande di energia del berillio. (Da V.L. Moruzzi, J.F. Janak e A.R. Williams, *Calculated electronic properties of metals*, Pergamon Press, Oxford, 1978).

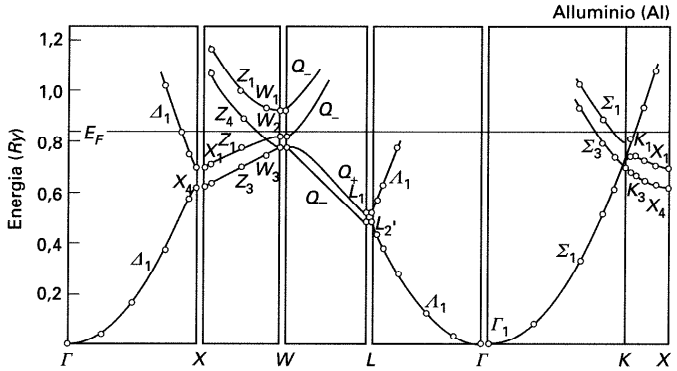


Figura 5.9
Bande di energia dell'alluminio. (Da B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1797 (1961)).

Gli elementi trivalenti come Al, B, Ga etc. cristallizzano in forme diverse spesso complicate e difficili da prevedere. L'Al cristallizza nel C.F. e le bande sono poco diverse da quelle di elettroni quasi liberi. Esso è quindi un buon metallo. Il fatto che abbia tre elettroni di valenza anziché uno come gli alcalini spiega la ragione per cui cade il ragionamento precedentemente per essi utilizzato; oltre la banda s devono essere parzialmente occupate le successive bande di natura mista p e d.

Nella fig. 5.9 si presentano le bande elettroniche dell'alluminio, e si indica la posizione del livello di Fermi.

5.3 Semiconduttori del gruppo IV, e composti III-V, II-VI e I-VII

Gli elementi del IV gruppo C, Si, Ge, Sn, ... sono caratterizzati da 4 elettroni di valenza nella configurazione $(ns)^1(np)^3$. Lo stato fondamentale degli atomi è nella configurazione $(ns)^2(np)^2$ ma si può mostrare facilmente che, quando l'atomo non è isolato, l'energia di legame è favorita se un elettrone è promosso allo stato p e si ottengono in tal modo quattro elettroni che hanno la possibilità di formare un legame con altrettanti elettroni di altri atomi.

I quattro legami che si costituiscono sono orientati nello spazio secondo le direzioni che congiungono il centro del cubo con i vertici alterni del cubo; cioè secondo le direzioni che congiungono il centro con i vertici del tetraedro regolare. Questo si può capire dal metodo del legame stretto discusso al par. 4.6 usando le funzioni di base (ns) e le tre funzioni np_x, np_y, np_z, e osservando che le sole

combinazioni indipendenti di massima simmetria sono:

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= s + (p_x + p_y + p_z) \\
\psi_2 &= s + (p_x - p_y - p_z) \\
\psi_3 &= s + (-p_x + p_y - p_z) \\
\psi_4 &= s + (-p_x - p_y + p_z),
\end{aligned} \tag{5.9}$$

ed hanno direzionalità tetraedrica. Ogni atomo ha un elettrone su uno dei legami rappresentati dalle funzioni precedenti; i legami sono in tal modo saturati con due elettroni e le densità elettroniche si estendono nelle direzioni indicate nella fig. 5.10. In tal modo si vede che la minima energia verrà ottenuta quando quattro atomi sono associati ad ogni atomo nelle direzioni dei legami perché in tal modo su ognuno degli orbitali precedenti vengono posti due elettroni, e l'energia loro è minore di quella nell'atomo, a causa del termine di scambio. Questa è l'origine del legame covalente, e questo fa sì che ogni atomo sia al centro di un tetraedro regolare e ai vertici di quattro tetraedri.

La struttura cristallina che si ottiene coprendo tutto lo spazio ha la simmetria traslazionale di un reticolo cubico a facce centrate, ma possiede due atomi nella cella elementare, uno nell'origine $d_1 = 0$ e l'altro nel punto $\vec{d}_2 = \frac{a}{4}(1,1,1)$. I due sottoreticoli sono indicati con le lettere A e B. Questa è la struttura del diamante già illustrata nel § 1.7. Non è richiesto che gli atomi siano uguali perché questa struttura sia privilegiata; l'importante è che ogni legame sia occupato da due elettroni, cioè che la somma degli elettroni di valenza sia 8. Questo accade con composti binari III-V (tipo GaAs), II-VI (tipo ZnS), I-VII (tipo CuCl).

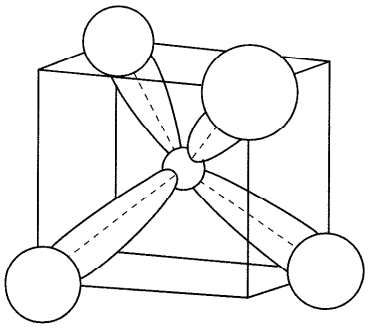


Figura 5.10
Legami tetraedrici tipici degli elementi del quarto gruppo che cristallizzano nella struttura della zincoblenda.

La zona di Brillouin è quella del cubico a facce centrate riportata nella fig. 4.4. Gli orbitali ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 della (5.9) sui due sottoreticoli formano stati leganti e stati antileganti, indicati con ψ_+ e ψ_- rispettivamente

$$\begin{aligned}
\psi_+ &= a\psi_{1A} + b\psi_{1B} \\
\psi_- &= a\psi_{1A} - b\psi_{1B} \text{ etc.}
\end{aligned} \tag{5.10}$$

Nel primo caso lo stato è di bassa energia ed è occupato da due elettroni. Nel secondo caso lo stato è di energia superiore ed è vuoto. Formando funzioni di Bloch con gli otto tipi di stati che si ottengono si può risolvere l'equazione di Schrödinger come mostrato nel capitolo precedente. Si ottiene uno schema di bande di energia, che nel punto $\vec{k} = 0$ separerà gli stati s (simmetrie Γ_1 nel reticolo zincoblenda) nei due stati legante e antilegante (Γ_1 e Γ_2' rispettivamente nel caso del reticolo diamante), e analogamente separerà gli stati p (Γ_{15} nel reticolo zincoblenda) in due stati, uno legante e l'altro antilegante (Γ_{25}' e Γ_{15} nel caso del reticolo diamante). Lo schema tipico delle bande di energia nel reticolo della zincoblenda è stato riportato nella fig. 4.13 che si riferisce al GaAs. Strutture simili si ottengono per gli altri composti III-V, II-VI e I-VII, che cristallizzano nella simmetria zincoblenda.

Nel caso dei semiconduttori elementari del gruppo IV i due sottoreticoli sono uguali ed esiste un'operazione di simmetria in più nel gruppo spaziale, oltre le 24 operazioni del tetraedro regolare; essa è l'inversione con traslazione frazionaria $\{I|\vec{d}_2\}$. L'effetto di tale operazione, nei punti Γ ed L è semplicemente quello di introdurre rappresentazioni pari e dispari, mentre nel punto X rende degeneri i livelli X_1 e X_3. A titolo di esemplificazione presentiamo i risultati del calcolo eseguito per il germanio nella fig. 5.11; lo schema a bande di un cristallo del gruppo IV è sempre del tipo di quello riportato in tale figura per il germanio.

Si può quindi osservare che tutti i composti che hanno simmetria zincoblenda o diamante e possiedono otto elettroni di valenza nella cella elementare occupano tutte le bande degli stati leganti e devono essere isolanti (o tipi particolari di isolanti con intervallo proibito $E_g < 2$ eV, abbastanza piccolo da essere semiconduttori). Il massimo delle bande completamente occupate dagli elettroni è lo stato Γ_{25}' nel reticolo diamante, o lo stato Γ_{15} cui esso si riduce in assenza di inversione, nel reticolo zincoblenda. Il minimo delle bande vuote (di conduzione) è uno dagli stati della banda $L_1 - \Lambda_1 - \Gamma_2' - \Delta_1 - X_1$ nel reticolo diamante, o nel reticolo zincoblenda. Mentre la posizione del massimo della banda di valenza è sempre nel punto Γ ($k = 0$), la posizione del minimo e il valore del "gap" E_g, dipendono criticamente dalla sostanza. Passando dal C al Si al Ge, allo Sn, il minimo della banda di conduzione cambia posizione nella zona di Brillouin. Questo minimo è lo stato Δ_1 nella direzione (100) in diamante e silicio, è lo stato L_1 in germanio, ed è lo stato Γ_2' (che scende sotto il Γ_{25}' per effetti relativistici) nello stagno grigio.

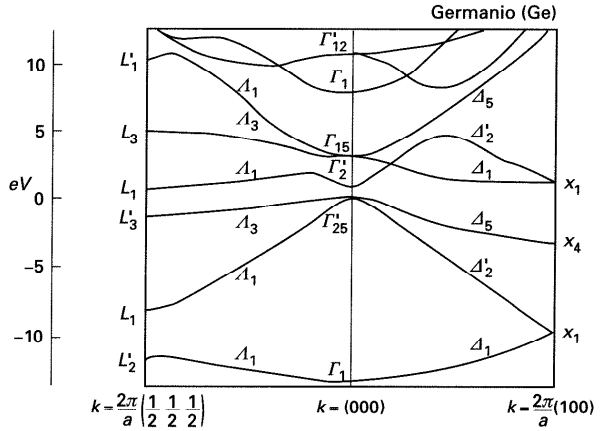


Figura 5.11
Tipiche bande di energia dei semiconduttori con reticolo del diamante. Si riporta il caso del germanio. (Da M. Cardona e F.H. Pollak, Phys. Rev. **142**, 530 (1966)).

Una regola generale che si può stabilire è che le separazioni tra stati di valenza e di conduzione e tutto lo sparpagliamento delle energie in funzione di $\vec{k}$ diminuiscono al crescere della distanza reticolare, come appare evidente sia dal metodo del legame stretto descritto al capitolo precedente, per cui l'effetto dell'interazione fra gli atomi aumenta al diminuire della loro distanza, che dal metodo a elettroni quasi liberi in cui la larghezza delle bande è dell'ordine di $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \hbar^2$.

Si può inoltre stabilire una connessione tra le bande del cristallo del gruppo IV e le bande dei III-V e II-VI, esemplificate rispettivamente nelle figg. 5.11 e 4.13.

L'introduzione di un termine antisimmetrico rispetto allo scambio dei due reticoli A e B nel potenziale cristallino fa interagire tra loro gli stati Γ'_{25} e Γ_{15} ed anche Γ_1 e Γ'_2 i quali non hanno più simmetrie diverse in assenza di inversione, ma sono entrambi Γ_{15} e Γ_1 rispettivamente. Pertanto, per la teoria generale delle perturbazioni al secondo ordine i livelli leganti Γ'_{25} e Γ_1 si abbassano e i livelli antileganti Γ'_2 e Γ_{15} si alzano e diventano Γ_{15} (2) e Γ_1 (2) della fig. 4.13 (confronta anche fig. 4.10). Lo stesso avviene agli altri punti della zona ridotta, con il risultato di ampliare la zona proibita. Questo è il motivo per cui, passando dal Ge (gruppo IV) al GaAs (composto III-V) al CdSe (composto II- VI), l'intervallo proibito aumenta da 0.72 eV a 1.42 eV a 2.5 eV. Questa è anche la ragione per

cui in GaAs e in molti composti (InAs, InP, CdS, ZnS, CuCl) il minimo della banda di conduzione è Γ_1.

Si può osservare che lo schema di struttura elettronica sopra descritto è stato ottenuto con il metodo dello sviluppo in funzioni localizzate, ma uno schema perfettamente equivalente può essere ottenuto, ed è stato in realtà calcolato, con il metodo delle Onde Piane Ortogonalizzate, semplificato poi nel metodo a pseudopotenziale come descritto nel §4.7. Per mostrare come questo succede ricordiamo che le bande di energia del reticolo C.F. con potenziale costante

$$E_h(k) = V(0) + \frac{\hbar^2(|\vec{k}+\vec{h}|)^2}{2m} \tag{5.11}$$

hanno molti livelli degeneri a causa della simmetria di traslazione del cristallo, come è stato mostrato nella fig. 4.12. L'effetto dello pseudopotenziale sarà di separare gli stati a simmetria diversa in modo da mantenere un ordine che è immediatamente ottenibile dalla teoria delle perturbazioni, quando si ricordi che il potenziale cristallino ha elementi di matrice diversi da zero solo tra stati imperturbati appartenenti alla stessa rappresentazione irriducibile. Nel caso della simmetria zincoblenda, al punto Γ avremo quindi, considerando gli stati imperturbati $\langle 0,0,0\rangle$ e $\langle 1,1,1\rangle$, la sequenza:

$$\Gamma_1 \ll \Gamma_{15}\,| < \Gamma_1 \simeq \Gamma_{15}\,. \tag{5.12}$$

Nel punto X con procedimento analogo:

$$X_1 < X_3 < X_5| < X_1 < X_3. \tag{5.13}$$

Nel punto L, similmente

$$L_1 < L_2 < L_3| < L_1 < L_2 < L_3. \tag{5.14}$$

La barra indica la separazione tra gli stati occupati e gli stati vuoti.

Calcoli dettagliati consentono di ottenere bande di energia molto simili a quelle riportate nelle fig. 4.13 e 5.11 per tutti gli elementi e i composti menzionati.

Dal calcolo delle funzioni di Bloch espresse come combinazioni di onde piane, con un termine di ortogonalizzazione agli stati più interni, si può ottenere la densità elettronica come somma sui vettori $\vec{k}$ degli stati occupati nella zona di Brillouin:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k \psi^*_k(r)\psi_k(r) = \frac{2V}{(2\pi)^3}\int_{\text{z.B.}} d\vec{k}|\psi_k(\vec{r})|^2. \tag{5.15}$$

Si ottiene allora, eseguendo i conti, un addensamento di cariche elettroniche nelle direzioni dei legami tetraedrici, in accordo con quanto ottenuto partendo da funzioni localizzate anziché da onde piane.

5.4 Effetti relativistici

Approfittiamo dello studio dettagliato di questi classici semiconduttori covalenti per menzionare gli effetti relativistici, che diventano apprezzabili quando il numero atomico aumenta. Gli effetti relativistici sono stati inseriti nel potenziale nel §3.5 e sono stati descritti nel §4.8. Essi producono contributi di due tipi. Anzitutto le correzioni al termine di energia cinetica e la correzione di Darwin al potenziale non introducono separazioni di stati degeneri, ma solo uno spostamento in energia degli stati. In particolare queste correzioni abbassano il livello a simmetria s (Γ_1 nel punto $\vec{k} = 0$ per la simmetria zincoblenda e Γ_2' per la simmetria diamante) rispetto agli altri. Di natura diversa è l'interazione spin-orbita già descritta nei capitoli precedenti. Come visto dalle proprietà di simmetria, essa separa alcuni livelli che sono altrimenti degeneri nei punti di simmetria della zona di Brillouin.

L'effetto dell'interazione spin-orbita è facilmente calcolabile usando il metodo del legame stretto, perché in tal caso si può ricondurre all'analogo effetto sull'atomo. Per esempio, come mostrato nel §4.8 per il reticolo della zincoblenda, nel punto $\vec{k} = 0$ della zona ridotta, lo stato Γ_1 (di tipo s) non è influenzato dal

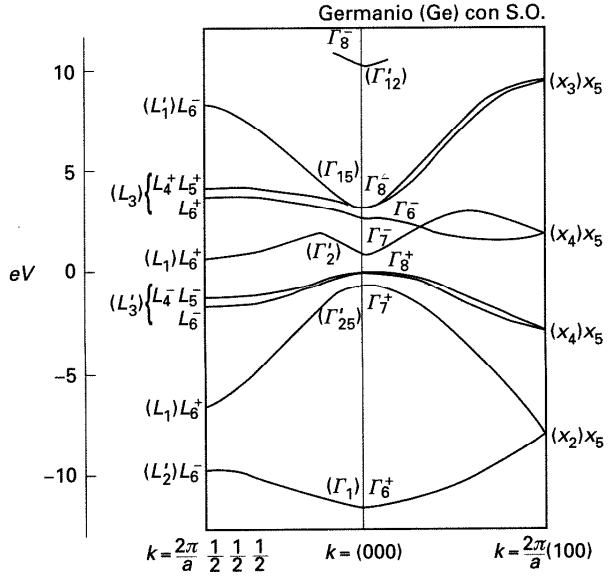


Figura 5.12
Bande di energia del germanio includendo l'interazione spin-orbita. (Da M. Cardona in *"Semiconductors and semimetals"*, a cura di R.K. Willardson e A.C. Beer, Academic Press, 1967, Vol. 3, p. 125).

termine di interazione spin-orbita, mentre lo stato Γ_{15} (di tipo p), a degenerazione tre, è separato in due stati, il Γ_8 a degenerazione quattro e il Γ_7 a degenerazione due, che corrispondono agli stati atomici $J = 3/2$ e $J = 1/2$ rispettivamente. A titolo di esemplificazione, e per mostrare qualitativamente l'effetto dell'interazione spin-orbita, abbiamo riportato nella fig. 4.15 le bande di energia del GaAs, quando si tenga conto degli effetti relativistici. Si può notare che lo schema generale della fig. 4.13 rimane valido, perché la separazione spin-orbita $\Gamma_8 - \Gamma_7$ è inferiore all'intervallo di energia proibita $\Gamma_6 - \Gamma_8$. Nella fig. 5.12 riportiamo analogamente le bande di energia del Ge con inclusione degli effetti relativistici. Osserviamo che la differenza introdotta dalla simmetria di inversione $\{I|\vec{d}\}$ nel caso del Ge è soltanto una maggiore degenerazione nel punto X (sempre a degenerazione quattro).

È legittimo chiedersi se sia possibile che, aumentando il numero atomico, si possa avere una separazione spin-orbita tanto grande e un abbassamento del minimo della banda di conduzione sufficiente ad invertire i livelli Γ_8^+ e Γ_7^- e ottenere in tal caso un semiconduttore a gap zero. Questo punto è stato dibattuto a lungo, anche perché i calcoli teorici non erano sufficientemente accurati, ma ormai si è ottenuta risposta positiva nel caso dello stagno grigio, del quale si schematizzano le bande di energia nella fig. 5.13. Il composto potrebbe anche essere un metallo, perché non c'è separazione di energia tra gli stati occupati e gli stati vuoti, ma la connessione delle bande con gli altri stati nei punti X, L etc. impone un solo punto di contatto nello spazio $\vec{k}$ (il Γ_8^+) tra gli stati di valenza

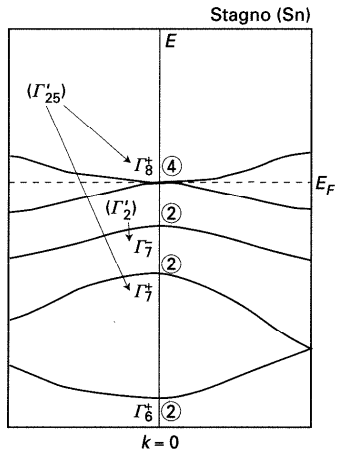


Figura 5.13
Schema delle bande di energia dello stagno grigio attorno al punto Γ con indicazione del livello di Fermi, E_F e la degenerazione dei livelli (nei cerchietti). (Da S. Groves e W. Paul, Phys. Rev. Letters **11**, 194 (1963)).

e di conduzione. Per questo lo stagno grigio rappresenta il caso limite di un semiconduttore a "gap" zero.

Nel caso dei composti III-V e II-VI, l'effetto di inversione del livello Γ_6 e Γ_8 è più difficile da ottenere, data la maggiore separazione tra tali livelli in assenza di effetti relativistici. Tuttavia esiste un composto di tipo II-VI, il HgTe, nel quale l'inversione avviene e il semiconduttore ha separazione di energia nulla, come mostrato nella fig. 5.14.

Oltre ai composti precedentemente descritti, esistono alcuni composti I-VII, quali il CuCl, CuBr, e CuI, che cristallizzano nella struttura della zincoblenda, perché la presenza dei livelli d del rame favorisce il legame covalente e quindi questo tipo di struttura. Infatti la banda di valenza è formata da un miscuglio dei livelli d del rame e dei livelli p dell'alogeno, mentre il livello s del rame è situato ad energia più elevata. Una riprova del mescolamento degli stati p e d nel formare lo stato Γ_{15} di valenza si ha nella separazione spin-orbita nel punto Γ. Nel CuCl infatti lo stato di valenza $\Gamma_7^{(J=1/2)}$ è a energia superiore dello stato $\Gamma_8^{(J=3/2)}$, il che non sarebbe possibile se la banda di valenza fosse solo di tipo p.

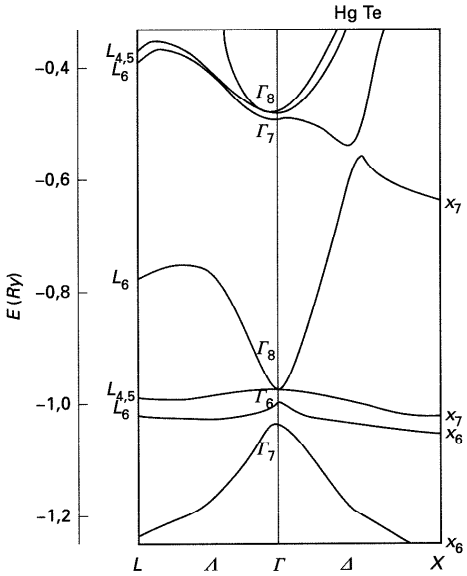


Figura 5.14
Bande di energia del telluruo di mercurio. (Da F. Casula e A. Kisiel, Nuovo Cimento **39B**, 470 (1977)).

Nel CuBr, dove la componente p della banda di valenza contribuisce maggiormente alla separazione spin-orbita, l'ordine dei livelli è quello normale

$$E[\Gamma_8^{(J=3/2)}] > E[\Gamma_7^{(J=1/2)}].$$

Gli altri composti I-VII che non contengono il rame hanno però i livelli d a energia assai lontana da quella dei livelli p dell'alogeno e perciò la banda di valenza è sostanzialmente costituita con le funzioni p dell'alogeno. In tale caso il composto è ionico perché tutti gli elettroni di valenza vanno sull'alogeno e la struttura NaCl diventa la più stabile.

5.5 Gas rari solidi, alogenuri alcalini, ossidi alcalino-terrosi

Vogliamo ora descrivere la struttura a bande di isolanti a legame diverso dal legame covalente, che sono caratterizzati da un "gap" di energia molto maggiore. Consideriamo i più tipici, che cristallizzano nella simmetria traslazionale C.F. ed hanno anch'essi la zona di Brillouin già descritta della fig. 4.3.

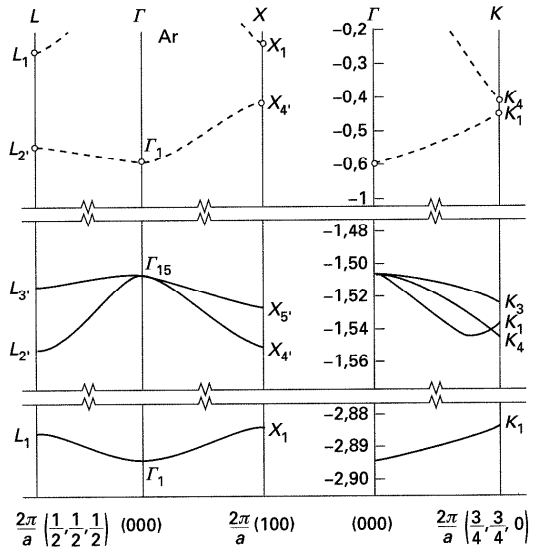


Figura 5.15
Bande di energia (in Rydberg) dell'argon solido. (Da R.S. Knox e F. Bassani, Phys. Rev. **124**, 652 (1961)).

Anzitutto consideriamo i gas rari solidi, la cui banda di valenza è ben rappresentata col metodo del legame stretto perché le distanze fra gli atomi sono grandi, essendo il legame dovuto a deboli forze di van der Waals tra atomi con orbite np completamente occupate. I sei elettroni dello stato più esterno np si dispongono nelle bande di valenza con massimo a Γ_{15}, bande molto strette per la debole interazione fra gli atomi, facilmente ottenibili nel modo descritto al §4.6.1. Riportiamo a titolo di esempio nella fig. 5.15 le bande di valenza del argon solido, indicando anche la banda sottostante $3s$, e la banda di conduzione, con minimo Γ_1, ottenibile con il metodo pseudopotenziale. Per Ne, Kr, e Xe la struttura a bande è molto simile, con le solite regole per cui diminuisce il "gap" e si allargano le bande all'aumentare del numero atomico.

Molto simili ai gas rari solidi sono i cristalli totalmente ionici I-VII. Anch'essi hanno simmetria traslazionale C.F., ma sono formati da due sottoreticoli disposti in modo da massimizzare l'energia di legame, che è in prevalenza dovuta

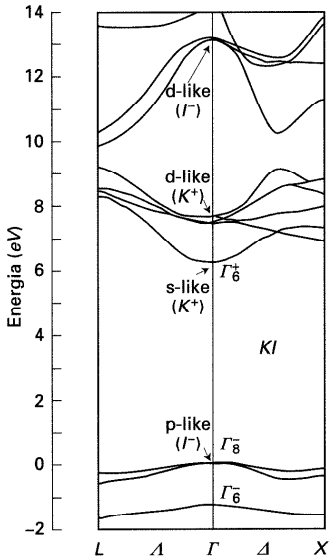


Figura 5.16
Tipiche bande di energia degli alogenuri alcalini (KI). L'interazione spin-orbita (separazione $\Gamma_6^- - \Gamma_8^-$) nella banda di valenza è molto inferiore alla E_{gap} (separazione $\Gamma_8^- - \Gamma_6^+$). (Da Y. Onodera, M. Okazaki e T. Inoui, J. Phys. Soc. Japan, **21**, 2229 (1966)).

all'interazione elettrostatica. La configurazione favorita è quella del reticolo NaCl la cui struttura è stata descritta al §1.8. Lo schema di bande di energia che si ottiene per questi composti viene riportato nella fig. 5.16, con indicazione degli effetti relativistici. Si osserva in generale che la separazione di energia tra il massimo dei livelli occupati Γ_{15} e il minimo dei livelli vuoti Γ_1 è di alcuni eV (6 eV in KI) e perciò questi cristalli sono tutti ottimi isolanti.

Mentre lo schema tipico rimane quello della fig. 5.16 per tutti gli alogenuri alcalini, la separazione di energia E_g e la separazione spin-orbita ($\Gamma_8^- - \Gamma_6^-$ nel punto Γ) variano da composto a composto. La prima diminuisce e la seconda aumenta all'aumentare del numero atomico degli atomi componenti. Il valore assoluto del gap di energia E_g è di difficile valutazione teorica perché su di esso influiscono gli effetti di correlazione, che non vengono mai calcolati con sufficiente precisione.

Come verifica degli effetti di correlazione presentiamo nella fig. 5.17 il calcolo delle bande di energia del diamante, eseguito tenendo conto di effetti di correlazione, e confrontato con il calcolo eseguito nell'approssimazione Hartree-Fock descritta al par. 3.2.

Molto simili agli alogenuri alcalini sono gli ossidi alcalino terrosi, BeO,

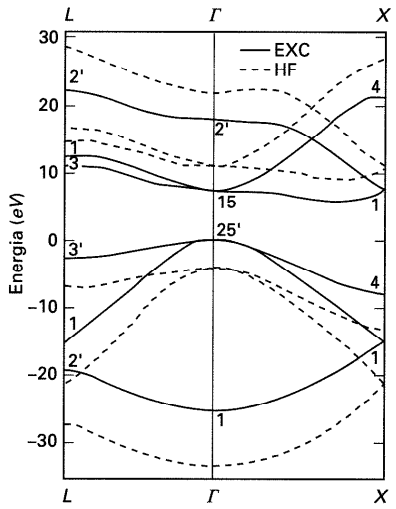


Figura 5.17
Bande del diamante, senza effetti di correlazione (– – – metodo di Hartree-Fock) e includendo effetti di correlazione ottenuti col termine scambio-correlazione (—— EXC). (Da G. Strinati, H.J. Mattausch e W. Hanke, Phys. Rev. B **25**, 2867 (1982)).

MgO, CaO,... In questi casi l'ossigeno acquista due elettroni di valenza e si comporta come un alogeno formando cristalli ionici, buoni isolanti a grande "gap" e grande energia di coesione; perciò sono materiali ad alto punto di fusione. Il legame però è solo parzialmente ionico perché gli stati d contribuiscono anch'essi; i materiali sono semiconduttori a grande "gap".

Nel caso degli ossidi di metalli di transizione i livelli che hanno origine dagli stati atomici d rimangono come bande strette non completamente occupate con energie in generale superiori a quelle delle bande p dell'ossigeno. In alcuni casi le bande che hanno origine dagli stati d si sovrappongono a quelle che hanno origine dagli stati di valenza dell'ossigeno, che sono totalmente occupati perché O^{--} è ione stabile quando si tenga conto del potenziale cristallino che lo circonda.

5.6 Alogenuri d'argento

Simili ai cristalli precedentemente descritti, ma dotati di una loro specificità sono gli alogenuri d'argento AgCl, AgBr, AgI.

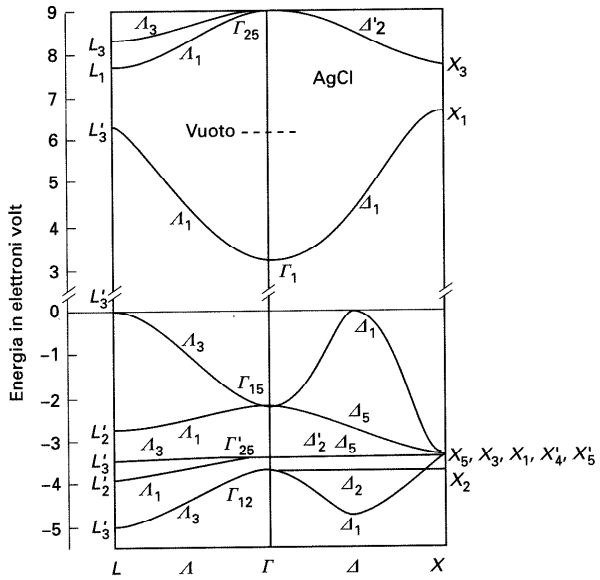


Figura 5.18
Bande di energia del cloruro di argento. (Da F. Bassani, R.S. Knox e W.B. Fowler, Phys. Rev. **137A**, 1217 (1965)).

Tali sali cristallizzano anch'essi nella struttura NaCl, ma hanno proprietà diverse dagli alogenuri alcalini. Sono soprattutto importanti perché producono l'immagine fotografica e sono caratterizzati da un assorbimento debole nello spettro visibile. Per molto tempo si è cercato di capire l'origine di tali proprietà tipiche, ma è ora evidente che essa risiede nella particolare struttura a bande, dovuta al mescolamento nella banda di valenza degli stati totalmente occupati $4d$ dell'argento, e np dell'alogeno, mentre il $5s$ dell'argento fornisce la banda di conduzione, mescolato a stati di energia superiore.

Il mescolamento tra $4d_{\mathrm{Ag}}$ e np_{alogeno} avviene solo a $k \neq 0$, perché nel punto Γ gli stati d hanno simmetria Γ'_{25} e Γ_{12}, mentre gli stati p hanno simmetria Γ_{15}; il mescolamento di stati d e p tende a separare i livelli che da essi hanno origine lontano dal punto Γ.

Tale effetto è massimo nel punto L della zona di Brillouin, ($\vec{k} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$) per cui il massimo della banda di valenza si sposta in tale punto. La forma della banda di valenza di AgCl viene presentata nella figura 5.18 a titolo di esempio, con indicazione delle simmetrie delle varie bande che si dipartono dal centro della zona di Brillouin. La banda vuota di conduzione ha sempre il minimo Γ_1 ed è sostanzialmente derivata dallo stato s dell'argento.

5.7 Composti bidimensionali (grafite)

Il tipico elemento a simmetria planare è la grafite, già menzionata al capitolo 1 (fig. 1.24) quale forma più comune dei cristalli di carbonio. In essa è buona approssimazione trascurare l'interazione tra i piani reticolari, perché molto distanti rispetto alle distanze interatomiche tra gli atomi dello stesso piano. Tali atomi sono ai vertici di esagoni regolari, e la simmetria traslazionale è esagonale semplice $\vec{\tau}_1 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$, $\vec{\tau}_2 = a(1,0,0)$, con due atomi per cella elementare, spostati l'uno rispetto all'altro del vettore frazionario $d = \frac{a}{\sqrt{3}}(0,1,0)$. Come descritto nel §4.6 per il metodo del legame stretto, possiamo considerare otto orbitali atomici del C che generano quattro somme di Bloch s, p_x, p_y, p_z per ogni sottoreticolo. Le somme p_{zA} e p_{zB} non si mescolano mai con le altre perché appartengono alla rappresentazione irriducibile dispari sotto lo specchiamento nel piano $\{\sigma_h \mid 0\}$, operazione che con $\{E \mid 0\}$ forma un gruppo cui appartengono tutti i vettori $\vec{k}$ del piano. Possiamo così separare gli stati in pari e dispari sotto $\{\sigma_h \mid 0\}$; i primi danno origine alle bande cosiddette σ, mentre i secondi danno origine alle bande π. Tali bande possono essere calcolate separatamente, e si può subito osservare che le interazioni interatomiche rispetto agli stati di valenza del carbonio producono effetti maggiori sulle bande σ perché gli integrali di sovrapposizione $(pp\sigma)$ sono più grandi dei $(pp\pi)$. Con otto elettroni per cella verranno quindi occupate le 3 bande leganti che hanno origine dagli stati s e p_x, p_y, e la banda più bassa che ha origine dalla combinazione p_{zA} e p_{zB}. Tale banda non si mescola mai con la

banda antilegante, tranne che nel punto P della zona ridotta (vertice dell'esagono della zona di Brillouin della fig. 4.2), dove l'equivalenza con gli altri vertici della zona di Brillouin introduce le operazioni di simmetria C_6^4 e C_6^2, che appartengono alla stessa classe perché esistono le operazioni C_2', C_6C_2', $C_6^2C_2'$ (rotazioni di π attorno all'apotema dell'esagono e che scambiano i due sottoreticoli). Si ottiene così nel punto P la tabella 5.2 delle rappresentazioni irriducibili del gruppo spaziale $G_{\vec{k}}$. La combinazione legante degli stati p_{zA} e p_{zB} e l'antilegante appartengono allo stato P_3^-, e perciò si toccano in quel solo punto, che diventa il più alto degli stati occupati. Le bande di energia della grafite, calcolate nell'approssimazione bidimensionale sono presentate nella figura 5.19. Si osservi che in questa approssimazione si ottiene un altro caso di semiconduttore a "gap" nulla. Inutile osservare che in questo caso non occorre considerare il gruppo doppio perché essendo l'elemento a basso numero atomico gli effetti relativistici sono trascurabili e gli stati a spin + e sono degeneri. Si noti anche che questo risultato rende ragione immediatamente del fatto che la radiazione elettromagnetica viene assorbita a tutte le frequenze e che si ha conducibilità elettrica soltanto parallelamente ai piani.

Si può anche osservare che la presenza dell'operazione C_2', che scambia i due sottoreticoli ed è responsabile della degenerazione dello stato P_3, viene meno se i due sottoreticoli sono costituiti da atomi diversi come nel composto BN che ha la stessa struttura spaziale della grafite e per cui vale l'approssimazione bidimensionale. In tal caso la degenerazione dello stato P_3 viene meno, e le bande π legante e antilegante sono ben separate. Il composto BN è perciò un isolante, trasparente alla luce, pur avendo la stessa struttura spaziale della grafite.

Tabella 5.2
Rappresentazioni irriducibili del piccolo gruppo della grafite nel punto P della zona di Brillouin $\left(\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)\right)$ e nei punti ad esso equivalenti.

Oper. Rappr.	E	$2C_6^2$	$3C_2$	σ_h	$2\sigma_h C_6^2$	$3\sigma_h C_2'$
P_1^+	1	1	1	1	1	1
P_2^+	1	1	−1	1	1	−1
P_3^+	2	−1	0	2	−1	0
P_1^-	1	1	1	−1	−1	−1
P_2^-	1	1	−1	−1	−1	1
P_3^-	2	−1	0	−2	1	0

Nota: Si può verificare che i caratteri delle rappresentazioni presentate si ottengono immediatamente con le regole del § 4.2.

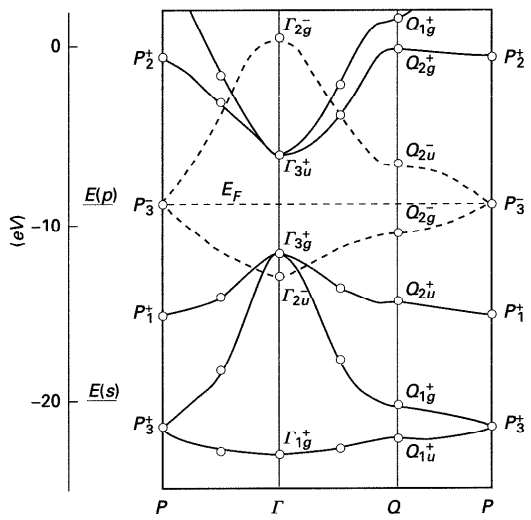


Figura 5.19
Bande di energia della grafite bidimensionale. (Da F. Bassani e G. Pastori Parravicini, Nuovo Cimento **50**, 95 (1967)).

5.8 Composti unidimensionali (poliacetilene)

Il tipico composto unidimensionale è il poliacetilene, costituito da catene lineari di atomi di carbonio, con un idrogeno per ogni atomo, posto in direzione perpendicolare alla catena. Anche in questo caso gli orbitali del carbonio possono essere combinati in funzioni di Bloch classificabili come stati σ, s, e p_z orientati nella direzione della catena lineare, stati π, originati dagli orbitali p_x, p_y, perpendicolari all'asse della catena.

Si vede allora che, se vi fosse un solo atomo di carbonio per cella elementare il poliacetilene dovrebbe essere comunque un metallo, perché il numero di elettroni di valenza sarebbe dispari (quattro del carbonio e uno dell'idrogeno). Questo sia nel caso che gli stati π fossero a energia minore degli stati σ, originati dalle funzioni di Bloch s e p_z, che viceversa.

In realtà la catena lineare è tale da avere due atomi di carbonio e due idrogeni per cella elementare (è fatta a zig-zag). Questo fa sì che vi siano 10 elettroni di valenza per cella elementare, che occupano totalmente i quattro stati leganti s, p_z, p_x, p_y del carbonio, e lo stato legante che ha origine dagli idrogeni. Il composto

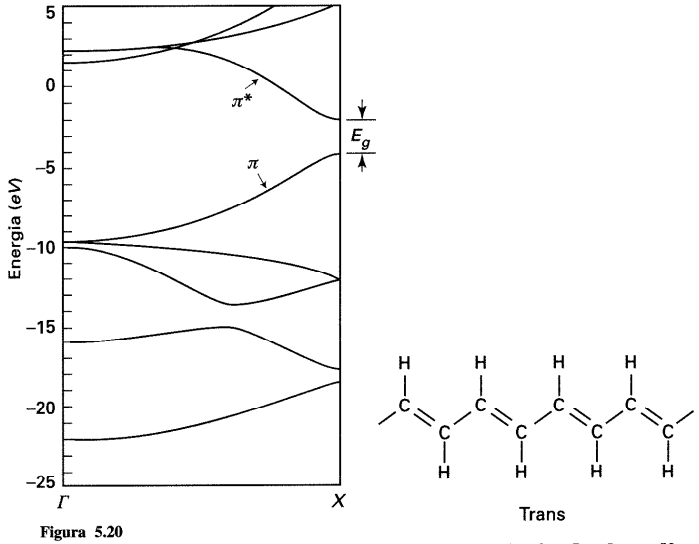


Figura 5.20
Bande di energia del trans-poliacetilene. (Da M. Rohlfing e S.G. Louie, Phys. Rev. Letters **82**, 1959 (1999)).

risulta perciò un isolante con piccola separazione di energia ($\sim$ 1eV), e rientra nella categoria dei semiconduttori.

La struttura a bande calcolata del poliacetilene è presentata nella figura 5.20, e costituisce un esempio emblematico di composto unidimensionale.

Si può anche menzionare che esiste una ragione energetica per cui il composto a zig-zag, con due atomi di carbonio per cella elementare è favorito rispetto al composto lineare semplice a un solo tipo di legame C-C. Essa è dovuta al fatto che la riduzione della zona di Brillouin separa gli stati a $\frac{\pi}{a}$, creando un "gap" a bordo zona dovuto al fatto che in quel punto si deve avere per simmetria $\frac{dE}{dk} = 0$ e degenerazioni non sono ammesse perché la traslazione è unidimensionale. Questo ha come effetto di abbassare il livello di Fermi rispetto al caso in cui tale livello non fosse a bordo zona (distanza reticolare dimezzata), creando una condizione favorita energicamente, con rottura spontanea di simmetria (transizione di Peierls).

5.9 Esercizi proposti

(5.1) ESERCIZIO *Considerare il reticolo semplice cubico a corpo centrato (C.I.), e studiare gli stati possibili nel punto N della zona di Brillouin. Mostrare*

che gli stati N_1 e N_1' hanno origine dal mescolamento di stati s e stati d, che nel punto Γ sono separati.

(5.2) ESERCIZIO *Mostrare che gli stati s e gli stati p non possono mescolarsi né al punto Γ né al punto N nel reticolo C.I.*

(5.3) ESERCIZIO *Considerare il reticolo cubico a facce centrate semplice (C.F.) e mostrare che nel punto Γ gli stati d si dividono nei due stati Γ_{25}' e Γ_{12}, e questi a loro volta, per effetto dell'interazione spin-orbita, rispettivamente negli stati Γ_8^+ e Γ_7^+, e Γ_8^+.*

(5.4) ESERCIZIO *Mostrare che gli stati p, nel punto Γ del reticolo C.F., diventano stati Γ_{15}, e che questi, per effetto dell'interazione spin-orbita, si separano negli stati Γ_8^- e Γ_6^-.*

(5.5) ESERCIZIO *Mostrare che, nei composti a struttura zincoblenda del tipo CuCl, gli stati d del rame e gli stati p del Cl, si mescolano in modo che, per effetto dell'interazione spin-orbita, si inverte l'ordine della separazione $\Gamma_8 - \Gamma_7$, e il Γ_7 diventa lo stato a energia superiore.*

(5.6) ESERCIZIO *Mostrare che, nei composti a simmetria del cloruro di sodio, con il metallo costituito dall'argento, gli stati d dell'argento e p dell'alogeno si mescolano solo a $k \neq 0$. Trovare le combinazioni di stati d di Ag^+ che appartengono a Λ_3, e le combinazioni di stati p dell'alogeno che appartengono a Λ_3 (Per gli stati d si usino le forme reali xy, yz, zx, e $x^2 - y^2$, $3z^2 - r^2$).*

(5.7) ESERCIZIO *Trovare come si scompone lo stato Λ_3 nei composti NaCl per effetto dell'interazione spin-orbita.*

(5.8) ESERCIZIO *Trovare le combinazioni lineari di funzioni di Bloch p_{zA_1} e p_{zA_2}, appartenenti ai due sottoreticoli A_1 e A_2 della grafite, che corrispondono agli stati Γ_{2u}^- e Γ_{2g}^-, dove u e g indicano la parità per inversione e il segno (−) che lo stato è dispari per specchiamento σ_h nel piano. Dimostrare che queste funzioni sono degeneri in P_3^- nel punto P della zona di Brillouin, e trovare le combinazioni Q_{2g}^- e Q_{2u}^- nel punto Q.*

(5.9) ESERCIZIO *Sempre nel caso della grafite, calcolare l'espressione delle energie degli stati menzionati nell'esercizio precedente, in funzione degli integrali a due centri $(pp\pi)$ tra atomi di C primi vicini.*

(5.10) ESERCIZIO *Trovare la formula che dà le energie degli stati del poliacetilene, in funzione degli integrali a due centri $(sp\sigma)_{CC}$, $(pp\sigma)_{CC}$, $(pp\pi)_{CC}$ tra atomi di C e $(ss\sigma)_{CH}$, $(ps\sigma)_{CH}$ tra atomi di C e H.*

5.10 Riferimenti bibliografici

J. Callaway *Energy Band Theory* (Academic Press, New York, 1964).

W.A. Harrison *Solid State Theory* (McGraw-Hill, New York, 1970).

F. Bassani e G. Pastori Parravicini *Electronic states and optical transitions in solids* (Pergamon Press, Oxford, 1975) cap. 4.

O. Madelung, *Solid State Theory* (Springer, Berlin, 1978).

V.L. Moruzzi, J.F. Janak e A.R. Williams *Calculated electronic properties of metals* (Pergamon Press, Oxford, 1978).

M.L. Cohen, V. Heine e D. Weaire in *Solid State Physics* eds. H. Ehrenreich, F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, New York, 1970) vol. 24.

F. Bassani in *Semiconductors and Semimetals* eds. R.K. Willardson e A.C. Beer (Academic Press, New York, 1967) vol. 1 p. 24.

M. Pope e C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1982).

D.A. Papacostantinopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum, New York, 1986).

G. Grosso e G. Pastori Parravicini, *Solid State Physics*, capp. 4-6. (Academic Press, New York, 2000).

Capitolo 6
Vibrazioni reticolari

La risoluzione dell'equazione di Schrödinger per gli elettroni consente di ottenere la funzione per lo stato fondamentale $E_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N)$ dove $\vec{R}_i$ indica tutte le coordinate dei nuclei. Sostituendo tale funzione nel potenziale dell'equazione (3.15) si ottengono le equazioni di Schrödinger per il moto dei nuclei. Il potenziale può essere sviluppato intorno alle posizioni di equilibrio; fermandosi al secondo ordine (approssimazione armonica), i potenziali sono quadratici rispetto agli spostamenti dall'equilibrio e le forze tra gli atomi obbediscono alla legge di Hooke (sforzi proporzionali alle deformazioni). In questo caso si può mostrare che è possibile scegliere coordinate rispetto alle quali le equazioni (3.15) per gli stati vibrazionali si trasformano in equazioni di oscillatori armonici disaccoppiati con energie caratteristiche. Poiché queste energie corrispondono alle frequenze dei moti armonici secondo la relazione

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right),$$

è possibile affrontare il problema dal punto di vista classico, e determinare le frequenze proprie del moto dei nuclei attorno alle posizioni di equilibrio.

Il problema delle vibrazioni reticolari viene pertanto analizzato con le equazioni classiche del moto e con l'interpretazione quantistica, che consente di definire le particelle associate al campo di vibrazione, cioè i fononi, analogamente al procedimento che si segue in elettrodinamica per i fotoni.

Mostreremo quindi che, come le vibrazioni del campo elettromagnetico sono quantizzate in fotoni, di energia $h\omega$ e impulso $h\vec{\eta}$, così le vibrazioni degli atomi del solido sono quantizzate in fononi, di energia $\hbar\omega_{\vec{k}}$ e di impulso $\hbar\vec{k}$, dove $\vec{k}\left(|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ indica al solito il vettore d'onda che definisce la direzione di propagazione e la lunghezza d'onda della vibrazione, e ω_k è la frequenza angolare corrispondente.

Nel limite di lunghezze d'onda grandi rispetto ai parametri reticolari del cristallo (k piccoli rispetto alla zona di Brillouin) il mezzo può essere definito con una densità media uniforme. In tal caso si tratta il solido come un continuo elastico e si ottengono semplici relazioni lineari tra ω e $\vec{k}$ come per il campo elettromagnetico nel vuoto. Nel caso dei solidi tuttavia il mezzo non è in generale isotropo e la velocità di propagazione delle onde dipende dalla direzione.

Quando si tenga conto della struttura discreta del solido, si ottengono relazioni di dispersione $\omega(\vec{k})$ nonlineari, con frequenze massime corrispondenti ai valori di $\vec{k}$ ai confini della zona di Brillouin. Nel caso si abbia più di un atomo per cella esistono stati vibrazionali che nel limite di grandi lunghezze d'onda non ricadono negli stati della teoria elastica. Tali stati vibrazionali sono di particolare interesse quando gli atomi portano cariche, perché in tal caso i loro moti consentono la propagazione di un campo elettrico di frequenza corrispondente.

Tutti i concetti ora menzionati verranno illustrati con un certo dettaglio nei paragrafi di questo capitolo.

6.1 Costanti elastiche

Gli spostamenti $\vec{s}(\vec{r})$ della materia dalla posizione di equilibrio sono individuati da tre componenti s_x, s_y, s_z che, nell'approssimazione lineare, prendendo l'origine in modo che $s(0) = 0$, sono:

$$\begin{aligned} s_x(\vec{r}) &= \frac{\partial s_x}{\partial x}\,x + \frac{\partial s_x}{\partial y}\,y + \frac{\partial s_x}{\partial z}\,z \\ s_y(\vec{r}) &= \frac{\partial s_y}{\partial x}\,x + \frac{\partial s_y}{\partial y}\,y + \frac{\partial s_y}{\partial z}\,z \\ s_z(\vec{r}) &= \frac{\partial s_z}{\partial x}\,x + \frac{\partial s_z}{\partial y}\,y + \frac{\partial s_z}{\partial z}\,z. \end{aligned} \tag{6.1a}$$

Nei solidi compaiono sia deformazioni di dilatazione $\left(\frac{\partial s_x}{\partial x}, \frac{\partial s_y}{\partial y}, \frac{\partial s_z}{\partial z}\right)$, sia componenti che producono cambiamenti di angolo fra gli assi $\left(\frac{\partial s_x}{\partial y}\text{ etc.}\right)$. I coefficienti $\frac{\partial s_i}{\partial x_j}$ costituiscono il tensore delle deformazioni, e possono essere definiti in modo più simmetrico introducendo il tensore e_{ij}

$$\begin{aligned} e_{ij} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial s_i}{\partial x_j} + \frac{\partial s_j}{\partial x_i}\right) \quad , \text{ per } i = j \\ e_{ij} &= \frac{\partial s_i}{\partial x_j} + \frac{\partial s_j}{\partial x_i} \quad , \text{ per } i \neq j. \end{aligned} \tag{6.1b}$$

Le componenti indipendenti sono soltanto sei perché il tensore è simmetrico; gli indici sono tre e indicano le coordinate x, y, z.

6.1 | Costanti elastiche 163

Nel limite di lunghezze d'onda grandi rispetto ai parametri reticolari del cristallo (k piccoli rispetto alla zona di Brillouin) il mezzo può essere definito con una densità media uniforme. In tal caso si tratta il solido come un continuo elastico e si ottengono semplici relazioni lineari tra ω e $\vec{k}$ come per il campo elettromagnetico nel vuoto. Nel caso dei solidi tuttavia il mezzo non è in generale isotropo e la velocità di propagazione delle onde dipende dalla direzione.

Quando si tenga conto della struttura discreta del solido, si ottengono relazioni di dispersione $\omega(\vec{k})$ nonlineari, con frequenze massime corrispondenti ai valori di $\vec{k}$ ai confini della zona di Brillouin. Nel caso si abbia più di un atomo per cella esistono stati vibrazionali che nel limite di grandi lunghezze d'onda non ricadono negli stati della teoria elastica. Tali stati vibrazionali sono di particolare interesse quando gli atomi portano cariche, perché in tal caso i loro moti consentono la propagazione di un campo elettrico di frequenza corrispondente.

Tutti i concetti ora menzionati verranno illustrati con un certo dettaglio nei paragrafi di questo capitolo.

6.1 Costanti elastiche

Gli spostamenti $\vec{s}(\vec{r})$ della materia dalla posizione di equilibrio sono individuati da tre componenti s_x, s_y, s_z che, nell'approssimazione lineare, prendendo l'origine in modo che $s(0) = 0$, sono:

$$\begin{aligned} s_x(\vec{r}) &= \frac{\partial s_x}{\partial x}\,x + \frac{\partial s_x}{\partial y}\,y + \frac{\partial s_x}{\partial z}\,z \\ s_y(\vec{r}) &= \frac{\partial s_y}{\partial x}\,x + \frac{\partial s_y}{\partial y}\,y + \frac{\partial s_y}{\partial z}\,z \\ s_z(\vec{r}) &= \frac{\partial s_z}{\partial x}\,x + \frac{\partial s_z}{\partial y}\,y + \frac{\partial s_z}{\partial z}\,z. \end{aligned} \tag{6.1a}$$

Nei solidi compaiono sia deformazioni di dilatazione $\left(\frac{\partial s_x}{\partial x}, \frac{\partial s_y}{\partial y}, \frac{\partial s_z}{\partial z}\right)$, sia componenti che producono cambiamenti di angolo fra gli assi $\left(\frac{\partial s_x}{\partial y}\text{ etc.}\right)$. I coefficienti $\frac{\partial s_i}{\partial x_j}$ costituiscono il tensore delle deformazioni, e possono essere definiti in modo più simmetrico introducendo il tensore e_{ij}

$$\begin{aligned} e_{ij} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial s_i}{\partial x_j} + \frac{\partial s_j}{\partial x_i}\right) \quad , \text{ per } i = j \\ e_{ij} &= \frac{\partial s_i}{\partial x_j} + \frac{\partial s_j}{\partial x_i} \quad , \text{ per } i \neq j. \end{aligned} \tag{6.1b}$$

Le componenti indipendenti sono soltanto sei perché il tensore è simmetrico; gli indici sono tre e indicano le coordinate x, y, z.

Gli sforzi interni in un solido, a prescindere dalle forze esterne che provocano il moto del solido come un tutto e che vengono supposte nulle, sono pressioni che si esercitano sulla superficie perpendicolare alla forza applicata (pressioni idrostatiche) e sulla superficie tangente alla forza applicata (sforzi di taglio). Anche gli sforzi sono perciò rappresentati da un tensore a due indici T_{ij}, uno indica la componente della forza e l'altro il suo piano di applicazione.

Il postulato base dell'elasticità è l'approssimazione armonica precedentemente descritta; essa implica relazioni lineari tra sforzi e deformazioni

$$T_{ij} = \sum_{i'j'} c_{ij,i'j'} e_{i'j'}. \tag{6.2}$$

Tenendo conto del fatto che anche gli sforzi devono essere simmetrici in assenza di risultanti esterne e di momenti esterni (condizioni di equilibrio esterno mostrate in fig. 6.1), sono sei anche le component indipendenti del tensore degli sforzi. Deformazioni e sforzi sono perciò collegati da 36 costanti elastiche. Con ovvia semplificazione di indici si può scrivere:

$$\begin{aligned}
X_x &= c_{11}e_{xx} + c_{12}e_{yy} + c_{13}e_{zz} + c_{14}e_{yz} + c_{15}e_{zx} + c_{16}e_{xy} \\
Y_y &= c_{21}e_{xx} + c_{22}e_{yy} + c_{23}e_{zz} + c_{24}e_{yz} + c_{25}e_{zx} + c_{26}e_{xy} \\
Z_z &= c_{31}e_{xx} + c_{32}e_{yy} + c_{33}e_{zz} + c_{34}e_{yz} + c_{35}e_{zx} + c_{36}e_{xy} \\
Y_z &= c_{41}e_{xx} + c_{42}e_{yy} + c_{43}e_{zz} + c_{44}e_{yz} + c_{45}e_{zx} + c_{46}e_{xy} \\
Z_x &= c_{51}e_{xx} + c_{52}e_{yy} + c_{53}e_{zz} + c_{54}e_{yz} + c_{55}e_{zx} + c_{56}e_{xy} \\
X_y &= c_{61}e_{xx} + c_{62}e_{yy} + c_{63}e_{zz} + c_{64}e_{yz} + c_{65}e_{zx} + c_{66}e_{xy}.
\end{aligned} \tag{6.3}$$

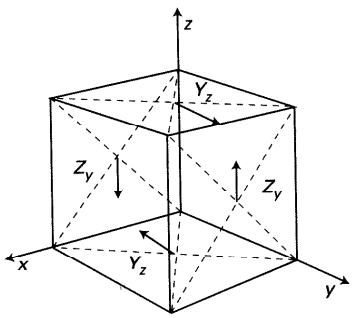


Figura 6.1
Sforzi di taglio che agiscono nel piano YZ. La condizione di equilibrio delle coppie richiede che $Y_z = Z_y$. Analoghe condizioni sussistono per gli altri sforzi di taglio.

Non tutte le costanti elastiche sono indipendenti; il numero delle costanti indipendenti è al massimo 21 per simmetria ($c_{ij} = c_{ji}$), come si può mostrare dalla simmetria degli sforzi, usando il fatto che l'energia elastica deve essere una funzione quadratica delle deformazioni e ogni componente dello sforzo può essere espressa come derivata dell'energia rispetto ad una componente della deformazione.

Il numero delle costanti elastiche indipendenti è in realtà molto inferiore a 21 perché, a causa delle proprietà di simmetria del cristallo, solo alcune delle costanti elastiche sono diverse da zero e non tutte sono indipendenti. Nel caso di un cristallo cubico, per esempio, esistono tre sole costanti elastiche indipendenti non nulle,

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}, \quad c_{12} = c_{13} = c_{23}, \quad c_{44} = c_{55} = c_{66}.$$

Questo si può mostrare imponendo che la densità di energia elastica:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} c_{\mu\nu} e_\mu e_\nu \tag{6.4}$$

abbia una forma invariante per tutte le operazioni di simmetria del cubo. Si vede allora che la sola forma possibile della densità di energia è:

$$\begin{aligned}
U = {} & \frac{1}{2} c_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} c_{44}(e_{xy}^2 + e_{zx}^2 + e_{yz}^2) + \\
& + c_{12}(e_{xx}e_{yy} + e_{xx}e_{zz} + e_{yy}e_{zz}),
\end{aligned} \tag{6.5a}$$

da cui si ottentono gli sforzi dalle relazioni:

$$F_\mu = \frac{\partial U}{\partial e_\mu}. \tag{6.5b}$$

Le costanti elastiche per cristalli di simmetria cubica sono quindi rappresentate con la matrice:

$$\begin{vmatrix}
c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}
\end{vmatrix} \tag{6.6}$$

Nel caso di cristalli con simmetria diversa dalla simmetria cubica le costanti elastiche non nulle indipendenti sono in numero maggiore di tre e sono tutte elencate nei testi specifici. Il procedimento per ottenerle è di scrivere la formula generale dell'energia elastica (6.4) ed applicare ad essa le operazioni di simmetria del cristallo, imponendo che per tali operazioni l'energia non cambi.

È anche opportuno segnalare che le costanti elastiche sono state ora introdotte come costanti fenomenologiche e possono essere determinate dall'esperienza, come vedremo in seguito. Esse possono anche essere calcolate quando sia nota la funzione $E_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N)$ dello stato fondamentale del cristallo con sufficiente accuratezza.

6.2 Onde elastiche

Definite le costanti elastiche indipendenti per ogni simmetria cristallina, si possono scrivere le equazioni di moto degli spostamenti $\vec{s}(\vec{r})$, le quali definiscono le onde elastiche. Si avranno in generale tre equazioni di moto, una per ogni componente dello spostamento $\vec{s}$. Queste equazioni saranno del tipo delle equazioni di D'Alembert per le onde di spostamento nei gas, ma più complicate per l'esistenza di sforzi di taglio (paralleli alla superficie di applicazione).

Consideriamo ad esempio la direzione x e un volumetto elementare di cristallo come indicato nella figura 6.2. Per piccoli spostamenti, la risultante delle forze agenti sul volumetto sarà data dalla variazione delle forze agenti sulle coppie di facce opposte. Tali forze, in direzione x sono:

$$X_x dydz + X_y dxdz + X_z dydx,$$

da cui la variazione di forze attraverso il volumetto sarà:

$$\Delta F_x = \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) dx\, dy\, dz. \tag{6.7}$$

Tale variazione di forza deve obbedire alla legge di Newton, per cui, introducendo

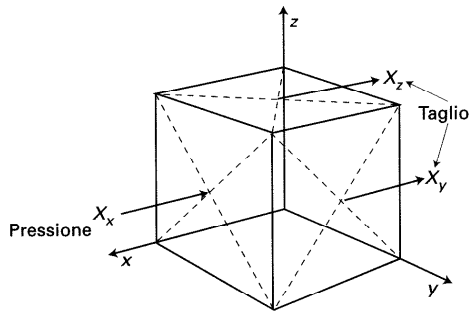


Figura 6.2
Sforzi (di pressione e di taglio) nella direzione x agenti su un volumetto elementare.

la densità ρ, l'equazione di moto per la componente x dello spostamento è:

$$\rho \frac{\partial^2 s_x}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right), \tag{6.8a}$$

e analogamente nelle altre due direzioni:

$$\rho \frac{\partial^2 s_y}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} \right) \tag{6.8b}$$

$$\rho \frac{\partial^2 s_z}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} \right). \tag{6.8c}$$

Queste sono le equazioni di base per la dinamica degli spostamenti nei solidi. Usando i legami tra sforzi e deformazioni (6.3), con le definizioni (6.1b) per le deformazioni, si ottengono le equazioni esplicite di moto per le componenti degli spostamenti, che non è il caso di scrivere qui nella forma generale.

Si può notare che nel caso di un cristallo cubico, dove le sole tre costanti elastiche indipendenti sono quelle della (6.6), l'equazione (6.8a) diventa

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 s_x}{\partial t^2} &= c_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + c_{12} \left(\frac{\partial e_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial z} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{xz}}{\partial z} \right) = \\ &= c_{11} \frac{\partial^2 s_x}{\partial x^2} + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 s_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 s_z}{\partial x \partial z} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 s_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 s_x}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \tag{6.9a}$$

e le analoghe (6.8b) e (6.8c) diventano:

$$\rho \frac{\partial^2 s_y}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 s_y}{\partial y^2} + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 s_z}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2 s_x}{\partial y \partial x} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 s_y}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 s_y}{\partial x^2} \right), \tag{6.9b}$$

$$\rho \frac{\partial^2 s_x}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 s_z}{\partial z^2} + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 s_x}{\partial z \partial x} + \frac{\partial^2 s_y}{\partial z \partial y} \right) + c_{44} \left(\frac{\partial^2 s_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s_z}{\partial y^2} \right). \tag{6.9c}$$

Si vede subito che nel semplice caso di un gas o un liquido in cui esistono solo pressioni, solo la costante c_{11} sarebbe presente e le equazioni precedenti si ridurrebbero alle solite equazioni di D'Alembert, che rappresentano onde elastiche di compressione propagantisi con velocità $\sqrt{\frac{c}{\rho}}$ dove c è la compressibilità. Nel caso di un cristallo le equazioni sono più complicate, e per risolverle bisogna considerare la direzione di propagazione dell'onda con le sue possibili direzioni di vibrazione, e sostituire nelle equazioni di moto espressioni della forma:

$$\vec{s} = \vec{s}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \tag{6.10}$$

dove $\vec{k}$ definisce la direzione di propagazione e la lunghezza d'onda $\left(|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$, ω la frequenza, e $\vec{s}_0$ la direzione e l'ampiezza della vibrazione.

La sostituzione di soluzioni del tipo (6.10) nelle equazioni (6.9) consente di determinare le possibili ampiezze $\vec{s}_0$ e i possibili valori delle frequenze per ogni $\vec{k}$ prefissato. Le curve $\omega(k)$ così ottenute dànno le leggi di dispersione delle vibrazioni, ed ogni frequenza costituisce un modo di vibrazione.

Dalla teoria elastica si ottengono in generale tre modi acustici poiché tre sono le equazioni degli spostamenti (6.9). Anziché dare soluzioni formali generali preferiamo illustrare in dettaglio lo specifico esempio dei cristalli cubici.

Esempio: Onde elastiche in un cristallo cubico

Consideriamo per esempio un cristallo cubico. Le onde che si propagano nella direzione [100] sono di due tipi, onde longitudinali con $\vec{s} = (s_{0x}, 0, 0)$ e onde trasversali con $\vec{s}_0 = (0, s_{0y}, 0)$ o $\vec{s}_0 = (0, 0, s_{0z})$. Sostituendo la (6.10) nella (6.9a) si ha:

$$-\rho\omega^2 = -c_{11}k_x^2, \tag{6.11a}$$

da cui:

$$\omega_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}\, k_x. \tag{6.11b}$$

Analogamente sostituendo la (6.10) nelle (6.9b) e (6.9c) per le due onde trasversali risulta:

$$\omega_t = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}\, k_x. \tag{6.12}$$

Si ottiene perciò che in un cristallo cubico la legge di dispersione del tipo $\omega = vk$ è valida nelle direzioni degli assi cubici, ma la curva di dispersione presenta due rami, uno relativo alle onde longitudinali che vibrano nella direzione di propagazione e l'altro alle onde trasversali (degeneri).

Nelle altre direzioni in generale la curva di dispersione si divide in tre rami, ciascuno caratterizzato da una diversa velocità. Consideriamo per esempio onde nel piano perpendicolare all'asse z contenente la direzione [110]. Avremo onde trasversali del tipo:

$$\vec{s} = s_{0z}e^{i(k_x x + k_y y - \omega t)} \tag{6.13}$$

e onde vibranti nel piano xy del tipo:

$$\vec{s} = \begin{cases} s_{0x}e^{i(k_x x + k_y y - \omega t)} \\ s_{0y}e^{i(k_x x + k_y y - \omega t)} \\ 0. \end{cases} \tag{6.14}$$

Nel primo caso, sostituendo la (6.13) nelle tre equazioni (6.9) si ottiene che le prime due sono sempre soddisfatte e la (6.9c) dà la relazione:

$$\rho\omega^2 = c_{44}(k_x^2 + k_y^2) = c_{44}|k|^2, \tag{6.15a}$$

da cui si vede che esiste un'onda trasversale tale che

$$\omega = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}\, k \tag{6.15b}$$

anche in questo piano. Sostituendo la (6.14) nelle (6.9a) e (6.9b) si ottiene:

$$\begin{aligned} s_{0x}\rho\omega^2 &= s_{0x}(c_{11})k_x^2 + s_{0y}(c_{12} + c_{44})k_x k_y + s_{0x}c_{44}k_y^2 \\ s_{0y}\rho\omega^2 &= s_{0y}(c_{11}k_y^2 + c_{44}k_x^2) + s_{0x}(c_{12} + c_{44})k_y k_x. \end{aligned} \tag{6.16}$$

Si ottengono soluzioni possibili solo quando il determinante dei coefficienti delle ampiezze si annulla,

$$\begin{vmatrix} \rho\omega^2 - (c_{11}k_x^2 + c_{44}k_y^2) & -(c_{12} + c_{44})k_x k_y \\ -(c_{12} + c_{44})k_x k_y & \rho\omega^2 - (c_{11}k_y^2 + c_{44}k_x^2) \end{vmatrix} = 0 \tag{6.17}$$

il che ci consente di ottenere gli altri due rami della curva di dispersione. Nel caso di propagazione nella direzione [110] si ha $k_x = k_y = \frac{k}{\sqrt{2}}$, e le soluzioni assumono una forma particolarmente semplice, che dà le seguenti leggi di dispersione:

$$\omega = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2}}\, k, \tag{6.18a}$$

e

$$\omega = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2}}\, k. \tag{6.18b}$$

La prima soluzione corrisponde a un'onda longitudinale in direzione [110] (sostituendo nelle (6.16) si ottiene $s_{0x} = s_{0y}$), mentre la seconda soluzione corrisponde a un'onda trasversale con lo spostamento lungo $[1\bar{1}0]$ (sostituendo nelle (6.16) si ottiene $s_{0x} = -s_{0y}$). In questo caso dunque le due onde trasversali non sono più degeneri, ma si propagano con velocità diverse.

Le curve di dispersione, caratteristiche per propagazione di onde elastiche nelle due direzioni [100] e [110], sono mostrate nelle figure 6.3 e 6.4.

Si può osservare che la misura delle velocità di propagazione delle diverse onde (coefficienti angolari delle rette di dispersione) determina le costanti elastiche e viceversa. Paragonando le curve di dispersione nella direzione [100] e nella direzione [110], si nota che si può avere isotropia elastica quando le costanti

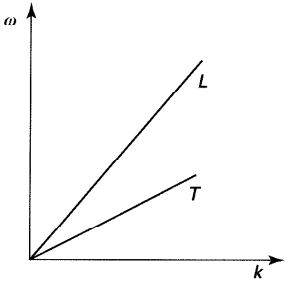


Figura 6.3
Onde elastiche longitudinali (L) e trasversali (T) nella direzione [100] di un cristallo cubico.

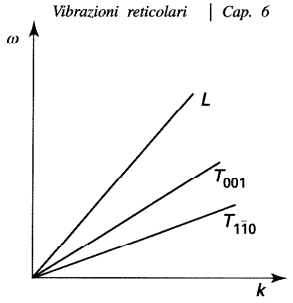


Figura 6.4
Onde elastiche longitudinali e trasversali nella direzione [110] di un cristallo cubico.

elastiche soddisfano la condizione:

$$c_{11} - c_{12} = 2c_{44}. \tag{6.19}$$

In tale caso infatti le due onde trasversali e l'onda longitudinale nelle due direzioni considerate, si propagano come nelle direzioni principali del cubo. In generale però i valori delle costanti elastiche non soddisfano la condizione (6.19), come appare evidente da alcuni dati che riportiamo nella tabella 6.1. In alcuni casi particolari la condizione di isotropia è ben verificata e in tal caso si ha sempre un'onda longitudinale e due trasversali degeneri.

Le soluzioni nella direzione [1,1,1] sono pure separabili in longitudinali e trasversali. Si può infatti ottenere subito la soluzione longitudinale, ponendo:

$$\vec{s}(\vec{r}) = (u, v, w) \text{ con } u = v = w = u_0 e^{i\left((x+y+z)\frac{k}{\sqrt{3}} - \omega t\right)}. \tag{6.20}$$

Le tre equazioni (6.9) dànno come risultato:

$$\begin{aligned} -\rho\omega^2 u_0 &= \left[c_{11}\left(-\frac{k^2}{3}\right) + c_{12}\left(-\frac{k^2}{3} - \frac{k^2}{3}\right) + c_{44}\left(-\frac{k^2}{3} - \frac{k^2}{3} - \frac{k^2}{3} - \frac{k^2}{3}\right)\right] u_0 \\ \rho\omega^2 &= \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})k^2. \end{aligned} \tag{6.21}$$

Cioè l'onda longitudinale ha la velocità

$$v_\ell = \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3\rho}}, \tag{6.22}$$

che nel caso isotropo, $c_{12} = c_{11} - 2c_{44}$, si riduce a quella solita $\sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}$.

Tabella 6.1
Costanti elastiche e densità di alcuni cristalli cubici (a temperatura ambiente).

Cristallo	Costanti elastiche in 10^{12} dine/cm^2			Densità in gr/cm^3
	c_{11}	c_{12}	c_{44}	ρ
Li	0.134	0.113	0.096	0.53
Na	0.076	0.063	0.043	0.97
K	0.057	0.032	0.019	0.86
Al	1.08	0.62	0.283	2.70
Cu	1.69	1.22	0.753	8.96
Ag	1.23	0.92	0.453	10.49
Au	1.90	1.61	0.423	19.3
W	5.17	2.03	1.57	19.3
C (diamante)	10.40	1.70	5.50	3.52
Si	1.65	0.64	0.792	2.33
Ge	1.29	0.48	0.671	5.33
LiF	1.2	0.46	0.635	2.64
NaCl	0.491	0.128	0.128	2.17
KCl	0.405	0.069	0.063	1.99
RbCl	0.364	0.063	0.047	2.80
CsBr	0.307	0.084	0.075	4.45
CsI	0.254	0.066	0.063	4.51

Tabelle complete delle costanti elastiche sono riportate ad es. nelle "Landolt Bornstein Tabellen" N.S. III/11 (Springer Verlag, Berlino 1979), quelle delle densità sono tratte dalle "Landolt Bornstein Tabellen" N.S.III/6 (1971) e N.S. III/7 (1973).

Le soluzioni trasversali si possono ottenere da:

$$s(r) = (u, v, 0) \tag{6.23}$$

con $u = -v = u_0 e^{i\frac{k}{\sqrt{3}}(x+y+z)} e^{-i\omega t}$, e da:

$$s(r) = (u, 0, w) \tag{6.24}$$

con $u = -w = u_0 e^{i\frac{k}{\sqrt{3}}(x+y+z)}$, che dànno entrambe, sostituite nelle (6.9), il risultato:

$$\rho\omega^2 = \frac{1}{3}(c_{11} + c_{44} - c_{12})k^2. \tag{6.25}$$

Le onde trasversali si propagano quindi con velocità:

$$v_t = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{44} - c_{12}}{3}} \tag{6.26}$$

che nel caso in cui valga la (6.19) si riduce a quella solita $\sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$.

In una direzione generica non è in generale possibile separare le onde longitudinali e trasversali, a meno che sia verificata la condizione di isotropia. Si dovrà allora sostituire nelle equazioni (6.9) un generico vettore

$$s(\vec{r}) = (u_0, v_0, w_0)e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$

del tipo ondulatorio e si avranno tre equazioni lineari in u_0, v_0, e w_0 che dànno tre possibili soluzioni per ω in funzione di $\vec{k}$ e tre possibili $s(\vec{r})$. Tali soluzioni sono i tre modi elastici che abbiamo menzionato.

È interessante osservare che le curve di dispersione nello spazio reciproco $\omega(\vec{k})$ sono invarianti per tutte le operazioni di simmetria del cristallo, e inoltre si ha sempre $\omega(\vec{k}) = \omega(-\vec{k})$. Questo risulta chiaramente dalle equazioni del moto (6.9), ma è associato alle proprietà più generali che sono state discusse per il caso delle onde elettroniche nel capitolo 4, e che valgono anche per le onde elastiche.

6.3 Onde reticolari

Nel caso delle onde elastiche trattato precedentemente non si è tenuto conto della struttura atomica discreta del cristallo. Quando si consideri che le vibrazioni sono dovute agli spostamenti dei nuclei occorre trattare gli spostamenti in modo da associare ogni spostamento ad un atomo particolare e ad una cella del cristallo, dove le varie celle sono connesse dai vettori di traslazione di cui al capitolo 1. Su ognuno di tali atomi agiscono forze che sono dovute agli spostamenti degli altri atomi del cristallo (in linea di principio di tutti gli altri atomi), e perciò si otterrà un sistema di equazioni di moto di ordine uguale al numero totale di gradi di libertà posizionali dovuti agli atomi del cristallo. Le equazioni di moto di ogni atomo, analoghe alle (6.9) dell'elasticità, sono:

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{s}_{ij}}{\partial t^2} = \sum\nolimits'_{i'j'} D_{ij,i'j'}\vec{s}_{i'j'}, \tag{6.27}$$

dove i è l'indice che definisce la posizione dell'atomo di massa m_i nella cella elementare e j è l'indice che definisce tutti i punti legati da una traslazione reticolare. $D_{ij,i'j'}$ è una matrice che collega lo spostamento di un atomo alla forza che agisce su un altro atomo e dipende dal tipo di cristallo e dalla distanza tra gli atomi; i suoi elementi tenderanno a zero quando la distanza diventa molto grande.

Le (6.27) costituiscono un sistema con un numero di equazioni uguale al numero N di celle elementari del cristallo moltiplicato per il numero n di atomi della cella elementare, e moltiplicato per le tre componenti di ogni vettore di spostamento. In tutto avremo quindi $3nN$ frequenze proprie di vibrazione con dipendenza temporale $e^{-i\omega t}$ (in realtà $3nN-6$ se si escludono traslazioni e rotazioni di tutto il cristallo). Si può però utilizzare la simmetria traslazionale del cristallo e cercare le soluzioni

particolari del tipo onde piane che soddisfano al teorema di Bloch, discusso a proposito delle onde di elettroni nel cap. 4, ma valido anche per le vibrazioni reticolari:

$$T_j\vec{s}_{i0} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}_j}\vec{s}_{i0} = \vec{s}_{ij}, \tag{6.28}$$

dove T_j indica una traslazione (1-1). La (6.28) ci dice che, noto a un certo istante lo spostamento di un atomo nella cella unitaria, si possono ottenere per traslazione, moltiplicando per l'opportuno fattore di fase, tutti gli spostamenti ad esso associati degli atomi corrispondenti nelle altre celle. Le soluzioni delle equazioni di moto delle vibrazioni reticolari saranno perciò della forma:

$$\vec{s}_{ij}(\vec{k}) = \vec{s}_{ij0}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{\tau}_j-\omega t)}, \tag{6.29}$$

dove $\vec{k}$ è un vettore nello spazio reciproco. Tale vettore è definito a meno di un vettore del reticolo reciproco, come si può vedere dal fatto che nella (6.29) compare il suo prodotto per un vettore di traslazione $\vec{\tau}_j$; esso perciò può essere limitato all'interno della I zona di Brillouin in modo da non avere duplicazioni di soluzioni. Il numero dei valori di $\vec{k}$ è uguale al numero di celle del reticolo, come si può mostrare imponendo alle funzioni spostamento $\vec{s}$ le condizioni di periodicità al contorno, come già visto al §4.4 per gli stati elettronici; perciò una soluzione nella cella elementare ne definisce N. Sostituzioni di onde del tipo (6.29) nelle equazioni (6.27) riducono il sistema a $3n$ equazioni, nelle quali compaiono sia ω che $\vec{k}$. Esse sono del tipo:

$$-\omega^2 m_i\vec{s}_{ij0} = \sum_{i'j'} D_{ij,i'j'}\vec{s}_{i'j'0}(\vec{k}), \tag{6.30}$$

ed hanno $3n$ soluzioni corrispondenti ai valori che annullano il determinante dei coefficienti. Di conseguenza si avranno in generale $3n$ rami delle curve di dispersione $\omega(\vec{k})$, dove ricordiamo che n è il numero di atomi per cella elementare. Per ognuno di tali rami le ampiezze $\vec{s}_{ij0}$ sono determinate dalla particolare polarizzazione di vibrazione, dal valore di $\vec{k}$, e dalle condizioni iniziali del problema (intensità delle onde, tipo di sollecitazione).

In generale lo spostamento complessivo di un atomo nel punto i nella cella j del cristallo sarà ottenuto sovrapponendo gli spostamenti elementari (6.29) $\vec{s}_{ij}(k)$, cioè:

$$\vec{s}_{ij} = \sum_k \vec{s}_{ij0}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{\tau}_j-\omega t)}. \tag{6.31a}$$

Le ampiezze $\vec{s}_{ij0}$ vengono spesso espresse in funzione di ampiezze ridotte $Q(\vec{k}, e_i)$:

$$\vec{s}_{ij0}(k) = \sum_{e_i} \frac{Q(\vec{k}, e_i)\hat{e}_i}{\sqrt{Nm_i}}, \tag{6.31b}$$

dove $\hat{e}_i$ indica un versore di polarizzazione e le Q sono ampiezze arbitrarie che non si determinano dalle equazioni del moto.

Dei $3n$ rami delle curve di dispersione, tre avranno la caratteristica che tutti gli atomi della stessa cella vibrano in fase come se costituissero un unico atomo (ad ogni istante le componenti degli spostamenti sono nella stessa direzione). In tal caso nel limite delle grandi lunghezze d'onda $\left(|k| = \frac{2\pi}{\lambda} \ll |h|\right)$ i tre rami si dovranno ridurre ai tre rami delle onde elastiche descritti nella sezione precedente. Questi 3 rami sono perciò i rami acustici delle vibrazioni cristalline, caratterizzati dal fatto che per $\vec{k} \to 0$, $\omega \to 0$ linearmente, con coefficiente uguale alla velocità del suono di quella particolare onda. Gli altri $3n - 3$ rami, presenti quando la cella elementare ha più di un atomo, hanno frequenze che tendono a valori finiti per $\vec{k} \to 0$; gli atomi della cella elementare si spostano in direzioni diverse in modo da produrre dipoli elettrici che interagiscono con onde elettromagnetiche nel cristallo, essi perciò sono chiamati modi ottici.

6.3.1 Modello unidimensionale - a) caso monoatomico

Possiamo riportare a titolo esemplificativo il calcolo degli stati vibrazionali di una catena lineare di atomi separati di una lunghezza a. Tale caso rappresenta le onde longitudinali di un cristallo che si propagano perpendicolarmente ai piani di simmetria contigui, come indicato nelle figure 6.5 e 6.6.

In tal caso l'equazione di moto si può scrivere:

$$m\ddot{s}_p = C(s_{p+1} - s_p + s_{p-1} - s_p) = C(s_{p+1} + s_{p-1} - 2s_p), \tag{6.32}$$

dove per il momento abbiamo considerato solo interazioni tra gli atomi più vicini. Cerchiamo soluzioni del tipo:

$$s_p = s_0 e^{i(kpa - \omega t)}, \tag{6.33}$$

che, sostituite nella (6.32), dànno:

$$-\omega^2 m s_p = C[e^{ika} + e^{-ika} - 2]s_p. \tag{6.34}$$

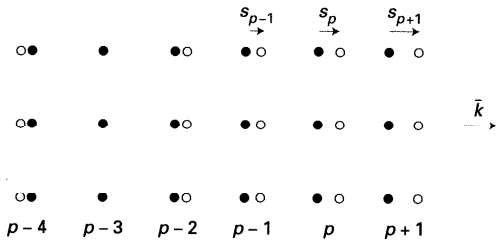


Figura 6.5
Spostamenti di piani di atomi nel caso di un'onda longitudinale con $\lambda \gg a$ (i circoli pieni rappresentano le posizioni di equilibrio e i circoli vuoti le posizioni spostate).

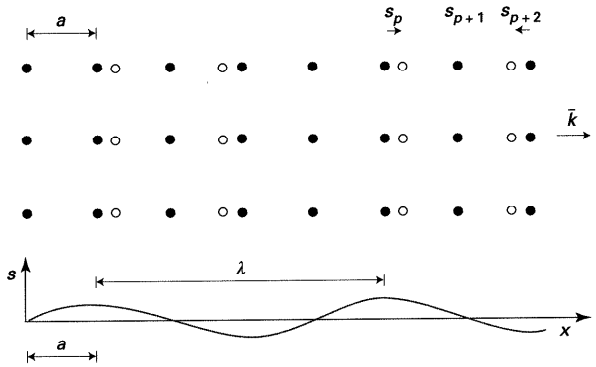


Figura 6.6
Spostamenti di piani di atomi per un'onda longitudinale con $\lambda = 4a$.

Eliminando s_p, che non è determinabile, e risolvendo, si ottiene:

$$-\omega^2 = \frac{C}{m}[2\cos ka - 2], \tag{6.35}$$

da cui:

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{m}}\left|\sin\frac{ka}{2}\right|. \tag{6.36}$$

La curva di dispersione è riportata nella figura 6.7 nella zona ridotta. Si può notare che nel caso del reticolo discreto la curva non è più lineare all'aumentare di $\vec{k}$ e

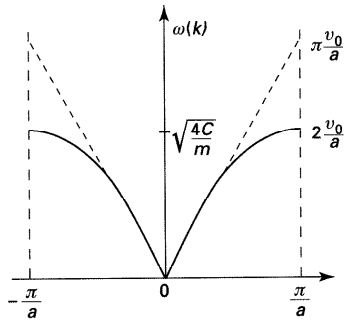


Figura 6.7
Curva di dispersione per una catena monoatomica nella I zona di Brillouin.

la frequenza raggiunge il suo massimo valore a $|k| = \frac{\pi}{a}$. Per valori di k piccoli essa si riduce al modello continuo con:

$$\omega = \sqrt{\frac{Ca^2}{m}}\,|k|, \tag{6.37}$$

dove $\left(\frac{C}{a}\right)$ corrisponde alla costante elastica c_{11} descritta nella sezione precedente ($\frac{m}{a^3}$ è la densità).

La velocità di gruppo non è più costante, ma è data dall'espressione:

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \sqrt{\frac{Ca^2}{m}}\left|\cos\frac{ka}{2}\right|. \tag{6.38}$$

Essa si annulla al confine di zona $\left(k = \frac{\pi}{a}\right)$ il che corrisponde all'esistenza di onde stazionarie.

Espressioni in tutto simili alla (6.32) e soluzioni del tipo (6.36) si ottengono anche per le vibrazioni trasversali. L'unica differenza è la costante di forza C, che nel caso di vibrazioni in direzione perpendicolare alla catena corrisponde alla costante elastica c_{44}.

6.3.2 Modello unidimensionale - b) caso biatomico

Consideriamo il caso di due atomi diversi per cella elementare e, per semplicità, poniamoli a distanza a uno dall'altro, in modo che il parametro reticolare questa volta sia $2a$, come indicato nella figura 6.8. Anche in questo caso naturalmente la schematizzazione unidimensionale rappresenta onde longitudinali che si propagano in direzione perpendicolare a piani cristallini contigui. Le equazioni di moto in questo caso sono due, e se si considera solo l'interazione tra primi vicini basta utilizzare una sola costante di forza. Le equazioni di moto sono:

$$\begin{aligned} m_1\ddot{s}_{2p} &= C(s_{2p+1} - s_{2p} + s_{2p-1} - s_{2p}) \\ m_2\ddot{s}_{2p+1} &= C(s_{2p+2} - s_{2p+1} + s_{2p} - s_{2p+1}), \end{aligned} \tag{6.39}$$

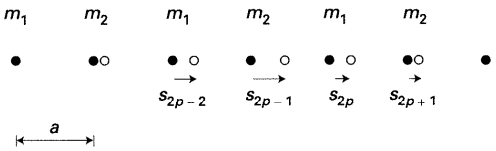


Figura 6.8
Catena lineare biatomica di atomi (due per cella elementare) con indicazione degli spostamenti (i punti neri rappresentano le posizioni di equilibrio e i circoli vuoti gli atomi spostati).

dove gli spostamenti degli atomi dispari e quelli degli atomi pari sono collegati fra loro da vettori di traslazione e dipendono dalle ampiezze elementari s_1 e s_2,

$$\begin{aligned} s_{2p} &= s_1 e^{i(2pak - \omega t)} \\ s_{2p+1} &= s_2 e^{i((2p+1)ak - \omega t)}. \end{aligned} \tag{6.40}$$

Sostituendo le (6.40) nella (6.39) si ottengono le due equazioni omogenee nei coefficienti s_1 e s_2,

$$\begin{aligned} -\omega^2 s_1 m_1 &= C[s_2(e^{iak} + e^{-iak}) - 2s_1] = 2C[s_2\cos ka - s_1] \\ -\omega^2 s_2 m_2 &= C[s_1(e^{iak} + e^{-iak}) - 2s_2] = 2C[s_1\cos ka - s_2]. \end{aligned} \tag{6.41}$$

Queste due equazioni omogenee ammettono soluzioni non nulle quando il determinante dei coefficienti si annulla,

$$\begin{vmatrix} \frac{2C}{m_1} - \omega^2 & -\frac{2C}{m_1}\cos ak \\ -\frac{2C}{m_2}\cos ak & \frac{2C}{m_2} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \tag{6.42}$$

il che avviene per:

$$\omega^2 = C\left\{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^2 - \frac{4\sin^2 ak}{m_1 m_2}}\right\}. \tag{6.43}$$

Si vede quindi che si hanno due rami di curva, che nel limite di piccoli valori di $\vec{k}$ dànno:

$$\omega^2 = \frac{2Ca^2k^2}{m_1 + m_2} \qquad \text{(ramo acustico)} \tag{6.44a}$$

$$\omega^2 = 2C\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) - \frac{2C\sin^2 ak}{m_1 + m_2} \qquad \text{(ramo ottico)} \tag{6.44b}$$

Una figura illustrativa dei due modi longitudinali è schematizzata nella fig. 6.9. Si osservi che in questo caso il passo reticolare è $2a$ e perciò la lunghezza della zona ridotta è dimezzata.

La frequenza massima del modo acustico è a bordo zona $k = \frac{\pi}{2a}$ e corrisponde al valore $\omega = \sqrt{\frac{2C}{m_2}}$ se $m_2 > m_1$; in questo punto si ha pure la frequenza minima del modo ottico $\omega = \sqrt{\frac{2C}{m_1}}$. Si può osservare che nel caso i due atomi divengano uguali ci si riduce al caso precedente, il punto a $\frac{\pi}{2a}$ non ha più la discontinuità e i risultati coincidono con quelli della figura 6.7, solo che sono disegnati su metà

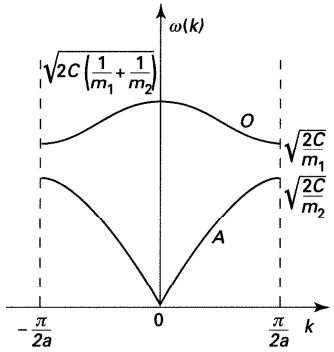


Figura 6.9
Schema dei modi longitudinali di vibrazione della catena biatomica. A indica il modo acustico e O il modo ottico.

zona perché ora il parametro reticolare è a, e quindi il ramo acustico è ripiegato in modo da dare due rami apparenti come mostrato nella figura 6.10.

Dalle soluzioni (6.44), nel limite $k \to 0$, si può subito mostrare, sostituendole nella (6.41), che nel caso acustico $\frac{s_1}{s_2} = 1$, mentre nel caso ottico $\frac{s_1}{s_2} = -\frac{m_2}{m_1}$. Nel primo caso gli atomi della cella sono in fase, nel secondo caso vibrano in direzioni opposte entro la cella e perciò propagano un dipolo elettrico che vibra con frequenza ω, da cui il nome di ramo ottico.

Anche in questo caso si possono scrivere le stesse equazioni (6.39) e le soluzioni (6.43) per le vibrazioni trasversali, scegliendo gli spostamenti degli atomi perpendicolari alla catena. Unico cambiamento è il valore della costante C, che nel caso di vibrazioni trasversali corrisponde al modulo di slittamento c_{44}.

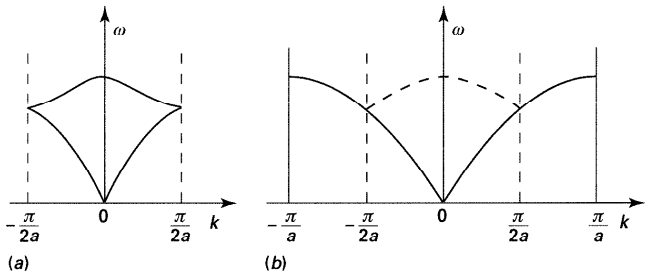


Figura 6.10
Caso limite in cui i due atomi della catena biatomica diventino uguali.
(*a*) Curva di dispersione in metà della zona ridotta;
(*b*) spiegamento della curva nella vera zona ridotta, coincidente con il risultato di fig. 6.7.

6.3.3 Interazioni tra atomi lontani

I due modelli considerati precedentemente non sono che esemplificazioni per illustrare caratteri generali delle curve di dispersione per le vibrazioni degli atomi del cristallo.

In realtà occorre considerare interazioni molto più lontane che non tra i primi vicini per ottenere curve di dispersione confrontabili con i dati sperimentali.

Già nella catena lineare monoatomica, il considerare i secondi vicini oltre ai primi vicini darebbe una correzione apprezzabile,

$$\omega^2 = \frac{4C}{m}\sin^2\frac{ka}{2} + \frac{4C'}{m}\sin^2 ka, \tag{6.45}$$

quando la seconda costante di forza C' non fosse totalmente trascurabile rispetto alla costante C.

In generale, nei cristalli reali occorre considerare almeno dieci ordini di vicini, con un numero assai grande di costanti di forza; questo perché le forze interatomiche sono forze a lunga distanza a causa della loro natura elettrostatica e del contributo dovuto agli elettroni che sono estesi a tutto il cristallo.

6.3.4 Casi tridimensionali ed esempi di metalli e isolanti

Una complicazione aggiuntiva è costituita dal fatto che il numero dei modi vibrazionali, nei cristalli con molti atomi per cella unitaria, può essere assai elevato.

Si possono risolvere le equazioni del moto nei casi tridimensionali, come abbiamo fatto per i casi unidimensionali e si ritrovano i diversi modi di vibrazione, che per i modi acustici si riducono al caso elastico a grande lunghezza d'onda ($\vec{k} \to 0$), in accordo col fatto che in tal caso è giustificata l'approssimazione della densità uniforme ρ.

Anche nel caso dei modi ottici, occorrerà distinguere tra onde longitudinali e trasversali per un dato $\vec{k}$, come si può già vedere nella catena lineare, considerando che gli spostamenti perpendicolari alla catena dànno equazioni analoghe alle (6.39) con costante di interazione diversa perché qui gli spostamenti relativi sono in direzione perpendicolare alla distanza tra gli atomi. Il problema dei modi vibrazionali va risolto caso per caso quando sia nota la simmetria del cristallo e la composizione atomica della cella elementare.

Tuttavia, per considerazioni qualitative, possiamo utilizzare le formule del caso unidimensionale con gli opportuni adattamenti per tenere conto di tre direzioni di vibrazione per ogni valore di $\vec{k}$. Se il cristallo è cubico, a $k = 0$, la (6.44b) dovrebbe essere valida per tutti e tre i modi ottici. Nei cristalli cubici infatti la simmetria impone che gli eventuali modi ottici siano degeneri a $k = 0$, perché le direzioni di vibrazione lungo x, y e z dovrebbero essere fisicamente equivalenti per simmetria cubica.

In realtà occorre tener conto della polarizzazione ionica prodotta nella direzione di vibrazione e propagantesi in direzione ad essa perpendicolare; tale polarizzazione riduce la simmetria da cubica a tetragonale, per cui la frequenza limite $k \to 0$ dei modi ottici trasversali $\omega_T(0)$ risulta inferiore a quella del modo longitudinale $\omega_L(0)$. Il rapporto tra le due frequenze dipende dalla polarizzazione di spostamento secondo la relazione di Lyddane-Sachs-Teller, che dimostreremo al capitolo successivo

$$\frac{\omega_L(0)^2}{\omega_T(0)^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}, \tag{6.46}$$

dove $\varepsilon(0)$ è la costante dielettrica statica e $\varepsilon(\infty)$ è la costante dielettrica alle frequenze ottiche.

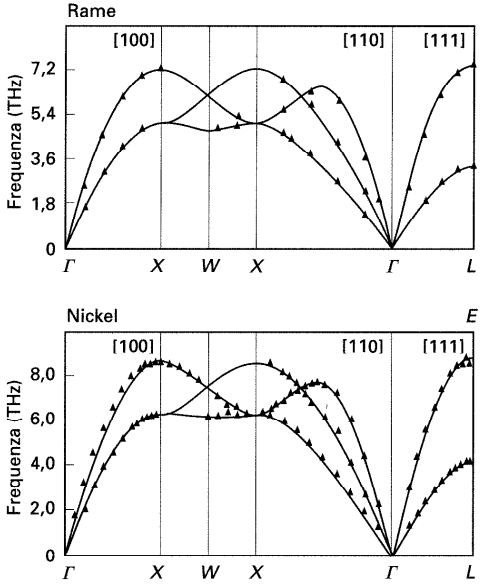


Figura 6.11
Curve di dispersione dei modi normali di vibrazione di tipici metalli che cristallizzano nel sistema cubico a facce centrate. I dati sperimentali sono stati misurati per il rame da J.W. Miller e B.N. Brockhouse, Canadian J. Phys. **49**, 704 (1973) e per il nickel da R.J. Birgenau, J. Cordes, G. Dolling e A.D.B. Woods, Phys. Rev. **A136**, 1359 (1964).
Le curve teoriche derivano da un modello di L. Colombo, L. Miglio, R.A. Brito-Orta, V.R. Velasco e F. Garcia-Moliner, J. Appl. Phys. **70**, 2079 (1991).
Si noti che in direzione [110] le curve si estendono oltre il bordo della zona di Brillouin.

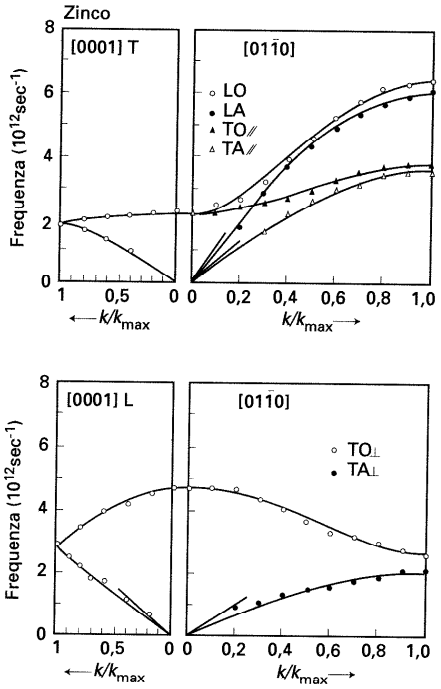


Figura 6.12
Curve di dispersione dei modi normali di vibrazione di un cristallo esagonale compatto (zinco). I simboli // e ⊥ si riferiscono a spostamenti trasversali (T) paralleli o perpendicolari al piano basale. (Da G. Borgonovi, G. Caglioti e J.J. Antol, Phys. Rev. **132**, 683 (1963).

Occorre a questo punto fare osservare che tutta la trattazione precedente dei modi di vibrazione è basata sull'approssimazione dei piccoli spostamenti, nella quale vale la legge di Hook, o in altre parole l'hamiltoniana può essere espressa come funzione quadratica degli spostamenti. In realtà spesso occorre considerare approssimazioni successive che includono nel potenziale termini di terzo, quarto ordine etc., negli spostamenti. Tali termini anarmonici producono effetti correttivi sulle frequenze e un'interazione fra gli stati vibrazionali semplici.

A titolo di esempio di quanto sopra spiegato, riportiamo nella fig. 6.11 i modi calcolati e misurati di tipici metalli cubici (nickel e rame), e nella fig. 6.12 i modi misurati di un cristallo uniassico (lo zinco).

A scopo di esempio per il caso di più atomi per cella, riportiamo nella figura 6.13 le curve vibrazionali di dispersione per un tipico cristallo ionico AgBr lungo le direzioni [100], [110] e [111]. Si hanno tre modi acustici e tre modi ottici, e i modi ottici presentano la separazione tra modi trasversali e longitudinali anche a $k = 0$ a causa del dipolo elettrico.

Riportiamo nella fig. 6.14 anche le curve dei modi acustici e ottici calcolate e misurate per il silicio ed il germanio, a esemplificazione di un tipico caso omopolare.

Si osservi che in tali curve gli stati sono classificati secondo le rappresentazioni irriducibili del piccolo gruppo del vettore $\vec{k}$, come già spiegato per gli stati elettronici nei due capitoli precedenti. La differenza con gli stati elettronici è nel fatto che in questo caso occorre scegliere come funzioni che appartengono alle rappresentazioni gli spostamenti $\vec{s}_p$ localizzati sugli atomi della cella elementare.

Le rappresentazioni perciò corrispondono a quelle che si ottengono per gli stati elettronici con $\ell = 1$ (p_x, p_y, p_z) nel metodo del legame stretto di cui al §4.6.

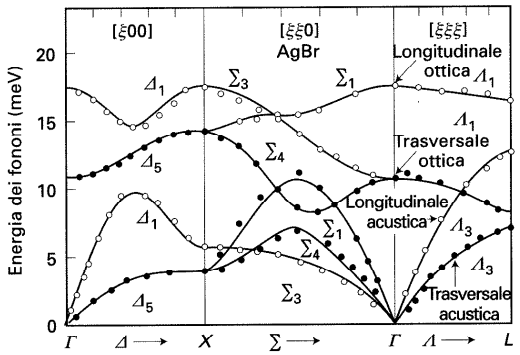


Figura 6.13
Curve di dispersione dei modi normali di vibrazione in un tipico cristallo ionico, il bromuro d'argento. (Da Y. Fujii, S. Hoshino, S. Sakuragi, H. Kanzaki, J.W. Lynn e G. Shirane, Phys. Rev. **B15**, 358 (1977)).

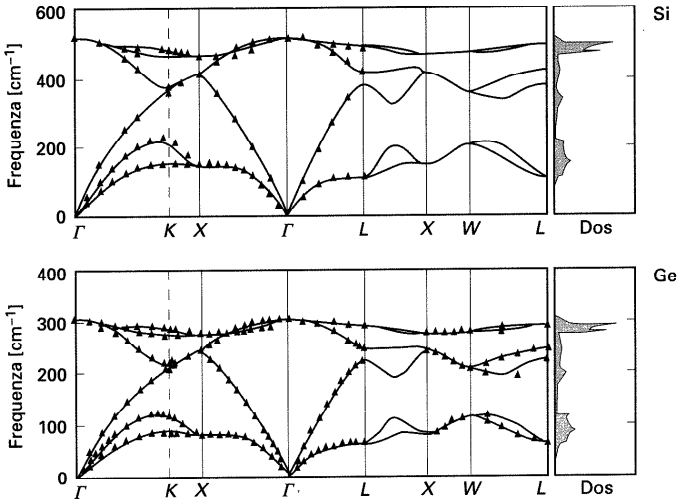


Figura 6.14
Curve di dispersione dei modi normali di vibrazione e densità degli stati (DOS) di tipici semiconduttori calcolati da P. Giannozzi, S. De Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Phys. Rev. **B43**, 7231 (1991). I dati sperimentali sono stati misurati da G. Nilsson e G. Nelin (Phys. Rev. **B6**, 3777 (1972) per il Si e Phys. Rev. **B3**, 364 (1971) per il Ge).

6.4 Quantizzazione delle onde vibrazionali: i fononi

6.4.1 Riduzione ai modi normali

Le equazioni di moto per le vibrazioni reticolari possono essere espresse in forma hamiltoniana introducendo come variabili indipendenti anche i momenti cinetici p_{ij} coniugati agli spostamenti. La funzione hamiltoniana al secondo ordine negli spostamenti è:

$$H = T + U = \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{\vec{p}_{ij}^{\,2}}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{jj}^{1,N} \sum_{ii'}^{1,n} \sum_{\alpha,\beta}^{1,3} D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} i & i' \\ j & j' \end{pmatrix} s_\alpha \begin{pmatrix} i \\ j \end{pmatrix} s_\beta \begin{pmatrix} i' \\ j' \end{pmatrix}, \qquad (6.47)$$

dove abbiamo considerato esplicitamente le componenti degli spostamenti con gli indici α e β, e il secondo termine è la ovvia particolarizzazione al caso discreto dell'energia elastica (6.4).

Quando si conoscano le frequenze proprie delle equazioni di moto in funzione di $\vec{k}$ e si faccia uso dello sviluppo in onde piane (6.31a), si può scrivere l'hamiltoniana

(6.47) come somma di hamiltoniane di oscillatori armonici rispetto alle coordinate normali $Q_r(\vec{k})$ e ai loro momenti coniugati $P_r(\vec{k})$, dove l'indice r indica il ramo della curva di dispersione considerato. Si ottiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_k \sum_r \{P_r^2(\vec{k}) + Q_e^2(\vec{k})\omega^2(\vec{k})\}, \tag{6.48}$$

che è l'hamiltoniana di un insieme di oscillatori armonici disaccoppiati, ciascuno di vettore $\vec{k}$ e di frequenza propria $\omega_r(\vec{k}, e_i)$.

Per la dimostrazione generale di questo risultato, che è un po' laboriosa, rinviamo il lettore a un qualsiasi testo specificamente dedicato alla dinamica reticolare. Noi ci contentiamo di mostrarla per il caso della catena lineare monoatomica del precedente paragrafo.

6.4.2 Modi normali per la catena lineare

In tal caso si avrà, in accordo con la (6.32), la seguente espressione per l'hamiltoniana vibrazionale del cristallo,

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} C \sum_{i=1}^{N} |s_i - s_{i-1}|^2. \tag{6.49}$$

Sviluppando in serie di Fourier gli spostamenti, come nella (6.31a), si ottiene:

$$s_i = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_k Q(k) e^{i[\vec{k}\cdot\vec{x}_i - \omega(k)t]}, \tag{6.50a}$$

da cui l'ampiezza di vibrazione di ogni modo può essere definita in funzione degli spostamenti come segue:

$$Q(k) = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_{i=1}^{N} s_i e^{-i[\vec{k}\cdot\vec{x}_i - \omega(\vec{k})t]}. \tag{6.50b}$$

Sostituendo la (6.50a) nel termine potenziale della (6.49) si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} C \sum_i |s_i - s_{i-1}|^2 &= \frac{C}{2Nm} \sum_i \left| \sum_k Q(k) e^{i[kx_i - \omega(k)t]} (1 - e^{-ika}) \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{C}{m}\right) \sum_{kk'} Q(k) Q^*(k') e^{-i[\omega(k) - \omega(k')]t} \\ &\quad (1 - e^{-ika})(1 - e^{+ik'a}) \frac{1}{N} \left(\sum_1^N e^{i(k-k')x_i} \right). \end{aligned} \tag{6.51}$$

L'ultimo termine $\frac{1}{N} \left(\sum_1^N e^{i(k-k')x_i} \right)$, per N grande, vale $\delta_{k,k'}$ cioè 1 se $k = k'$ e 0 se $k \neq k'$, dato che i vettori $\vec{k}$ differiscono per meno di un vettore del reticolo

reciproco, come è il caso nella zona ridotta. Si ottiene finalmente:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} C \sum_{i=1}^{N} |s_i - s_{i-1}|^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{C}{m}\right) \sum_k |Q(k)|^2 |1 - e^{-ika}|^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_k Q(k)^2 4 \left(\frac{C}{m}\right) \sin^2 \left(\frac{ka}{2}\right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_k |Q(k)|^2 \omega^2(k), \end{aligned} \tag{6.52}$$

dove nell'ultima uguaglianza si è fatto uso della (6.36) per le frequenze proprie della catena lineare. Si è cioè imposto che le onde piane in cui si sviluppano gli spostamenti siano soluzioni delle equazioni del moto.

Aggiungendo a questo termine potenziale il termine cinetico, dove anche le $\vec{p}_i$ sono sviluppate in serie di Fourier come le (6.50a), si ottiene infine che la (6.49) può essere scritta:

$$H = \frac{1}{2} \left\{ \sum_k [P^2(k) + \omega^2(k) Q^2(k)] \right\}, \tag{6.53}$$

che è l'hamiltoniana di un sistema di oscillatori indipendenti per il caso della catena lineare.

6.4.3 Quantizzazione dei modi normali: i fononi

Il ridurre l'hamiltoniana complessiva a una somma di hamiltoniane di oscillatori lineari indipendenti con le frequenze proprie dei modi normali di vibrazione porta a risultati fondamentali che ricalcano simili risultati ottenuti per le onde elettromagnetiche.

Ricordiamo che in meccanica quantistica le coordinate canoniche P e Q diventano operatori legati dalla relazione di commutazione:

$$[Q, P] = QP - PQ = i\hbar. \tag{6.54}$$

L'energia è allora quantizzata in modo che ogni oscillatore abbia soltanto i possibili valori:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_r(\vec{k}), \tag{6.55}$$

dove n indica il particolare livello eccitato. Questo è il risultato che si otterrebbe risolvendo le (3.14) nell'approssimazione armonica.

Negli scambi di energia vibrazionale soltanto multipli interi di $\hbar\omega_r(\vec{k})$ possono entrare in gioco. Le quantità $\hbar\omega_r(\vec{k})$ sono i quanti di energia vibrazionale (sonora e termica). Essi sono chiamati fononi per analogia con il termine fotoni usato per i quanti di luce.

È interessante osservare che, analogamente al caso dei fotoni, le ampiezze $Q_r(\vec{k})$ o più direttamente i loro quadrati, sono legate al numero quantico n del livello occupato, cioè al numero di fononi presente. Per mostrare questo risultato è utile introdurre per i fononi gli operatori di creazione a^+ e di annichilazione a, ed esprimere tutte le grandezze fisiche in funzione di tali operatori. Per ogni oscillatore armonico si possono infatti definire i due operatori:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}(\omega Q + iP) \\ a^+ &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}(\omega Q - iP), \end{aligned} \tag{6.56}$$

le cui proprietà di commutazione, tenendo conto delle proprietà di commutazione (6.54) di Q e P, sono:

$$[a, a^+] = aa^+ - a^+a = 1 \tag{6.57a}$$

e

$$[a, a] = [a^+, a^+] = 0. \tag{6.57b}$$

Si vede subito che:

$$\begin{aligned} a^+a &= \frac{1}{2\hbar\omega}(P^2 + \omega^2 Q^2 + i\omega[Q, P]) \\ &= \frac{1}{\hbar\omega}\left\{\frac{1}{2}(P^2 + \omega^2 Q^2)\right\} - \frac{1}{2}, \end{aligned} \tag{6.58}$$

dove nell'ultima uguaglianza si è tenuto conto delle relazioni di commutazione (6.54) tra gli operatori P e Q.

La relazione (6.58) ci consente di esprimere le hamiltoniane (6.53) in funzione di a e a^+. Per ogni oscillatore avremo:

$$H = \left(\frac{1}{2} + a^+a\right)\hbar\omega. \tag{6.59}$$

L'espressione a^+a nell'hamiltoniana sostituisce il numero intero n nell'energia (6.55) e, quando opera sull'autostato n-esimo di H, ci deve dare l'autovalore n. Questo mostra che gli autostati $|n>$ dell'hamiltoniana, di autovalore (6.55) sono anche autostati dell'operatore a^+a con autovalore n. L'operatore a^+a sullo stato dell'oscillatore ci dice perciò quale livello di energia è eccitato, cioè il numero di quanti di energia $\hbar\omega$. È per questo che tali quanti di energia sono a tutti gli effetti particelle del campo vibrazionale, i fononi, analoghe ai fotoni del campo elettromagnetico.

Applicando individualmente gli operatori a e a^+ agli autostati dell'oscillatore armonico si vede la ragione del nome ad essi attribuito. Si ottiene infatti, esplicitando l'operatore H e applicando le relazioni di commutazione (6.57a, 6.57b),

$$Ha^+|n\rangle = \hbar\omega a^+\left(a^+a + \frac{1}{2} + 1\right)|n\rangle, \tag{6.60}$$

da cui:

$$Ha^+|n\rangle = (E_n + \hbar\omega)a^+|n\rangle = E_{n+1}a^+|n\rangle \tag{6.61a}$$

e analogamente:

$$Ha|n\rangle = (E_n - \hbar\omega)a|n\rangle = E_{n-1}a|n\rangle. \tag{6.61b}$$

Si può perciò scrivere:

$$\begin{aligned} a|n\rangle &= n^{1/2}|n-1\rangle \\ a^+|n\rangle &= (n+1)^{1/2}|n+1\rangle, \end{aligned} \tag{6.62}$$

dove i fattori $\sqrt{n}$ e $\sqrt{n+1}$ sono introdotti per fare in modo che tutte le funzioni siano normalizzate e per verificare contemporaneamente le relazioni di commutazione e la relazione:

$$a^+a|n\rangle = n|n\rangle. \tag{6.63}$$

Le relazioni (6.62) ci dicono che l'operatore a abbassa di un livello lo stato dell'oscillatore armonico, ossia distrugge un fonone, mentre l'operatore a^+ aumenta di uno il numero quantico del livello, ossia crea un fonone. È chiaro dalla discussione precedente che la proprietà tipica degli oscillatori armonici di avere i livelli ugualmente spaziati in energia è quella che consente di identificare il numero quantico del livello con il numero di fononi di energia $\hbar\omega$, con un residuo $\frac{\hbar\omega}{2}$ per lo stato zero (seconda quantizzazione).

Si può esprimere Q in funzione di a e a^+ dalle (6.56) e si vede che, anche in questo caso l'ampiezza dell'onda è legata al numero di particelle.

Il fatto che il numero di fononi possa essere grande a piacere e possa essere interpretato come numero di occupazione di un livello di energia $\hbar\omega$, ci dice che i fononi seguono la statistica di Bose-Einstein. Perciò il numero medio di fononi in equilibrio termico per ogni tipo di fonone sarà, per la formula di distribuzione statistica di Bose-Einstein senza conservazione del numero di particelle,

$$\langle n\rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \tag{6.64}$$

L'energia media dei fononi di frequenze ω in equilibrio termico è di conseguenza:

$$\left(\langle n\rangle + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1} + \frac{\hbar\omega}{2}\,. \tag{6.65}$$

Tale risultato si ottiene anche direttamente eseguendo la media termica Boltzmanniana sui livelli dell'oscillatore armonico, come originariamente suggerito da Planck per i fotoni. Questo sarebbe molto strano senza l'interpretazione ora fornita, e può essere già considerato una prova logica dell'esistenza dei fononi.

È interessante osservare dalla (6.65) che, anche alla temperatura dello zero assoluto, dove il numero di fononi è zero, si ha un'energia non nulla $\frac{1}{2}\hbar\omega_r(\vec{k})$ per ogni tipo di fonone possibile, a causa della forma degli autovalori (6.55). L'energia totale di questo tipo è chiamata energia di punto zero e non presenta i problemi di divergenza che si pongono nel caso dei fotoni perché le frequenze di vibrazione, come abbiamo visto, non possono essere grandi a piacere, e sono in numero finito in un cristallo finito.

Oltre all'energia $\hbar\omega_r(\vec{k})$, ogni fonone creato o distrutto porta con sé un impulso, che, come per tutte le onde viaggianti della forma (6.31a) è di $\hbar\vec{k}$, dove $\vec{k}$ è però definito a meno di un vettore del reticolo reciproco, come abbiamo già visto. Tale indeterminazione non consente di stabilire univocamente l'impulso del fonone che può prendere un qualsiasi valore,

$$\hbar(\vec{k}+\vec{h}), \tag{6.66}$$

dove $\vec{h}$ è un qualsiasi vettore del reticolo reciproco compreso lo zero. Questo è riconducibile al fatto che la simmetria di traslazione della posizione è per multipli di una traslazione elementare e non per un vettore arbitrario. Ritorneremo su queste considerazioni quando considereremo l'impulso degli elettroni e dei fononi nel contesto delle proprietà di trasporto. Ci basti per il momento aver stabilito il concetto di fonone come quanto elementare di eccitazione delle vibrazioni del cristallo con energia $\hbar\omega$ e impulso $\hbar(\vec{k}+\vec{h})$, con $\vec{h}=0$, $\vec{h}_1$, $\vec{h}_2$ etc.

6.5 Esercizi suggeriti

(6.1) ESERCIZIO *Dimostrare che in un cristallo cubico la condizione* $c_{11}-c_{12} = 2c_{44}$ *garantisce l'isotropia elastica (uguale velocità delle onde sonore in tutte le direzioni).*

(6.2) ESERCIZIO *Considerare un sistema esagonale (gruppo oloedrico* D_{6h}*), e determinarne il numero di costanti elastiche indipendenti diverse da zero. (Si vedrà che sono le cinque costanti* c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44}*).*

(6.3) ESERCIZIO *Trovare le onde elastiche per il caso di un sistema esagonale nella direzione* [001]. *Seguire lo stesso procedimento indicato nell'esempio cubico.*

(6.4) ESERCIZIO *Dimostrare la formula che definisce il modo di vibrazione di una catena lineare monoatomica, introducendo l'interazione tra secondi vicini. Dimostrare che a bordo zona* (π/a) *il contributo dei secondi vicini è nullo, ed è massimo a metà della zona.*

(6.5) ESERCIZIO *Pensare al dilemma che sorge dalla separazione dei modi ottici in* ω_L *e* ω_T *nel punto* Γ *di un cristallo cubico. Cosa implica l'apparente violazione della simmetria? (La risposta è implicita nel capitolo sulle proprietà ottiche, con i polaritoni).*

(6.5) ESERCIZIO *Determinare le simmetrie dei modi acustici e ottici nelle direzioni* Δ *e* Λ *di NaCl.*

(6.6) ESERCIZIO *Determinare le simmetrie dei modi acustici del silicio.*

6.6 Bibliografia essenziale

L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures* (Dover, New York, 1953).

M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, 1954).

H.P. Huntington, *Elastic constant of crystals* in *Solid State Physics* eds. F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, New York, 1958) vol. 7 p. 213.

A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, e I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, in Solid State Physics, eds. F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, 1971) Suppl. 3.

H. Boettger, *Principles of the Theory of Lattice Dynamics* (Physik Verlag, Weinheim, 1983).

P. Bruesch, *Phonons, theory and experiments* (Springer, Berlin, 1987).

G. Benedek, *Fononi nei Solidi*, in Enciclopedia delle Scienze Fisiche, (Enciclopedia Italiana, Roma, 1993) vol. II, p. 671.

P. Villaggio, *Elasticità nei Solidi*, in Enciclopedia delle Scienze Fisiche, (Enciclopedia Italiana, Roma, 1993) vol. II, p. 246.

Capitolo 7

Metodi sperimentali di osservazione delle onde vibrazionali nei solidi

Le vibrazioni elastiche ed in generale tutte le onde di vibrazioni reticolari e le relative particelle (fononi) possono essere osservate sperimentalmente usando diverse tecniche. In questo breve capitolo riportiamo tali tecniche sperimentali e ad esse faremo riferimento nei capitoli successivi in contesti anche diversi.

7.1 Propagazione del suono

La determinazione delle costanti elastiche e delle onde elastiche di un cristallo può essere effettuata misurando la velocità del suono per i diversi tipi di onde longitudinali e trasversali che si propagano in opportune direzioni di un cristallo. Ad esempio, dalle eq. (6.15), (6.18 a) e b)) si ricavano le costanti elastiche di un cristallo cubico quando sia stata misurata la velocità del suono. In tal modo si ottengono informazioni sui modi acustici nel limite di grandi lunghezze d'onda ($\lambda \gg a$).

Il metodo sperimentale più usato consiste nel misurare la propagazione di ultrasuoni generati da un cristallo piezoelettrico (ad es. quarzo) che serve da trasduttore per eccitare un'onda elastica ($\nu \simeq 10$ MHz). Treni d'onda della durata di circa 1 μs sono generati ad una faccia del cristallo; dopo la riflessione sulla superficie opposta, gli impulsi ritornano al trasduttore che funziona ora da rivelatore. Dalla lunghezza del cristallo e dall'intervallo di tempo misurato fra l'impulso iniziale di ultrasuoni e quelli riflessi, si può ricavare la velocità del suono. Lo schema dell'esperimento è mostrato nella figura 7.1. Onde longitudinali o trasversali possono essere eccitate nel cristallo usando trasduttori di quarzo opportunamente tagliato ed evaporando su due facce opposte uno strato metallico che serve da elettrodo, cui si applica un campo elettrico a radiofrequenza. Questi trasduttori sono incollati al campione in esame e producono in esso impulsi di ultrasuoni quando sono eccitati da impulsi elettrici di un opportuno circuito oscillante.

La tabella delle costanti elastiche relativa ai sistemi cubici è riportata nel capitolo precedente (tab. 6.1). Riportiamo in tab. 7.1 alcuni valori per i sistemi esagonali e tetragonali.

Tabella 7.1
Costanti elastiche di alcuni materiali di diversi sistemi cristallini (10^{10} Pa = 10^{11} dyne/m^2).

Sistema esagonale

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	
Be	29.2	2.67	1.4	33.6	16.2	
Mg	5.92	2.57	2.14	6.14	1.64	
Cd	11.6	4.23	4.14	5.10	1.95	
H_2O	1.35	0.65	0.52	1.45	0.32	

Sistema tetragonale

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
In	4.54	4.01	4.15	4.52	0.651	1.21
Sn	7.23	5.94	3.58	8.84	2.20	2.40
TiO_2	26.6	17.3	13.6	47	12.4	18.9

Da P. Villaggio in Enciclopedia Scienze Fisiche (Enciclopedia Italiana, Roma 1993) vol. 2 p. 246.

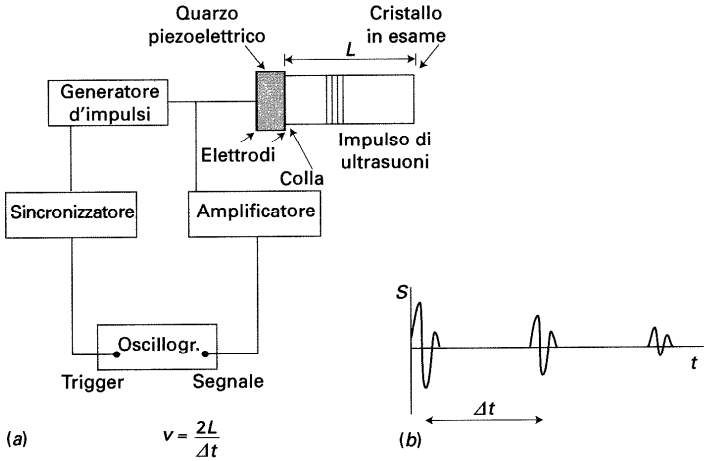


Figura 7.1
(*a*) Misura della velocità di un impulso di ultrasuoni prodotto da un trasduttore di quarzo piezoelettrico, eccitato da un generatore di impulsi. Il sincronizzatore inizia il processo eccitando il generatore e sincronizzando l'oscilloscopio al quale arrivano i segnali prodotti dagli ultrasuoni che viaggiano avanti e indietro nel cristallo. A fianco (*b*) è riportata una tipica traccia dell'oscilloscopio.

7.2 Assorbimento infrarosso

Un altro metodo di osservazione, adatto agli stati vibrazionali nei sistemi composti, è lo studio delle proprietà ottiche nella regione del lontano infrarosso. Questo metodo, che è storicamente il più antico, consiste nell'osservare assorbimenti e riflessioni di luce nella regione delle frequenze caratteristiche dei modi ottici. In particolare si può osservare la riflessione totale su un cristallo in corrispondenza alla frequenza caratteristica del modo ottico trasversale.

Per studiare tale effetto consideriamo per esempio la polarizzazione che le vibrazioni reticolari inducono in una catena lineare biatomica costituita da ioni, positivi e negativi. Risolviamo le equazioni del moto, analoghe alle (6.39), in presenza di un campo elettrico $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$. Nel limite di grandi lunghezze d'onda ($\lambda \gg a$), usiamo la condizione $k \simeq 0$ e le equazioni per gli ioni positivi di massa m_1 e quelli negativi di massa m_2 saranno rispettivamente

$$-\omega^2 m_1 s_1 = 2C(s_2 - s_1) + eE \tag{7.1}$$

$$-\omega^2 m_2 s_2 = 2C(s_1 - s_2) - eE. \tag{7.2}$$

Queste equazioni sono scritte per un'onda elettromagnetica trasversale con $E \perp \vec{k}$. Ricordando la (6.44b) per $k = 0$, poniamo $\omega^2 = 2C\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) = \frac{2C}{\mu} = \omega_T^2$, ove $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$. Sottraendo la (7.2) dalla (7.1) si ottiene:

$$-\omega^2(s_1 - s_2) = \frac{2C}{\mu}(s_2 - s_1) + \frac{eE}{\mu} \tag{7.3}$$

ossia

$$s_1 - s_2 = \frac{e}{\mu}\frac{E}{\omega_T^2 - \omega^2}\,. \tag{7.4}$$

Definiamo la polarizzazione dielettrica P dovuta allo spostamento degli ioni (indeformabili) introducendo la densità N degli ioni:

$$P = \alpha E = Ne(s_1 - s_2) = \frac{Ne^2}{\mu}\frac{E}{\omega_T^2 - \omega^2}\,. \tag{7.5a}$$

La costante dielettrica $\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha$ sarà allora:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2}{\mu}\frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}\,. \tag{7.5b}$$

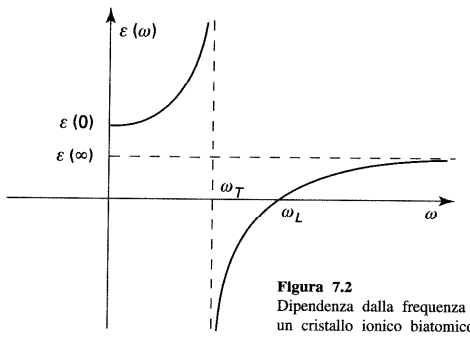


Figura 7.2
Dipendenza dalla frequenza della costante dielettrica per un cristallo ionico biatomico.

Se si considera la deformabilità degli ioni, si ha un ulteriore contributo alla polarizzabilità, e quindi ad ε, dovuto alla polarizzabilità elettronica, che permane anche ad alte frequenze: $\varepsilon(\infty)$. La costante dielettrica si scriverà allora:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \tag{7.6a}$$

ove è stata definita la frequenza di plasma:

$$\omega_P^2 = \frac{4\pi N e^2}{\mu}\,. \tag{7.6b}$$

L'andamento della funzione dielettrica vicino alla frequenza del modo ottico trasversale è rappresentato in fig. 7.2.

L'equazione (7.6a) indica anche che, in corrispondenza al modo trasversale ω_T esiste un modo longitudinale ω_L caratterizzato dal fatto che per tale valore di ω la funzione dielettrica si annulla. Infatti l'equazione di Maxwell $\operatorname{div}\vec{D} = 0$ ossia $\varepsilon \operatorname{div}\vec{E} = 0$ non ammette più soltanto la soluzione $\operatorname{div}\vec{E} = 0$, ossia onde trasversali, ma anche la soluzione $\varepsilon = 0$ corrispondente ad onde longitudinali perché in tal caso $\vec{k} \wedge \vec{E} = 0$, come si può subito verificare dalle equazioni di Maxwell, sostituendo in esse il campo elettrico in forma di onda piana $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$. Queste onde hanno sempre la frequenza ω_L $\left(\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{\omega_P^2}{\varepsilon(\infty)}\right)$ per qualsiasi $\vec{k}$ e non presentano quindi dispersione. Per l'onda trasversale invece la relazione di dispersione è data da:

$$\omega = v|\vec{k}| = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon(\omega)}}|\vec{k}| = \frac{c}{\left[\varepsilon(\infty) + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2 - \omega^2}\right]^{1/2}}|\vec{k}| \tag{7.7}$$

ove si è fatto uso della (7.6a).

Nei casi limite si ha:

$$\text{per } \omega \gg \omega_T, \quad \omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon(\infty)}}|\vec{k}|; \tag{7.8}$$

$$\text{per } \omega \ll \omega_T, \quad \omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon(0)}}|\vec{k}|. \tag{7.9}$$

Questi andamenti sono riportati in fig. 7.3.

Nella regione di dispersione anomala (ω vicino ad ω_T) il modo di propagazione nel mezzo è la risultante di un'onda elettromagnetica e un'onda di polarizzazione dovuta allo spostamento degli ioni. La quantizzazione dell'onda complessiva, che può essere ottenuta applicando al modo di propagazione dell'onda mista il metodo del capitolo precedente, individua particelle (analoghe ai fotoni) chiamate *polaritoni*: combinazioni di *fotoni* e *fononi ottici*.

Dalla condizione $\varepsilon(\omega_L) = 0$ si ottiene la relazione tra modi trasversali e longitudinali

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{\omega_P^2}{\varepsilon(\infty)}. \tag{7.10}$$

Dalla (7.10) e dalla fig. 7.2 si vede che sempre $\omega_L > \omega_T$.

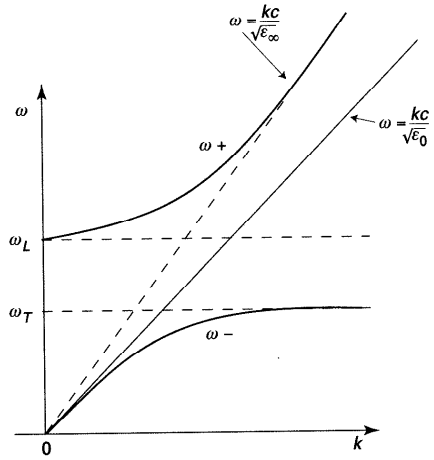


Figura 7.3
Curva di dispersione di un modo elettromagnetico trasversale propagantesi in un cristallo ionico biatomico. Il modo longitudinale ω_L è indicato con una retta tratteggiata, che coincide con $\omega+$ a $R = 0$.

Osserviamo anche che dalla (7.6a) si ottiene

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2},$$

ossia

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = 1 + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2 \varepsilon(\infty)},$$

Analogamente dalla (7.10) si ha

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = 1 + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2 \varepsilon(\infty)},$$

Delle ultime due equazioni otteniamo la relazione che va sotto il nome di Lyddane-Sachs-Teller:

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}. \tag{7.11}$$

Questa relazione stabilisce un legame fra le costanti dielettriche statiche e ottiche e le frequenze longitudinali e trasversali.

Per frequenze comprese fra ω_T e ω_L la funzione dielettrica è negativa per cui $n = \sqrt{\varepsilon}$ è un immaginario puro: $n = i\kappa$. L'equazione di un'onda che si propaga in direzione x, quale:

$$A = A_0 \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{n}{c}x\right)\right]$$

diventerebbe in questo caso

$$A = A_0 \exp[-i\omega t] \exp\left[-\omega\kappa\frac{x}{c}\right]$$

ossia una funzione esponenziale decrescente all'interno del cristallo (onda evanescente). In tal caso l'onda non si propaga nel cristallo e si ha quindi riflessione totale.

In fig. 7.4 è riportato il coefficiente di riflessione del NaCl che mostra appunto questo comportamento, e rivela anche la presenza di un fattore di smorzamento $\gamma\frac{ds}{dt}$ nelle vibrazioni forzate dell'equazione (7.3).

La funzione dielettrica è in tal caso:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_P^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \tag{7.12}$$

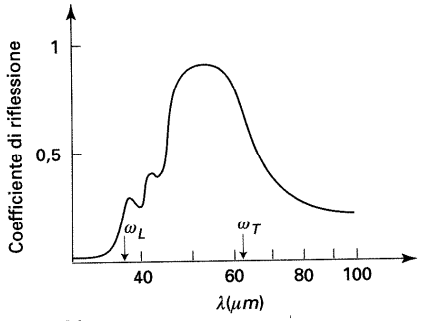


Figura 7.4
Coefficiente di riflessione di un cristallo di NaCl. Le strutture che si osservano ad alta frequenza sono dovute a modi aggiuntivi introdotti dalle dimensioni finite del cristallo in esame. Non usando le condizioni periodiche al contorno, si ottengono nuovi modi collegati ad effetti di superficie. (Da A. Mitsuishi, Y. Yamada e H. Yoshinaga, J. Opt. Soc. Am. **52**, 14 (1962)).

La riflettività ad incidenza normale è data dalle relazioni di Fresnel dell'ottica

$$R = \left|\frac{n-1}{n+1}\right|^2 = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1}\right|^2 \tag{7.13}$$

e, come mostrato dalla fig. 7.4, presenta un massimo di valore vicino all'unità poco sopra alla frequenza ω_T.

Mediante più riflessioni si può accentuare questo fenomeno ed ottenere da un fascio di luce bianca con riflessioni multiple luce di frequenza ω_T chiamata frequenza di *Reststrahl*. Questa tecnica, oltre a consentire una misura precisa di ω_T, permette di ottenere sorgenti monocromatiche nell'infrarosso.

Riportiamo nella tabella 7.2 le frequenze corrispondenti a ω_T e ω_L per alcune sostanze fortemente ioniche.

Si noti che al crescere della massa ridotta diminuisce la frequenza di Reststrahl. Per questo gli alogenuri alcalini possono essere usati come prismi nella regione dell'infrarosso soltanto lontano dalla zona di dispersione anomala nella quale non trasmettono più la luce (in pratica per $\omega \gg 2\omega_L$).

Tabella 7.2
Valori di ω_T (da G.O. Jones e altri, Proc. Roy. Soc. (London) **A261** 10 (1961)) e ω_L (ricavati dalla 7.8) per alcuni alogenuri alcalini.

	$\omega_T(10^{13}\text{Hz})$	$\omega_L(10^{13}\text{Hz})$
LiCl	3.6	7.5
NaCl	3.1	5.0
KCl	2.7	4.0
RbCl	2.1	3.1
CsCl	1.9	3.1

7.3 Diffusione anelastica delle onde elettromagnetiche (scattering Raman e Brillouin)

Oltre all'assorbimento ottico precedentemente menzionato, le onde elettromagnetiche forniscono informazioni sugli stati eccitati dei solidi, e quindi sugli stati vibrazionali mediante la loro diffusione anelastica. Il principio si può illustrare semplicemente usando un modello semiclassico, nel quale si supponga che la polarizzabilità stessa α, cioè il fattore costitutivo tipico del materiale che genera la polarizzazione del mezzo, contenga due contributi, dei quali uno costante nel tempo è del tipo definito nella (7.5a), e l'altro è periodico con periodicità uguale alle frequenze normali del sistema (atomi, molecole o cristalli). Si ha allora

$$\vec{P} = \alpha\vec{E}, \tag{7.14a}$$

con

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t \tag{7.14b}$$

e

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_n \alpha_n \cos \omega_n t, \tag{7.14c}$$

dove nel nostro caso le ω_n rappresentano tutti i modi normali del reticolo.

La polarizzazione è allora del tipo:

$$\vec{P} = \vec{E}_0\alpha_0 \cos \omega t + \frac{1}{2}\vec{E}_0 \sum_n \alpha_n[\cos(\omega - \omega_n)t + \cos(\omega + \omega_n)t], \tag{7.15}$$

dove, accanto al termine principale che produce diffusione di luce della stessa frequenza della luce incidente (diffusione Rayleigh) si hanno termini che dànno origine a contributi alla polarizzazione di frequenza $\omega - \omega_n$ e $\omega + \omega_n$.

Poiché la polarizzazione, come sappiamo dall'elettrodinamica classica, produce un'emissione di luce, la cui potenza diffusa nell'angolo solido unitario Ω per unità di volume è

$$\frac{dW}{d\Omega} = \frac{\ddot{\vec{P}}^2}{4\pi c^3} \sin^2 \theta, \tag{7.16}$$

dove θ è l'angolo fra la direzione del dipolo $\vec{P}$ e la direzione di osservazione, ci si spiega la diffusione anelastica della luce, sia a frequenza minore (Stokes) che a frequenza maggiore (anti-Stokes) della luce incidente.

Poiché la polarizzazione e il campo elettrico possono avere direzioni diverse, la polarizzabilità (7.14c), o (7.15), è in realtà un tensore, i cui termini indipendenti nei cristalli sono determinabili dall'invarianza della relazione che lega $\vec{P}$ ad $\vec{E}$ rispetto alle operazioni di simmetria, analogamente a quanto visto per le costanti elastiche. La diffusione anelastica della luce è stata osservata in corrispondenza ai modi ottici (in tal caso si denomina diffusione Raman) e in corrispondenza

ai modi vibrazionali acustici (diffusione Brillouin), e anche in corrispondenza ad eccitazioni elettroniche (diffusione Raman elettronica).

La comprensione completa del fenomeno richiede il calcolo quantistico del momento di dipolo elettrico tra uno stato quantico iniziale $| i >$ ed uno finale $| f >$ del sistema che diffonde. La trattazione è quella delle perturbazioni dipendenti dal tempo in cui la funzione d'onda è espressa come somma su tutti gli stati possibili

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t)\psi_n^0(r, t), \tag{7.17}$$

e la dipendenza dal tempo del coefficiente $c_n(t)$ è ottenuta sostituendo la (7.17) nell'equazione di Schrödinger, con il termine di interazione del campo elettromagnetico nell'approssimazione dipolare $\vec{E}e \cdot \vec{r}$. Il procedimento è quello che verrà descritto più in generale nel capitolo sulle proprietà ottiche e conduce alla seguente espressione per il momento di dipolo elettrico $\vec{D} = e\vec{r}$ indotto dalla radiazione tra uno stato iniziale ψ_i^0 e uno stato del tipo (7.17), in corrispondenza ad uno specifico stato finale ψ_f^0

$$\begin{aligned}\vec{D}_{if} =& < i \mid \vec{D} \mid f > \cos \omega_{if} t + \\ &+ \sum_j \left[\left(\frac{\omega_{ij}}{\omega_{ij} + \omega} - \frac{\omega_{jf}}{\omega_{jf} + \omega} \right) < i \mid \vec{D} \mid j > < j \mid \vec{D} \mid f > \right] \cdot \frac{\vec{E}_0}{\hbar\omega} \sin(\omega_{if} + \omega)t \\ &+ \sum_j \left[\left(\frac{\omega_{fj}}{\omega_{fj} + \omega} - \frac{\omega_{ji}}{\omega_{ji} + \omega} \right) < i \mid \vec{D} \mid j > < j \mid \vec{D} \mid f > \right] \cdot \frac{\vec{E}_0}{\hbar\omega} \sin(\omega - \omega_{if})t,\end{aligned} \tag{7.18}$$

dove $\hbar\omega_{ij} = E_i - E_j$; gli elementi di matrice di dipolo coinvolgono tutti gli stati del sistema e la forma riproduce l'andamento classico (7.15). Il primo termine esprime l'emissione spontanea del dipolo indotto in condizione di risonanza (diffusione Rayleigh risonante), il secondo l'emissione anti-Stokes a frequenza maggiore della frequenza incidente, presente quando lo stato iniziale è uno stato eccitato, il terzo è l'emissione Stokes a frequenza minore di quella della luce incidente.

Le formule precedenti ci consentono di calcolare le condizioni in cui si ha diffusione, e l'intensità della luce diffusa, ma le condizioni essenziali del fenomeno sono compendiate nella condizione di conservazione dell'energia e dell'impulso dei fotoni incidenti e dei fononi prodotti dalla diffusione anelastica. Osservando che l'equazione di conservazione dell'impulso è modificata dall'indice di rifrazione del mezzo, se i fotoni hanno nel vuoto vettori d'onda k e k', nel cristallo, a causa della costanza di ω, i vettori d'onda saranno nk e nk' (n è l'indice di rifrazione), e le condizioni di conservazione di energia ed impulso dànno:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\,\Omega(\vec{K}) \tag{7.19}$$

$$\hbar n\vec{k'} = \hbar n\vec{k} \pm \hbar\vec{K}, \tag{7.20}$$

dove il segno + indica un fonone assorbito dal fotone uscente (processo anti-

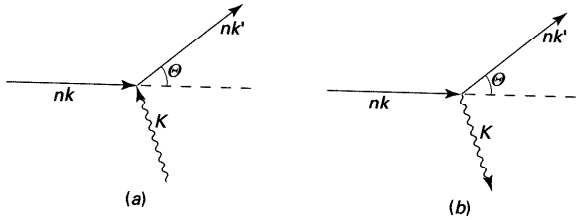


Figura 7.5
Diffusione di fotoni con (*a*) assorbimento di un fonone (anti Stokes) e (*b*) emissione di un fonone (Stokes).

Stokes) ed il segno - un fonone emesso (processo Stokes) e i vettori d'onda dei fononi sono indicati con $\vec{K}$ per evitare confusione. Questi processi sono indicati schematicamente in fig. 7.5.

Si può notare che, come indicato nella figura 7.5, tutti i processi anelastici in cui intervengono fononi e onde elettromagnetiche implicano scambi di impulso molto piccoli e consentono quindi di studiare i modi vibrazionali soltanto in prossimità di $\vec{K} = 0$. Naturalmente solo la possibilità di vettore del reticolo reciproco $\vec{h} = 0$ è consentita.

Sperimentalmente si osserva la diffusione di un intenso fascio di luce visibile (per esempio di un laser ad argon, $E = 2.5$ eV) e si considera la luce emessa a frequenza diversa in funzione dell'angolo di diffusione. Poiché l'energia dei fotoni è molto più grande di quella dei fononi possiamo supporre nell'equazione (7.20) che $|n\vec{k'}| \cong |n\vec{k}|$ e otteniamo quindi

$$K = 2nk \sin\frac{\theta}{2} \simeq 2n\frac{\omega}{c}\sin\frac{\theta}{2}$$

come si può osservare nella fig. 7.6.

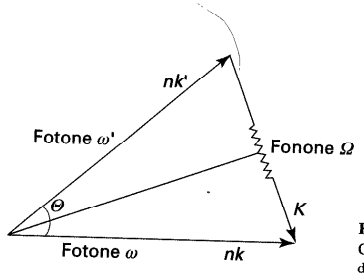


Figura 7.6
Conservazione dell'impulso nella diffusione dei fotoni dovuta al fonone $\Omega(K)$.

Per fononi acustici $\Omega_s = v_s K$, per cui lo "shift" dalla riga centrale nel caso di scattering da fononi acustici è:

$$\Omega_s = 2\frac{n v_s \omega}{c} \sin\frac{\theta}{2} \cdot \tag{7.21}$$

Questa diffusione è comunemente chiamata scattering Brillouin, e lo spostamento di frequenza è molto inferiore a quello Raman. La differenza di energia tra fotoni incidenti e diffusi è tipicamente dell'ordine di $\hbar\Omega_s \equiv 0.1$ meV.

Lo schema dell'apparato sperimentale è mostrato nella fig. 7.7. La rivelazione è generalmente effettuata con un interferometro di Fabry-Perot a scansione, che consente una misura molto accurata della lunghezza d'onda della luce diffusa. Il cammino ottico tra le due lamine dell'interferometro viene variato alterando l'indice di rifrazione del mezzo fra le lamine (introducendo un gas), o cambiando la posizione di una lamina con un trasduttore piezoelettrico. In questo modo si varia la lunghezza d'onda per la quale le riflessioni multiple dànno una interferenza costruttiva e si effettua una vera e propria scansione in lunghezza d'onda. Con questi interferometri si possono ottenere risoluzioni di $10^{-3} - 10^{-2}\text{cm}^{-1}$(30-300 MHz) ossia $\Delta\nu/\nu \simeq 10^{-7}$. Risoluzioni così elevate possono anche ottenersi analizzando i battimenti che le due onde elettromagnetiche, incidente e diffusa, provocano in un rivelatore. La frequenza del battimento $\omega' - \omega = \Omega_s$ è proprio quella dei fononi acustici. Questi battimenti appaiono nel segnale elettronico ottenuto nei fotomoltiplicatori e sono rivelati con un analizzatore d'onda.

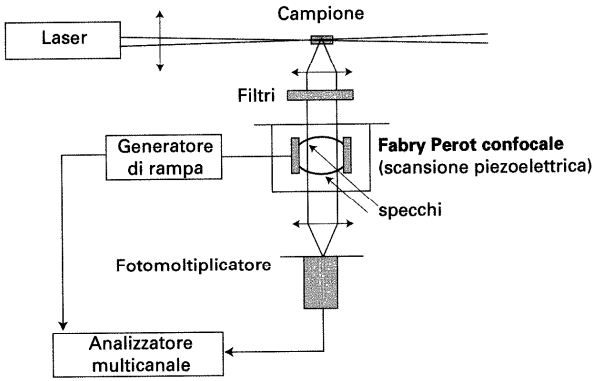


Figura 7.7
Schema di apparato per misure di "Scattering" Brillouin. La scansione in frequenza dell'interferometro di Fabry-Perot è effettuata variando la distanza fra gli specchi con movimento di trasduttori piezoelettrici.

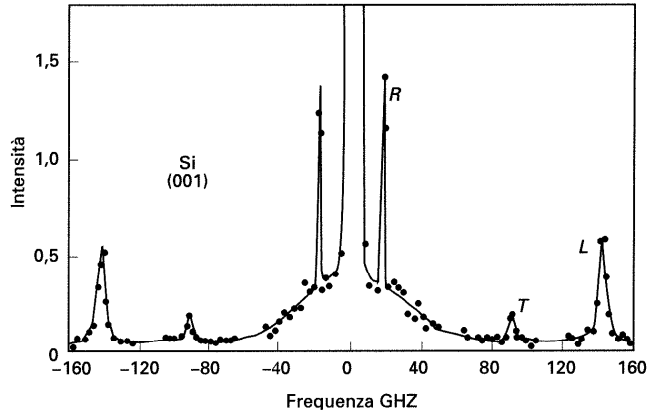


Figura 7.8
Scattering di Brillouin del silicio (a temperatura ambiente); sono evidenziati, oltre ai fononi acustici longitudinali (L) e trasversali (T), anche i fononi di superficie (R). (Da J.R. Sandercock, Solid State Commun. **26**, 547 (1978)).

Il risultato di una misura sperimentale di diffusione Brillouin che rivela i fononi acustici di un cristallo di silicio è mostrato nella fig. 7.8.

Nello scattering Raman la differenza di energia fra il fotone incidente e quello diffuso è dell'ordine di 10-100 meV (80-800 cm^{-1}) e anche in questo caso occorre analizzare la luce diffusa vicina a quella incidente tenendo presente che, a causa dello scattering elastico (Rayleigh), la radiazione diffusa alla stessa energia di quella incidente è assai più intensa di quella diffusa per effetto Raman. Si deve quindi usare un monocromatore che analizzi l'intervallo spettrale opportuno e che abbia una elevata reiezione della luce spuria. In fig. 7.9 è riportato lo schema di un apparato per lo studio dello scattering Raman con doppio monocromatore. Con questi apparecchi si può ottenere una attenuazione della riga Rayleigh di 10^{10} ad una separazione di 25 cm^{-1}. I fotoni diffusi sono contati da appositi contatori di fotoni e gli spettri sono registrati in funzione della distanza dalla frequenza della riga eccitatrice.

A bassa temperatura sono praticamente osservabili solo gli scattering Stokes mentre ad alta temperatura anche gli anti-Stokes sono presenti. Questo è dovuto al fatto che la probabilità di creazione di un fonone (come visto nel cap. 6) è proporzionale ad $(n+1)$ mentre la probabilità di distruzione di un fonone è proporzionale ad n, ed n è il fattore statistico di Bose-Einstein che si annulla alle basse temperature, per $T \to 0$. Occorre sempre ricordare che, come nelle molecole, anche nei cristalli, non tutte le vibrazioni reticolari sono Raman-attive, possono

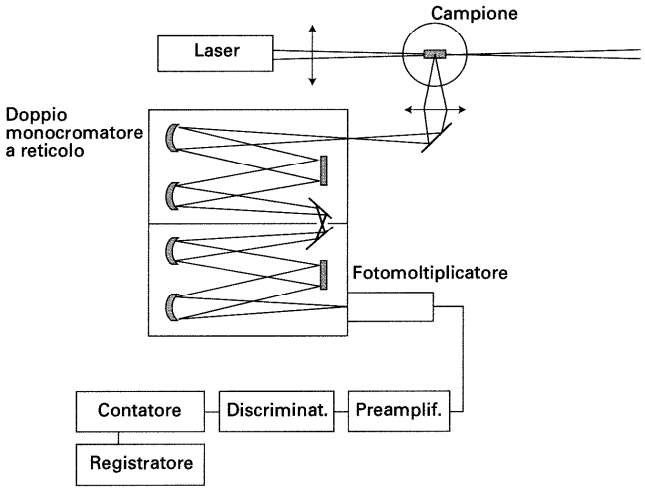


Figura 7.9
Schema di apparato per misure di scattering Raman.

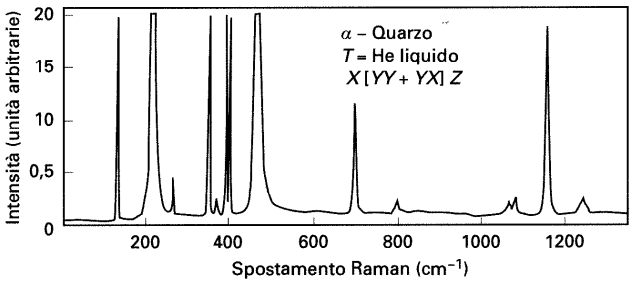


Figura 7.10
Scattering Raman nel quarzo misurato alla temperatura dell'elio liquido. L'intensità della luce diffusa viene misurata ad angolo retto rispetto alla radiazione incidente (in questo caso la riga a 4880 Å di un laser ad argon). La luce eccitante è diretta lungo l'asse binario X e polarizzata perpendicolarmente al piano di diffusione, mentre la luce diffusa è raccolta lungo l'asse trigonale Z. Le righe piu intense vanno fuori scala per poter così osservare quelle più deboli. (Da V.G. Tekippe, A.K. Ramdas e S. Rodriguez, Phys. Rev. **B8**, 706 (1973)). Si osservi che lo spostamento Raman è indicato col segno opposto rispetto al testo.

cioè essere osservate nello scattering Raman. Per esempio lo scattering Raman del primo ordine (con l'intervento di un fonone ottico) è proibito nei cristalli cubici ionici aventi centro di simmetria (per es. NaCl), ma è permesso in quelli che non posseggono centri di simmetria (per es. ZnS, MgF_2, SiO_2).

A titolo di esempio riportiamo nella fig. 7.10 lo spettro Raman del quarzo (α). Poiché in questo cristallo vi sono 3 molecole di SiO_2 (9 atomi in totale) nella cella elementare, saranno presenti 24 modi ottici, dei quali 20 sono Raman-attivi. Questo spiega l'elevato numero di righe mostrato nella figura.

Come precedentemente osservato, è possibile utilizzare la diffusione anelastica anche per rivelare eccitazioni elettroniche, in particolare eccitazioni che non dànno luogo ad assorbimento diretto o di cui non è agevole misurare l'assorbimento. A titolo di esempio, per illustrare la potenza e la versatilità del metodo di diffusione anelastica della luce, riportiamo nella fig. 7.11 lo spettro Raman e Brillouin del diamante contenente impurezze di boro. Sono visibili, oltre ai modi

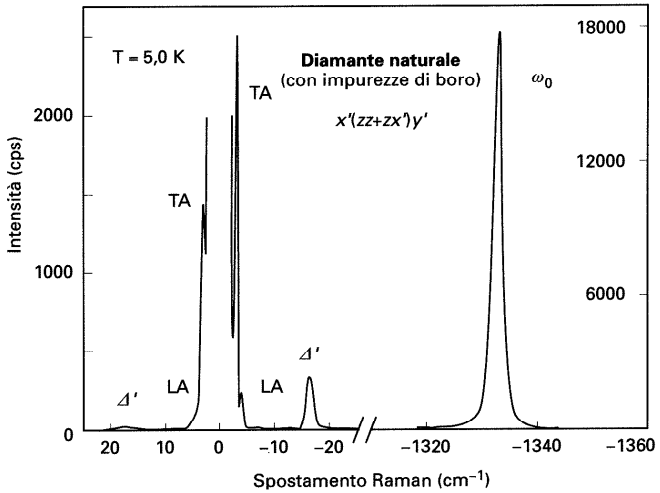


Figura 7.11
Spettro Raman e Brillouin del diamante con impurezze di boro, con indicazione della geometria dell'esperimento (la luce incide nella direzione x' ed è rivelata nella direzione y'; le componenti del tensore Raman sono indicate). La temperatura è di 5K e la luce di eccitazione la riga a 4765 Å del laser Ar^+. Lo stato Δ' è il più basso stato eccitato dei livelli dell'impurezza B (non accessibile con assorbimento ottico). Le eccitazioni Brillouin dei fononi acustici sono identificate, e così il fonone ottico ω_0 a centro zona. (Cortesemente fornita da A.K. Ramdas, da H. Kim, R. Vogelgesang, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch, T.R. Anthony, Phys. Rev. **B57**, 15315 (1998)).

acustici vibrazionali, le transizioni Δ' dovute a stati elettronici dell'impurezza molto prossimi l'uno all'altro e non rivelabili con assorbimento ottico, nonché la transizione ω_0 dovuta al modo ottico trasversale (degenere con il longitudinale per assenza di carica ionica).

7.4 Diffusione anelastica dei neutroni

Nella teoria della diffrazione dei raggi X e dei neutroni da parte dei cristalli si è sempre supposto che la diffusione fosse elastica e che quindi l'impulso dei raggi X o dei neutroni variasse in direzione, ma non in modulo. Consideriamo ora lo scattering anelastico dei neutroni che corrisponde alla creazione o distruzione di un fonone da parte dell'onda incidente. L'energia E e l'impulso $\vec{p}$ dei neutroni sono legati dalla relazione:

$$E_N = \frac{p^2}{2M_N} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_N}, \tag{7.22}$$

che è assai diversa da quella dei fotoni

$$E_f = pc = \hbar kc. \tag{7.23}$$

Data la forma delle relazioni (7.22) e (7.23) ed i valori delle costanti, le curve di dispersione $E = E(\vec{k})$ per neutroni e fotoni sono assai diverse come mostra la fig. 7.12. Poiché i neutroni si ottengono da reattori nucleari, la loro energia media è $\frac{3}{2}kT$, con una distribuzione maxwelliana.

La conservazione dell'energia nel processo di diffusione richiede che la differenza tra l'energia del neutrone incidente e di quello uscente sia pari all'energia $\hbar\,\Omega(\vec{K})$ assorbita o ceduta ai fononi del cristallo, cioè

$$E' = E \pm \hbar\,\Omega(\vec{K}). \tag{7.24}$$

Analogamente la conservazione dell'impulso si scrive:

$$\hbar\vec{k}' = \hbar\vec{k} \pm \hbar\vec{K} + \hbar\vec{h}, \tag{7.25}$$

dove $\hbar\vec{K}$ è per definizione l'impulso cristallino del fonone, che nei processi di diffusione ha un ruolo analogo a quello dell'impulso della meccanica classica, ma è sempre definito a meno di un vettore di reticolo reciproco $\vec{h}$ a causa della simmetria cristallina. Nel caso dei neutroni la presenza del vettore di reticolo reciproco $\vec{h}$ può essere importante per l'elevato valore dell'impulso incidente e diffuso.

Dalla fig. 7.12 e dalle relazioni (7.24), (7.25) si può subito notare che lo scattering anelastico dei neutroni termici coinvolge fononi di tutta la prima zona di Brillouin ($k_{\text{neutrone}} \simeq 10^8\text{cm}^{-1}$) mentre occorrono fotoni di energia molto elevata (raggi X duri) per ottenere effetti simili. Le tecniche sono ovviamente diverse.

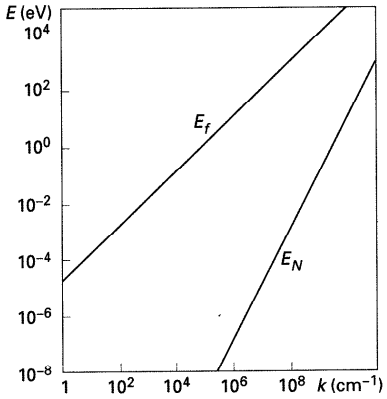


Figura 7.12
Relazione $E(k)$ fra energia e impulso per i fotoni e i neutroni. Si noti la scala logaritmica.

Innanzitutto è estremamente difficile rivelare variazioni di energia piccole (1-100 meV) nei fotoni di grande energia.

Consideriamo ora in dettaglio lo scattering dei neutroni, supponendo che il neutrone uscente abbia assorbito un fonone del cristallo. Dalla (7.22) e (7.24) si ha:

$$\frac{\hbar k'^2}{2M_N} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_N} + \hbar\,\Omega(\vec{K}). \tag{7.26}$$

Dalle equazioni precedenti (7.25) e (7.26), conoscendo l'energia e l'impulso del neutrone incidente e misurando quelli del neutrone uscente, si determina la relazione di dispersione Ω in funzione di K.

I processi con scambio di due o più fononi sono meno intensi e non dànno luogo a risonanze in determinate direzioni di $\vec{k}$ e per determinate energie, in quanto le equazioni analoghe alle precedenti possono essere soddisfatte per infiniti valori degli impulsi dei fononi.

In fig. 7.13 è schematicamente rappresentata un'apparecchiatura di interesse storico per la misura dello scattering anelastico dei neutroni. I neutroni provenienti da un reattore vengono collimati e rallentati da un moderatore a grafite. I neutroni termici così ottenuti vengono selezionati in energia da "choppers" di Fermi. Questi sono cilindri rotanti costituiti di strati di cadmio (forte assorbitore di neutroni) e di alluminio (debole assorbitore). Regolando le fasi dei due choppers si selezionano via via quei neutroni le cui velocità (e quindi energie) sono tali da arrivare al secondo chopper quando gli strati sono orizzontali. I neutroni diffusi sono rivelati dai

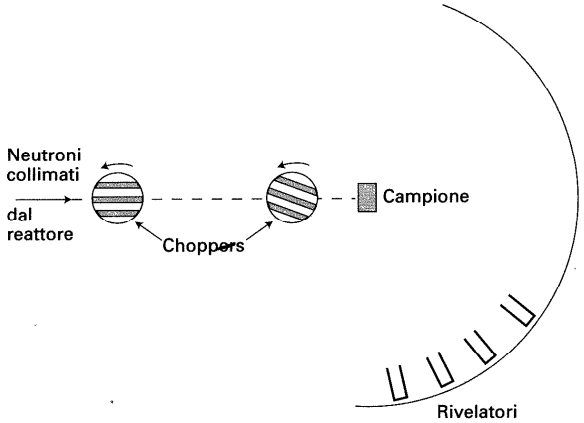


Figura 7.13
Schema di apparecchiatura per la misura dello scattering anelastico dei neutroni.

contatori a BF_3. Dal tempo di arrivo dei neutroni sui contatori si risale alla loro energia; la presenza di molti rivelatori permette di conoscere contemporaneamente i valori di $\vec{K}$. Nelle tecniche più moderne si usano dei monocromatori che sfruttano lo scattering elastico dei neutroni su cristalli noti.

Un moderno spettrometro a tre assi per misurare la diffusione anelastica dei neutroni è mostrato in fig. 7.14. Il monocromatore è costituito da un cristallo di Ge di cui si sfrutta la riflessione (111). A causa del fattore di struttura geometrica, nella struttura del diamante è assente la riflessione (222) [$S = 0$ se $h+k+l = 2(2n+1)$] e quindi non vengono diffratti nella stessa direzione i neutroni di lunghezza d'onda metà di quella voluta; non esiste cioè la riflessione del secondo ordine. L'angolo θ_M è di solito tenuto fisso durante la misura. Variando la posizione dell'analizzatore si varia φ a piacere e quindi la quantità di moto trasferita. Ruotando l'analizzatore intorno al suo asse si ottiene, in corrispondenza di θ_A, un'altra riflessione alla Bragg che permette di determinare l'energia dei neutroni che arrivano al rivelatore.

A titolo di esempio mostriamo nella fig. 7.15 le condizioni di diffusione anelastica dei neutroni nel caso dell'alluminio. L'alluminio ha una struttura cristallina fcc cosicché il suo reticolo reciproco è bcc. Nell'inserto della fig. 7.15 è indicata una sezione del reticolo reciproco normale alla direzione $(0\bar{1}1)$. Il reticolo reciproco, come anche mostrato nella fig. 2.7, contiene solo vettori con indici tutti pari o tutti dispari. Gli esagoni irregolari sono le sezioni dell'ottaedro troncato che costituisce la prima zona di Brillouin. Nell'esperimento l'energia dei neutroni incidenti e l'angolo di scattering sono tenuti fissi (φ =95,1°) mentre il cristallo viene ruotato rispetto alla direzione dei neutroni incidenti. Le direzioni e i moduli dei vettori

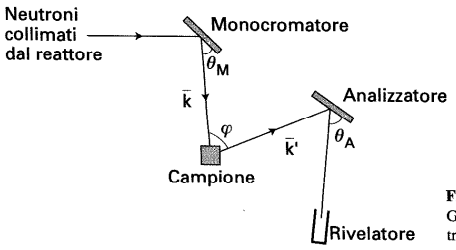


Figura 7.14
Geometria di uno spettrometro a tre assi per neutroni.

d'onda dei neutroni incidenti sono rappresentati dal fascio di segmenti uscenti da (000). Lungo la direzione di scattering (che forma l'angolo fisso φ con la direzione di incidenza) sono riportati con croci i valori dei moduli $|\vec{k}'|$ ossia delle energie, misurate dall'analizzatore, dei neutroni diffratti. L'arco di cerchio rappresenta lo scattering elastico, e il suo incontro con i punti del reticolo reciproco (in fig. 7.15 con i punti (333) e (511)) definisce le direzioni di diffusione elastica. Nei casi di diffusione anelastica la distanza della croce dal cerchio rappresenta l'energia

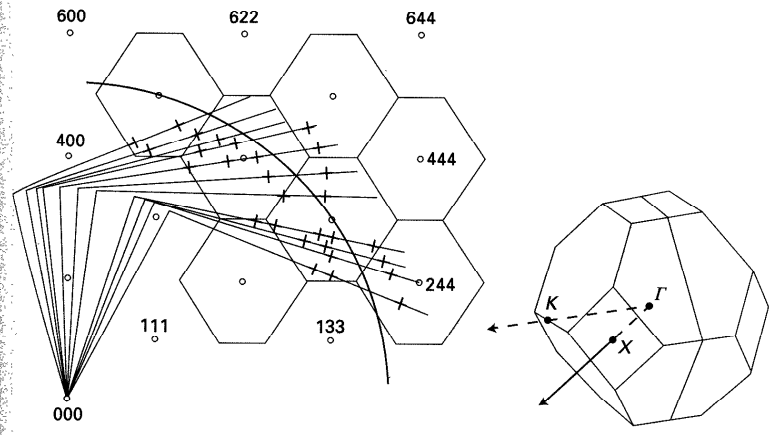


Figura 7.15
Sezione del reticolo reciproco dell'alluminio che mostra nello spazio reciproco i neutroni diffratti a 95,1° rispetto alle diverse direzioni di incidenza. Le dimensioni delle croci indicano l'errore delle misure. I punti del reticolo reciproco sono indicati con indici riferiti alla cella cubica convenzionale e non alla cella primitiva. (Da B.N. Brockhouse e A.T. Stewart, Rev. Mod. Phys. **30**, 236 (1959)). Nell'inserto è riportata la sezione del reticolo reciproco normale al piano (011).

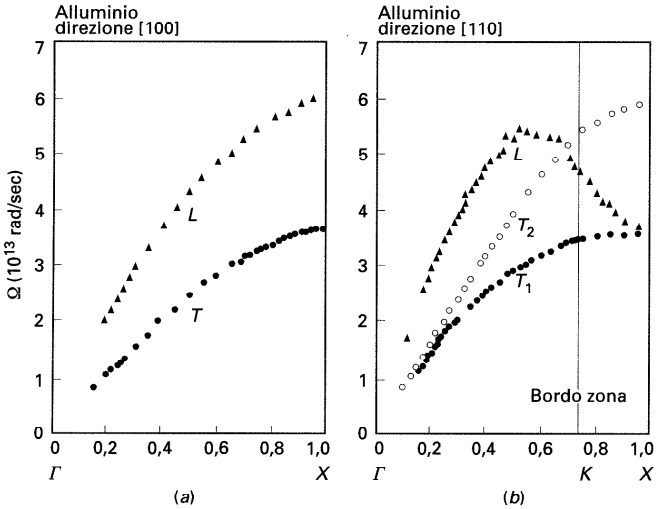


Figura 7.16
Curve di dispersione dei fononi nell'alluminio misurati lungo la direzione (100) *(a)* e (110) *(b)*. (Da J. Yarnell ed al. *Lattice dynamics* ed. R.F. Wallis, Pergamon New York 1965). Notare come le branche trasverse siano degeneri lungo la direzione ΓX (asse quaternario) ma non lungo la direzione ΓK (asse binario).

guadagnata o perduta dal neutrone. Il momento $\vec{K}$ del fonone emesso o assorbito si ottiene congiungendo le croci con il più vicino punto del reticolo reciproco per il quale sarebbe possibile lo scattering elastico. In questo modo si costruiscono per le varie direzioni cristallografiche le curve di dispersione $\Omega(K)$ che nello specifico esempio dellallumino risultano quelle mostrate in fig. 7.16. La tecnica di diffusione anelastica dei neutroni ha consentito di misurare le curve di dispersione $\Omega(K)$ dei fononi nei materiali di interesse; alcune di esse sono state riportate nel capitolo precedente.

7.5 Diffusione anelastica dei raggi X

Come precedentemente descritto, è possibile ottenere informazioni sulle eccitazioni vibrazionali mediante la diffusione anelastica dei raggi X, ma la grande risoluzione richiesta è sembrata per molto tempo un ostacolo insormontabile. Recentemente, utilizzando la radiazione di sincrotrone del Laboratorio Europeo di Grenoble (E.S.R.F.), e un dispositivo particolare con molteplicità di cristalli, è

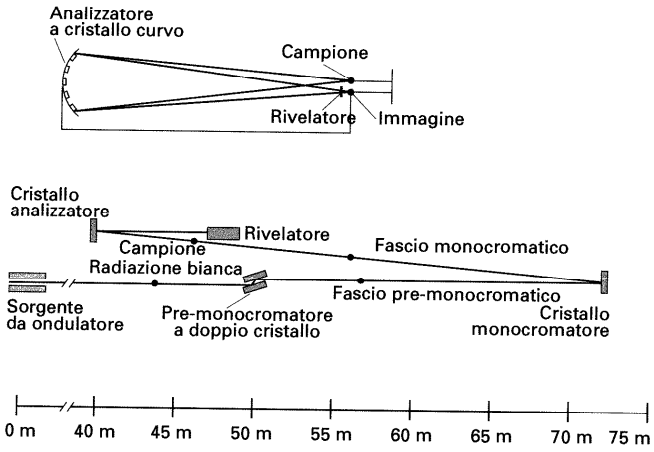


Figura 7.17
Schema del dispositivo per la misura di diffusione anelastica dei raggi X. La radiazione passa da un doppio cristallo di silicio per una premonocromatizzazione e viene poi ulteriormente monocromatizzata da un cristallo di silicio. L'analizzatore successivo è un cristallo di silicio curvato (13,13,13). (Da C. Masciovecchio, U. Bergmann, M. Krisch, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni, Nucl. Inst. and Meth. **B-111**, 181 (1996)).

stata realizzata la condizione di diffusione anelastica con una risoluzione $\frac{\Delta E}{E}$ dell'ordine di $10^{-7} - 10^{-8}$. Tenendo conto che l'energia dei raggi X usati è da 10 a 20 KeV, si può quindi ottenere una risoluzione tra 0.2 e 2 meV, e quindi misurare i modi vibrazionali a piccoli momenti trasferiti $\hbar K$. La tecnica è in un certo senso complementare a quella della diffusione anelastica dei neutroni, per cui si hanno notevoli difficoltà a piccoli valori di K.

Il dispositivo sperimentale è schematicamente mostrato nella fig. 7.17. La grande intensità disponibile e la grande risoluzione consentono di misurare proprietà dinamiche quali il fattore di struttura $S(\vec{Q}, E)$ con valori dell'impulso trasferito $\hbar\vec{Q}$ molto piccoli (tra 0.5 e 30 nm^{-1}) e trasferimenti di energia pressoché illimitati. Si osservi che per consuetudine si usa indicare con $\hbar Q$ invece che $\hbar\vec{K}$, l'impulso trasferito nei fattori di struttura dinamici. Con queste misure si ottengono informazioni anche sulla funzione di correlazione della densità di particelle (trasformata di Fourier della $S(Q, E)$). Ricordiamo che la sezione di diffusione differenziale (diffusione Thomson) è:

$$\frac{\partial^2\sigma}{d\Omega\,\partial E} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 |f(Q)|^2 S(Q, E), \tag{7.27}$$

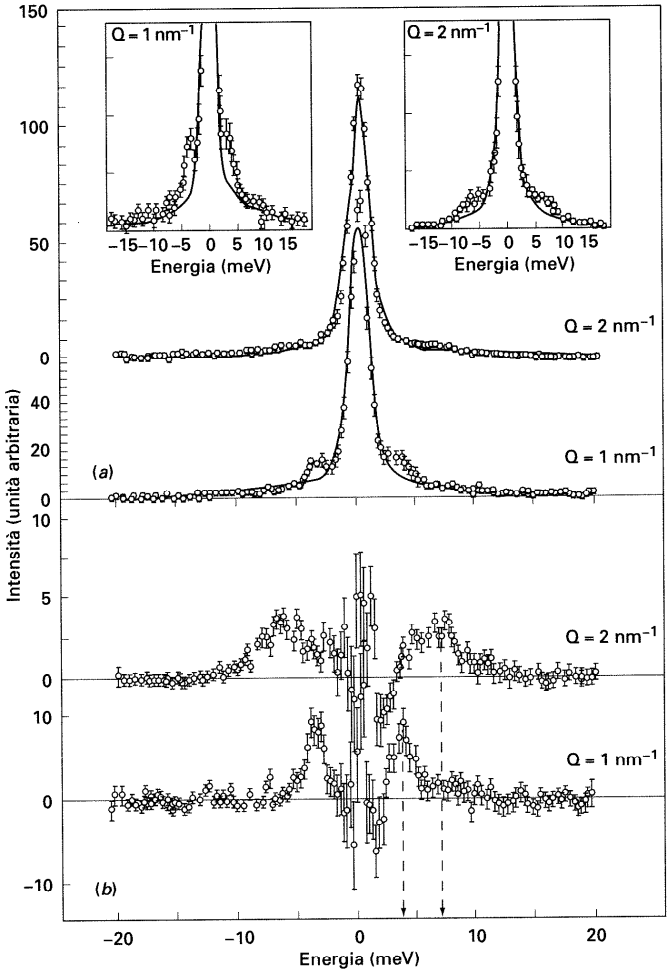


Figura 7.18
(*a*) Spettri di diffusione X anelastica di silice vetrosa, presi a T=1075 K e per due valori di Q (1 nm^{-1} e 2 nm^{-1}). Il tempo di integrazione è di 415 e 800 sec. rispettivamente. I due inserti sono ingrandimenti per evidenziare i segnali anelastici sui due lati della diffusione elastica centrale. Le curve differenze sono riportate nella parte (*b*) della figura. (Da F. Sette, M.H. Krisch, C. Masciavecchio, G. Ruocco, G. Monaco, Science, **280**, 1550 (1998)).

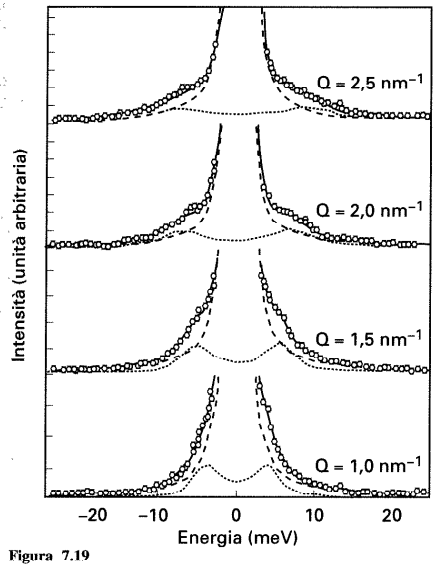


Figura 7.19
Spettri X anelastici di $v-SiO_2$ a T=1050 K, presi a valori diversi di Q. (Da P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette e R. Verbeni, Phys. Rev. Lett. **77**, 3835 (1996)).

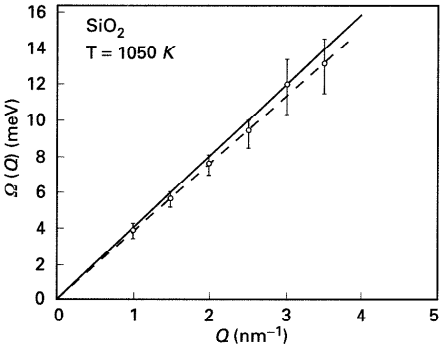


Figura 7.20
Energia di eccitazione di $v-SiO_2$ in funzione di Q. Per confronto si riporta la curva (linea continua) ottenuta da una misura diretta di costante elastica. (Da P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette e R. Verbeni, Phys. Rev. Lett. **77**, 3835 (1996)).

dove il primo termine è il quadrato del raggio classico dell'elettrone e $f(Q)$ è il fattore di forma che per piccoli Q si riduce al numero di elettroni.

A scopo di esempio riportiamo nella fig. 7.18 gli spettri di diffusione anelastica di raggi X per il caso di silice vetrosa in corrispondenza a due valori di Q (1 nm^{-1} e 2 nm^{-1}). Si può osservare che l'energia dei picchi anelastici si sposta linearmente al crescere di Q. Risultati più completi sono riportati nella fig. 7.19 per SiO_2 vetroso a diversi valori di Q. Nella fig. 7.20 vengono riportate le energie di eccitazione $\hbar\Omega$ in funzione di Q. Si ottiene una velocità del suono di circa 5800 m/s, in buon accordo con il valore ottenuto dalle costanti elastiche (6050 m/s). Per illustrare la potenzialità e la precisione di questa tecnica, mostriamo nella fig. 7.21 anche i risultati di diffusione X anelastica per il caso di CdTe ad alta pressione.

Il metodo della diffusione anelastica dei raggi X è ormai giunto a un livello di accuratezza tale da consentire la rivelazione dei modi acustici e di tutti i modi ottici di cristalli con molti atomi per cella elementare su un grande intervallo di energie.

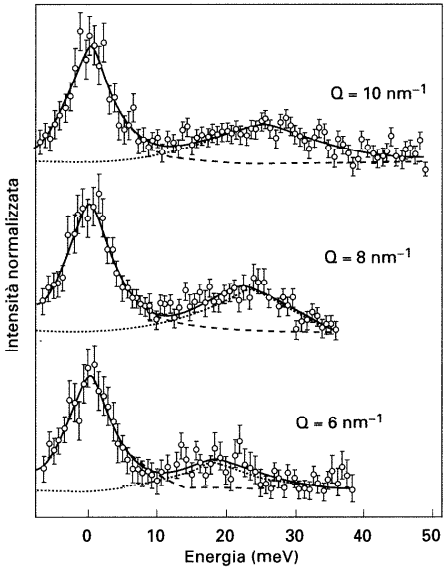


Figura 7.21
Diffusione anelastica X di CdTe (cubico), alla pressione di 7.5 GPa, in funzione dell'energia trasferita. I dati sono normalizzati all'intensità del picco centrale e il tempo per ogni punto è di circa 30 sec. (Da M.H. Krisch, A. Mermet, A. San Miguel, F. Sette, C. Masciovecchio, G. Ruocco, R. Verbeni, Phys. Rev. **B56**, 8691 (1997)).

7.6 Esercizi proposti

(7.1) ESERCIZIO *Ricavare la funzione dielettrica* (7.12), *assumendo un frenamento del moto proporzionale alla velocità.*

(7.2) ESERCIZIO *Ricavare il coefficiente di assorbimento per eccitazione del modo ottico facendo riferimento alla* (7.12), *e mostrare come la parte immaginaria di* ε *è legata al coefficiente di assorbimento.*

(7.3) ESERCIZIO *Dimostrare che in un cristallo polare che possiede simmetria di inversione il modo ottico per cui si ha assorbimento non contribuisce all'effetto Raman, e viceversa.*

(7.4) ESERCIZIO *Mostrare che, se si considera la polarizzazione del campo incidente e il vettore polarizzazione, la polarizzabilità Raman è un tensore a due indici a nove componenti del tipo* xx, xy, ...

(7.5) ESERCIZIO *Si consideri un contributo anarmonico all'oscillatore, e si mostri che in quel caso si ottiene un effetto Raman stimolato. Mostrare che la polarizzazione è proporzionale alla terza potenza del campo elettrico.*

(7.6) ESERCIZIO *Se lo spostamento Raman è di 525* cm^{-1} *(quasi totalmente* ^{28}Si*), quale sarebbe lo spostamento Raman per l'isotopo* ^{30}Si*? (vedere esperimenti in Physica B, Proc. of Phonons 98, 30 giugno 1998).*

(7.7) ESERCIZIO *Ricavare l'espressione* (7.18) *del testo usando la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo (vedi H. Eyring, J. Walter e G. Kimball op. cit.).*

7.7 Riferimenti utili

R.W.H. Stevenson (ed.) *Phonons in perfect lattices and in lattices with point imperfections* (Plenum, New York, 1966).

M. Cardona (ed.) *Light Scattering in Solids*, vol. I (Springer, Berlin, 1975).

M. Cardona e G. Güntherodt (eds.) *Light Scattering in Solids*, vol. II e III (Springer, Berlin, 1982 e 1983).

Marvin C. Tobin, *Laser Raman Spectroscopy* (Wiley-Interscience, New York, 1971).

H. Eyring, J. Walter and G. Kimball, *Quantum Chemistry*, (John Wiley and Sons, London, 1948) p. 118.

S.W. Lovesay, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter* (Clarendon, Oxford, 1984).

P. Bruesch, *Phonons, Theory and Experiments* (Springer, Berlin, 1982-1987).

G. Benedek, *Fononi nei Solidi*, in Enciclopedia delle Scienze Fisiche (Enciclopedia Italiana, Roma, 1993) vol. II, p. 671.

J.D. Jackson, *Elettrodinamica Classica* (Zanichelli, Bologna, 1990, traduzione dal testo: *Classical Electrodinamics*, Wiley, New York, 1975).

W. Hayes e R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals* (Wiley, New York, 1987).

Capitolo 8

Proprietà di equilibrio dei solidi

In questo capitolo studiamo le proprietà di equilibrio dei solidi dovute alla distribuzione statistica dei fononi e degli elettroni. La grandezza sperimentale principale che si studia in questo contesto è il contenuto di energia termica alle diverse temperature, da cui si ottiene il calore specifico. Ricordiamo dalle proprietà generali della termodinamica che il calore specifico è definito come il rapporto tra la quantità di energia termica ∂Q fornita all'unità di massa (o a una mole) della sostanza e l'aumento di temperatura dT. La quantità ∂Q non è un differenziale esatto, perché occorre specificare il modo in cui il calore è fornito al sistema (a volume costante o a pressione costante). Ricordiamo anche che utilizzando la somma dell'energia interna U e dell'energia meccanica del sistema pV, il calore specifico a pressione costante è

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU + pdV}{dT}\right)_p, \tag{8.1}$$

mentre il calore specifico a volume costante è

$$C_V = \left(\frac{\partial Q_v}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V. \tag{8.2}$$

Ricordiamo anche che la variazione di energia termica può essere espressa in funzione della variazione di entropia

$$\partial Q = TdS, \tag{8.3}$$

per cui dai calori specifici si può calcolare l'entropia in funzione della temperatura, a meno di una costante (il valore dell'entropia allo zero assoluto) che per il terzo principio della termodinamica è nulla. Perché l'entropia $S(T)$ abbia valore finito è necessario che i calori specifici tendano a zero allo zero assoluto.

La scoperta che il calore specifico tende a zero quando la temperatura tende allo zero assoluto ha avuto un ruolo molto importante dopo l'inizio del secolo

DI MILANO - BICOCCA

nello sviluppo delle statistiche quantistiche, stimolando lo studio del comportamento statistico degli elettroni nei metalli e dei fononi in tutti i solidi.

Nel seguito descriveremo anzitutto la teoria del calore specifico vibrazionale che riguarda sia i metalli che gli isolanti. Tratteremo anche altri effetti macroscopici che dipendono dai termini anarmonici nelle vibrazioni. Procederemo poi allo studio del calore specifico elettronico, che svolge un ruolo importante nei metalli e nei semiconduttori. Dati i valori elevati delle densità metalliche, il gas di elettroni nei metalli richiede l'uso della statistica di Fermi-Dirac a tutte le temperature. Per questo premetteremo allo studio del calore specifico elettronico una breve discussione della superficie di Fermi nei metalli.

Faremo riferimento in generale al calore specifico a volume costante anche se è più facilmente accessibile la misura del calore specifico a pressione costante. D'altra parte, ricordando dalla termodinamica la relazione generale

$$C_p = C_v + TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \tag{8.4a}$$

dove

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{8.4b}$$

è il coefficiente di dilatazione termica, e

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{8.4c}$$

è il coefficiente di compressibilità isoterma, si può ricostruire C_v a partire da misure di C_p. Si può anche osservare che nei solidi la differenza tra C_p e C_v è molto piccola (pochi percento), e decresce rapidamente al diminuire della temperatura, per cui noi faremo riferimento ai calori specifici a volume costante nel presentare la teoria.

8.1 Calore specifico vibrazionale. Deviazioni dalla teoria classica

Il calore specifico dei cristalli è stato misurato a temperature relativamente alte fin dal secolo scorso, e si è riscontrata la validità della legge di Dulong e Petit (1819), in base alla quale il calore specifico C_v è dato da:

$$C_v = 3Nsk = 3Rs \text{ (per grammo molecola)}, \tag{8.5}$$

dove sN indica il numero totale di atomi in una grammo molecola del cristallo, k è la costante di Boltzmann e R la costante dei gas. Tale legge è basata sul risultato della statistica classica che assegna ad ogni grado di libertà, vicino

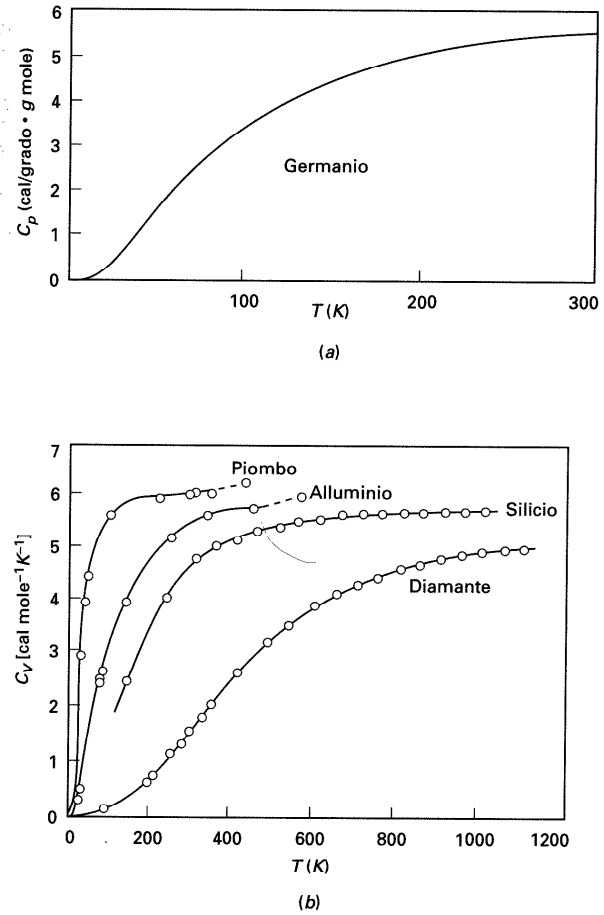


Figura 8.1
(*a*) Calore specifico molare del germanio in funzione della temperatura da 0 a 300 K. (Da I. Esterman e J.R. Weertman, J. Chem. Phys. **20** 972 (1952)). La quantità misurata è il calore specifico a pressione costante, C_p, ma la differenza fra C_p e C_V è piccola e generalmente può essere trascurata. (*b*) Calore specifico molare a volume costante per vari elementi in funzione della temperatura su un intervallo da 0 a 1200 K. Si noti che per Al e Pb si raggiunge il valore classico a temperature più basse che in silicio e diamante. (Da M.K. Richtmyer e E.H. Kennard, *Introduction to Modern Physics*, McGraw-Hill, New York, 1947).

alla configurazione di equilibrio, l'energia $\frac{1}{2}kT$, e sul fatto che ad ogni atomo corrispondono 6 gradi di libertà per le vibrazioni, come descritto nel capitolo 6.

All'inizio di questo secolo si è osservato che il calore specifico non è costante con la temperatura e gli scostamenti dal valore (8.5) sono drastici a basse temperature, dove invece ci si aspetterebbe la validità dell'equipartizione dell'energia perché vale l'ipotesi delle piccole oscillazioni. Si osserva che C_v tende a zero per $T \to 0$, e si avvicina al limite classico (8.5) al crescere della temperatura.

Riportiamo in fig. 8.1 l'andamento sperimentale del calore specifico del germanio e di altri elementi.

8.1.1 Modello di Einstein

Se si fa l'ipotesi semplificatrice che tutti gli atomi del cristallo vibrino con una certa frequenza media $\bar{\omega}$, si può subito vedere (dalla 6.65) che per ogni ramo vibrazionale l'energia termica media per atomo è:

$$\overline{E} = \frac{\hbar\overline{\omega}}{e^{\frac{\hbar\overline{\omega}}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\overline{\omega}. \tag{8.6}$$

Il risultato precedente può essere ottenuto, sia considerando i fononi come bosoni secondo quanto illustrato alla fine del capitolo 6, oppure calcolando direttamente il valore medio di una distribuzione di Boltzmann sui livelli discreti dell'oscillatore armonico. In quest'ultimo caso si ottiene infatti:

$$\begin{aligned}
\overline{E} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\overline{\omega} e^{-\frac{n\hbar\overline{\omega}}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\overline{\omega}}{kT}}} \\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\overline{\omega}\beta} \qquad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right) \\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\overline{\omega}}}\right) \\
&= \frac{\hbar\overline{\omega}}{e^{\beta\hbar\overline{\omega}}-1}.
\end{aligned} \tag{8.7}$$

Come abbiamo visto nel cap. 6 descrivendo i fononi, a questo termine occorre aggiungere $\frac{\hbar\overline{\omega}}{2}$, che non influisce però sul calore specifico.

Tale risultato si applica ad ogni ramo vibrazionale, per il quale è immediato vedere che nel limite $kT \gg \hbar\overline{\omega}$, o $\hbar \to 0$, si ottiene $\overline{E} \simeq \frac{1}{\beta} = kT$, e quindi risulta un'energia media per atomo di $3kT$ in accordo con la teoria classica e con la legge di Dulong e Petit per il calore specifico.

In generale, il calore specifico per mole, usando la (8.7) ed assumendo la stessa frequenza media per tutti i rami della curva, sarà:

$$C_v = 3Ns\frac{\partial\overline{E}}{\partial T} = 3Rs\left(\frac{\hbar\overline{\omega}}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\overline{\omega}}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\overline{\omega}}{kT}}-1\right)^2} \tag{8.8}$$

dove N è il numero di celle per mole, e s è il numero di atomi per cella elementare. L'espressione precedente può essere scritta per un cristallo con un atomo per cella:

$$C_v = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}}-1\right)^2} = 3RF_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \tag{8.9}$$

cioè come prodotto del valore classico per una funzione caratteristica di Einstein $F_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$ che tende a 1 per $T \gg \theta_E$, e tende a zero per $T \to 0$, dove

$$\theta_E = \frac{\hbar\overline{\omega}}{k} \tag{8.10}$$

è la temperatura equivalente alla frequenza vibrazionale media.

Nel limite delle bassissime temperature $T \ll \theta_E$ l'andamento a zero del calore specifico è dominato dal termine esponenziale $e^{-\frac{\theta_E}{T}}$, un andamento che è molto più rapido di quanto sia indicato dai dati sperimentali. Nonostante questa discrepanza, la teoria di Einstein spiega la grossa anomalia nel contenuto termico a basse temperature come dovuta alla quantizzazione delle vibrazioni reticolari ed alla conseguente distribuzione statistica dei fononi, in modo del tutto analogo alla spiegazione della radiazione di corpo nero nell'elettrodinamica. Su queste basi mostreremo ora che ulteriori miglioramenti possono essere ottenuti tenendo conto in maggior dettaglio dello spettro vibrazionale.

8.1.2 Modello di Debye e legge T^3

Un modello che tiene conto della legge di dispersione delle frequenze nel limite delle basse temperature è quello di Debye, che fa uso dell'approssimazione elastica isotropa. L'approssimazione elastica è giustificata dal fatto che a basse temperature solo i fononi di bassissima energia possono essere eccitati, e per essi vale l'approssimazione elastica come abbiamo visto al capitolo 6. L'approssimazione isotropa rende i calcoli semplici e permette di esprimere le onde elastiche mediante due sole costanti, la velocità v_ℓ delle onde longitudinali e la velocità v_t delle due onde trasversali degeneri.

In generale, trascurando sempre il termine di punto zero, l'energia termica sarà:

$$\overline{E} = \sum_r \sum_{\vec{k}} \langle n_k\rangle_r \hbar\omega_r(\vec{k}), \tag{8.11}$$

dove $\langle n_k \rangle_r$ indica il numero medio di fononi presenti in condizioni di equilibrio statistico per il ramo r e per quel particolare valore $\vec{k}$. La somma su $\vec{k}$ può essere scritta come un integrale, data la grande densità dei valori di $\vec{k}$, mentre la somma sui rami delle curve vibrazionali va estesa ai modi acustici e ottici presenti. Si può allora scrivere

$$\overline{E} = \sum_r \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\, \hbar\omega_r(\vec{k}) \langle n(\omega, T) \rangle, \tag{8.12}$$

dove il fattore $\frac{V}{(2\pi)^3}$ rappresenta la densità dei valori di k, che verrà discussa in dettaglio nel paragrafo successivo.

È inoltre possibile semplificare la (8.12) ricorrendo alla densità di stati $D_r(\omega)$, funzione che rappresenta il numero di possibili stati vibrazionali compresi tra ω e $\omega + d\omega$ per un particolare ramo delle curve di dispersione. Si ottiene che la (8.12) può essere espressa come:

$$\overline{E} = \sum_r \int d\omega D_r(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar\omega_r \tag{8.13}$$

dove la dipendenza dalla temperatura è contenuta solo in $\langle n(\omega, T) \rangle$.

Avendo usato il limite elastico, la relazione di dispersione è lineare $\omega_r = v_r |k|$, e la densità di stati per ogni ramo della curva sarà ottenuta dalla relazione $\omega = v|k|$, ed è data da:

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{V}{(2\pi)^3}\right) \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega. \tag{8.14}$$

L'energia termica dovuta ai rami acustici è perciò, nel modello isotropo

$$\overline{E} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega \tag{8.15}$$

dove il fattore 2 interviene perché le onde trasversali sono degeneri, e ω_D rappresenta la frequenza massima di Debye, tale che l'integrale della densità di stati (8.14) fino alla frequenza massima dia il numero totale di stati N. In realtà i due valori ω_D per le onde trasversali e longitudinali sarebbero diversi, ma questa piccola differenza non produce conseguenze sul risultato perché il fattore statistico taglia quasi totalmente il contributo a frequenze elevate. In pratica si considera un unico ω_D tale che la somma totale della densità di stati dia il numero totale di stati $3N$.

$$\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N, \tag{8.16a}$$

cioè

$$\omega_D^3 = \frac{9N}{V} (2\pi^2) \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right)^{-1}. \tag{8.16b}$$

Facendo uso della relazione (8.16b) che definisce la frequenza di Debye ω_D, nella (8.15), si ottiene per l'energia termica media

$$\overline{E} = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \tag{8.17}$$

che, con ovvio cambiamento di variabili, diventa

$$\overline{E} = 9kN \frac{k^3}{\hbar^3 \omega_D^3} T^4 \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{kT}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \tag{8.18}$$

Introducendo la temperatura di Debye $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}$ e includendo anche il contributo di punto zero per ogni frequenza $\frac{1}{2}\hbar\omega$, si può scrivere in forma efficace

$$\overline{E} = \frac{9}{8} Nk\theta_D + 9Nk \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \tag{8.19}$$

Nel limite delle basse temperature l'integrale della (8.19) diventa una costante. Infatti è legittimo estendere il limite superiore dell'integrale all'infinito perché l'integrando $x^3 \cdot e^{-x}$ diventa trascurabile per x grande. Pertanto l'energia media risulta proporzionale alla quarta potenza della temperatura assoluta, e la dipendenza T^3 del calore specifico risulta dimostrata.

Si può verificare che la teoria di Debye consente di calcolare il calore specifico anche ad alte temperature, e in particolare riconduce al valore classico $3R$ per grammo atomo per temperature maggiori della temperatura equivalente di Debye.

Si ottiene infatti, per il calore specifico, dalla (8.17),

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar^2}{kT^2} \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2} d\omega, \tag{8.20}$$

che con il semplice cambiamento di variabile $\frac{\hbar\omega}{kT} \to x$ consente di ottenere per una mole:

$$C_v = 3kN \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{3e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} = 3RF_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \tag{8.21}$$

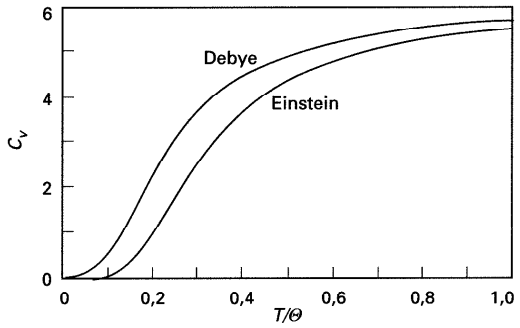


Figura 8.2
Calore specifico di un solido nelle approssimazioni di Einstein e di Debye. Le funzioni rappresentate dalle equazioni (8.9) e (8.21) sono riportate in funzione di T/θ.

dove F_D è la funzione caratteristica di Debye. Essa è tabulata a tutte le temperature, ma si può subito vedere, sviluppando in serie l'integrale, che tende a 1 per $T \gg \theta_D$, e, ponendo il limite superiore all'infinito, che tende a 0 proporzionalmente a T^3 al tendere di T a 0. Riportiamo nella fig. 8.2 l'andamento della funzione di Debye dalla (8.21) e, per confronto, quella di Einstein dalla (8.9). Tale funzione consente di calcolare la capacità termica di ogni sostanza, quando ne sia data la temperatura di Debye.

La temperatura di Debye può essere calcolata dalla formula (8.16b), usando i valori delle costanti elastiche, quando la condizione di isotropia è verificata, oppure può essere determinata quale valore empirico che meglio approssima i dati sperimentali dei calori specifici in funzione della temperatura. I due risultati sono abbastanza vicini, ma non coincidono completamente, come mostrato nella tabella 8.1. Riportiamo anche a titolo di esempio nella fig. 8.3 il confronto tra i dati sperimentali e quelli ottenuti dalla (8.21) per il caso del germanio.

Il modello di Debye applicato al caso in cui ci siano più atomi richiede che si tenga conto in modo opportuno dei modi ottici di vibrazione. Se gli atomi della cella hanno masse uguali come nel caso del Ge o quasi uguali come per esempio nel KCl, si possono prolungare i modi acustici nella seconda zona di Brillouin e la formula (8.21) rimane valida pur di intendere per N il numero di atomi anziché il numero di celle del cristallo e di far aumentare Θ_D in modo corrispondente. Se la cella elementare ha più atomi e gli atomi hanno masse molto diverse, la separazione di energia al confine di zona è piuttosto grande ed è un'approssimazione più valida trattare i modi ottici come se la loro frequenza non dipendesse da $\vec{k}$, cioè con il modello di Einstein. In ogni caso il contributo dei modi ottici a bassa temperatura sarà praticamente trascurabile perché il fattore statistico non consente che siano eccitati. Il contributo appropriato dei modi ottici e dei modi

Tabella 8.1
Temperature caratteristiche di Debye per alcuni solidi a simmetria cubica, determinate dai valori delle costanti elastiche e dall'interpretazione dei dati sperimentali dei calori specifici a basse temperature.
Poiché per la maggioranza dei solidi la condizione di isotropia non è verificata, la quantità $1/v_e^3 + 2/v_t^3$ è mediata sulle diverse direzioni cristallografiche; alternativamente si usa $3/v_0^3$, dove $v_0 = \sqrt{\frac{c_{11}+2c_{12}}{3\rho}}$ è la velocità che corrisponde al modulo di compressibilità. Dalle misure termiche è stato sottratto il contributo degli elettroni al calore specifico, quando esso è presente.
Per i dati elastici si veda la tabella 6.1 e per i dati termici il lavoro di K.A. Geshneider in *Solid State Physics* (Academic Press, N.Y. 1964) vol. 16 e l'American Institute of Physics Handbook (McGraw-Hill, N.Y. 1963).

Solido	Parametro reticolare (in Å)	v_0 10^5 cm/s	$\Theta_D(k)$ da v_0	$\Theta_D(k)$ dai dati elastici	$\Theta_D(k)$ dalle misure termiche a bassa temp.
Na	4.29	2.63	230	164	158
Cu	3.61	3.92	513	332	343
Al	4.05	5.39	629	403	428
Si	5.43	6.49	712	576	640
Ge	5.66	3.75	394	323	370
LiF	4.02	5.10	600	610	732
NaCl	5.63	3.38	284	289	321

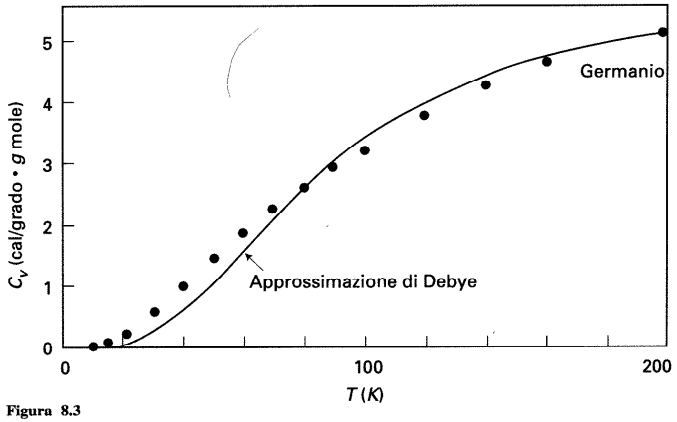


Figura 8.3
Calore specifico del germanio. Confronto fra i dati sperimentali. (Da R.W. Hill e D.H. Parkinson, Phil. Mag. **43** 309 (1952)) ed i valori dell'approssimazione di Debye con $\theta = 360$ K. Notare che con questo valore vengono ben approssimati i dati in una regione ove C_v è circa la metà del valore di Dulong e Petit. Altri valori di θ approssimerebbero meglio i dati sperimentali ad altre temperature, cosicché è usuale riportare i dati sperimentali sui calori specifici mediante il grafico di $\theta(T)$ anziché di $C_V(T)$.

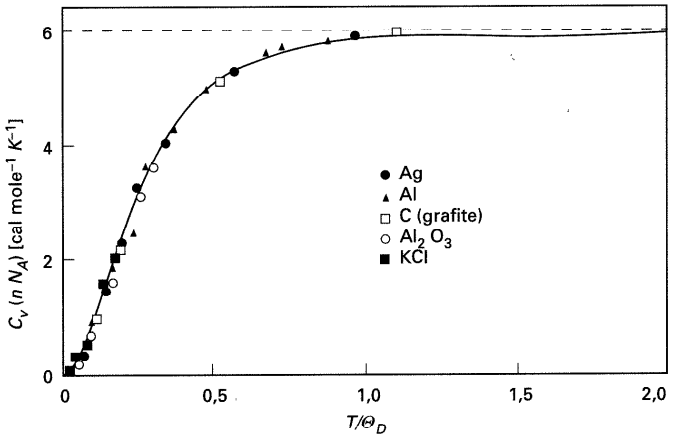


Figura 8.4
Calori specifici di varie sostanze, per numero di atomi per mole, in funzione di T/θ_D, dove θ_D è ottenuto adattando al meglio le misure. (Da F. Bassani e G. Grosso, Enciclopedia delle Scienze Fisiche, vol. I, Istituto della Enciclopedia Italiana, Roma, 1992).

acustici a piccole lunghezze d'onda diventa rilevante alle temperature intermedie, mentre si ottiene comunque il limite classico a temperature sufficientemente alte. Riportiamo nella fig. 8.4 le misure dei calori specifici di più sostanze, confrontate con le aspettative della (8.21), con θ_D ottenuto adattando al meglio le misure con l'espressione teorica.

8.2 Densità di stati

A temperature molto basse si può ritenere che il modello di Debye dia risultati esatti, mentre a temperature intermedie si possono osservare discrepanze tra la formula di Debye (8.21) e le misure sperimentali, come è stato esemplificato nella fig. 8.3 per il caso del Ge. Tali differenze sono del tutto prevedibili, e sono dovute al fatto che, al crescere della temperatura, fononi di frequenza maggiore vengono creati e per essi non è valida la legge di dispersione lineare e quindi la (8.14) per la densità degli stati. Occorre in generale tener conto delle vere curve di dispersione del cristallo e calcolare le densità di stati $D_r(\omega)$ per i vari rami della curva di dispersione separatamente e con maggiore cura.

Per ogni curva di dispersione la densità $D(\omega)$ può essere ottenuta quando si conosca $\omega(\vec{k})$ e la densità dei punti che individuano uno stato nello spazio $\vec{k}$. Quest'ultima è facilmente ottenuta applicando le condizioni periodiche al contorno

del cristallo, cioè, per la forma (6.29) degli spostamenti,

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \equiv e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{L})}, \tag{8.22}$$

dove $\vec{L}$ è il vettore che congiunge due estremità del cristallo nelle tre direzioni cristallografiche. Allora $\vec{k}$ deve avere componenti definite come multipli interi di $2\pi/L$, cioè ci sarà un punto nello spazio $\vec{k}$ per ogni volumetto $(2\pi)^3/L^3$.

La densità dei punti rappresentativi sarà perciò $V/(2\pi)^3$. Cioè, per unità di volume nello spazio $\vec{k}$ ci saranno $V/(2\pi)^3$ stati quantici. La densità di stati sarà allora data da:

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{\Delta} d\vec{k}, \tag{8.23}$$

dove l'integrale è esteso a un volumetto Δ dello spazio $\vec{k}$ dove la frequenza è compresa tra ω e $\omega + d\omega$. Se si indica con dS un elemento di area nello spazio $\vec{k}$ sulla superficie di frequenza costante, l'elemento di volume nello spazio $\vec{k}$ è $dS_\omega \cdot dk_\perp$, cioè:

$$\int_{\Delta} d\vec{k} = \int_S d\vec{S}_\omega \cdot d\vec{k}_\perp = \int_S \frac{dS_\omega}{|\vec{\nabla}_k\omega|}\, d\omega \tag{8.24}$$

dove si è tenuto conto del fatto, noto dalla geometria, che $dk_\perp = \frac{d\omega}{|\nabla_k\omega|}$. Considerando infatti due superfici $\omega(k) = \omega$ e $\omega(k) = \omega + d\omega$ infinitamente vicine, come indicato nella figura 8.5, l'elemento $dk_\perp$ perpendicolare in un punto alla superficie è legato a $|\nabla_k\omega|$ dalla relazione:

$$d\omega = \left(\frac{\partial\omega}{\partial k_x}\right)dk_x + \left(\frac{\partial\omega}{\partial k_y}\right)dk_y + \left(\frac{\partial\omega}{\partial k_z}\right)dk_z = \vec{\nabla}_k\omega\cdot d\vec{k} = |\vec{\nabla}_k\omega|dk_\perp,$$

perché il $\vec{\nabla}_k\omega$ è perpendicolare alla superficie $\omega(k) = \omega$.

Per questo la (8.23) si può scrivere nella forma più conveniente:

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3}\left[\int_S \frac{dS_\omega}{|\vec{v}_g|}\right]d\omega, \tag{8.25}$$

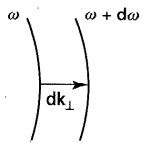


Figura 8.5
Superfici di energia costante ω e $\omega + d\omega$ dello spazio k.

dove la velocità di gruppo $\vec{v}_g = \vec{\nabla}_k \omega$ dipende dal ramo di curva considerato, dS_ω è l'elemento della superficie a frequenza costante nello spazio k, e l'integrale è esteso a tale superficie.

Si può osservare che un modo sintetico equivalente alla (8.23) o alla (8.25), e spesso usato per scrivere la densità di stati, è:

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}\delta(\omega(\vec{k}) - \omega), \tag{8.26}$$

dove δ è la funzione di Dirac, diversa da zero solo quando l'argomento è zero e normalizzata a 1. La (8.26) offre il vantaggio di poter sempre essere integrata rispetto a una delle variabili in base alla nota proprietà della funzione di Dirac

$$\int \delta[g(x)]f(x)dx = \sum_i \frac{f(x_i)}{g'(x_i)}, \tag{8.27}$$

dove gli x_i sono gli zeri della funzione delta, $g(x_i) = 0$. È immediato notare che, esprimendo $\vec{k}$ in coordinate polari e integrando rispetto alla variabile radiale la (8.26) con l'uso della (8.27) si ottiene subito la (8.25).

Si può anche notare che la formula di Debye (8.14) si ottiene subito dalla (8.25) ponendo $v_g = \text{cost} = v$. Nel caso più realistico in cui si considerino i modi reticolari di vibrazione, esistono singolarità nella funzione integranda di (8.25) tutte le volte che:

$$v_g = \vec{\nabla}_k \omega(k) = 0. \tag{8.28}$$

Tali punti sono detti punti critici e contribuiscono in modo anomalo al calore specifico vibrazionale.

8.3 Punti critici di Van Hove

I valori per i quali si verifica la condizione di divergenza nell'integrando della (8.25) definiscono i cosiddetti punti critici di Van Hove. Alcuni di tali punti critici corrispondono a particolari posizioni nello spazio $\vec{k}$, e sono determinati dalla simmetria della zona di Brillouin e dalla condizione $\omega(\vec{k}) = \omega(-\vec{k})$ imposta dalla proprietà d'inversione temporale (vedi §4.4), valida sia per gli stati elettronici che per gli stati vibrazionali.

Punto critico è sempre il punto Γ ($k = 0$) per rami non degeneri. Altri punti critici sono tipici della particolare curva di dispersione e della simmetria del cristallo. Per esempio i punti X e L della zona di Brillouin di reticoli a simmetria traslazionale c.f.c. sono punti critici per simmetria.

In vicinanza di ogni punto critico $\vec{k}_0$, è possibile sviluppare la curva di dispersione in termini quadratici in $(\vec{k}-\vec{k}_0)$ perché $\vec{\nabla}_k \omega(\vec{k}) = 0$, e studiare la caratteristica del tipo di singolarità. Scegliendo gli assi principali e fissando l'origine nel punto

critico si ha:

$$\omega(k) = \omega_0 + \alpha_x k_x^2 + \alpha_y k_y^2 + \alpha_z k_z^2 + \cdots \tag{8.29}$$

dove α_x, α_y e α_z possono essere positivi o negativi. Si usa indicare la natura del punto critico con un indice uguale al numero dei coefficienti negativi nello sviluppo (8.29), ed è possibile per ogni punto critico calcolare analiticamente la densità di stati. Nel caso del punto M_0 isotropo, con i coefficienti $\alpha = \alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ si ottiene subito, per esempio, dalla (8.25), usando la (8.29),

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\theta,\varphi} \frac{k^2 d\theta \sin\theta d\varphi}{2\alpha k} = \frac{V}{4\pi^2} \frac{1}{\alpha^{3/2}} \sqrt{\omega - \omega_0}. \tag{8.30}$$

La stessa formula vale per il punto M_0 anisotropo, pur di sostituire $\alpha^{3/2}$ con $(\alpha_x\alpha_y\alpha_z)^{1/2}$.

Nel caso del punto M_1, ($\alpha_z < 0$, α_x, $\alpha_y > 0$), detto punto sella perché la superficie di frequenza costante ha la forma di una sella, un calcolo simile al precedente ma un po' più laborioso, dà come risultato per l'andamento della densità di stati,

$$\begin{aligned} D(\omega) &\simeq \frac{V}{8\pi^2(\alpha_x\alpha_y\alpha_z)^{1/2}}(R - \sqrt{\omega_0 - \omega}) \quad \text{per } \omega < \omega_0 \\ &\simeq \frac{V}{8\pi^2(\alpha_x\alpha_y\alpha_z)^{1/2}} R\left[1 - \frac{\omega - \omega_0}{2R^2}\right] \quad \text{per } \omega > \omega_0 \end{aligned} \tag{8.31}$$

dove R dà il valore della densità nel punto critico. Può essere utile indicare schematicamente il procedimento di calcolo perché può servire di traccia per tutti i calcoli di densità di stati. Si utilizza la formula (8.26), con $\omega(k)$ dato dalla (8.29), e si ottiene:

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int\int \frac{dk_x dk_y}{2|\alpha_z k_z|}$$

con

$$k_z = \pm \left[\frac{\omega_0 - \omega + \alpha_x k_x^2 + \alpha_y k_y^2}{-\alpha_z}\right]^{1/2}.$$

L'integrale si calcola in un'area finita attorno allo zero, passando a coordinate polari nel piano $x = \sqrt{\alpha_x}k_x$, $y = \sqrt{\alpha_y}k_y$. Per $\omega < \omega_0$ il piano è nell'intorno dello zero, per $\omega > \omega_0$ il raggio di integrazione ha come limite inferiore $\sqrt{\omega - \omega_0}$. Si ottiene così il risultato della (8.31).

Per i punti M_2 e M_3 i risultati sono ottenibili dai precedenti cambiando segno al fattore $(\omega - \omega_0)$.

Una tipica curva ideale di densità di stati per una curva di dispersione di un cristallo avente un minimo M_0, due punti sella M_1 e M_2, e un massimo M_3 è schematizzata nella fig. 8.6, dove è mostrata per confronto anche la tipica densità di stati di Debye senza singolarità.

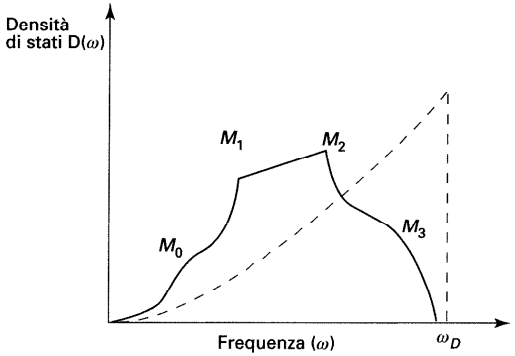


Figura 8.6
Schema della densità di stati per un ramo acustico vibrazionale in un cristallo tridimensionale. Le singolarità di Van Hove sono indicate. Per confronto è indicato l'andamento parabolico di Debye.

Si fa notare che la necessità di considerare la vera densità di stati e tenere conto dei punti critici diventa più grande a temperature abbastanza elevate, quando fononi di frequenza vicina a quella dei punti critici vengono creati termicamente.

Nel caso di cristalli lamellari, il cui tipico esempio è la grafite, per i quali sia praticamente possibile trascurare l'interazione tra atomi di piani diversi, il vettore $\vec{k}$ ha solo due componenti e la zona di Brillouin è bidimensionale. In tal caso la densità di stati nel punto M_0 e nel massimo M_2 è una funzione gradino e nel punto sella M_1 è un picco con singolarità logaritmica. Infatti, considerando lo sviluppo intorno al punto M_0 oppure M_1 di frequenza ω_0 ed eseguendo il calcolo della densità di stati come precedentemente indicato si ottiene:

$$\begin{aligned} D(\omega) &\propto \theta(\omega - \omega_0) && \text{Punto } M_0 \\ D(\omega) &\propto \log \frac{1}{|\omega - \omega_0|} && \text{Punto } M_1. \end{aligned} \tag{8.32}$$

Una tipica curva ideale di densità di stati nel caso bidimensionale è riportata in fig. 8.7.

Nel caso di cristalli a catena lineare per i quali si possano trascurare le interazioni tra atomi di catene diverse (per esempio in alcuni cristalli organici a catene con legame idrogeno e nel poliacetilene) si può usare il modello unidimensionale descritto nel cap. 6. In tal caso non esistono punti sella e la densità di stati presenta singolarità al massimo e al minimo del tipo:

$$D(\omega) \propto \frac{1}{\sqrt{|\omega - \omega_0|}}. \tag{8.33}$$

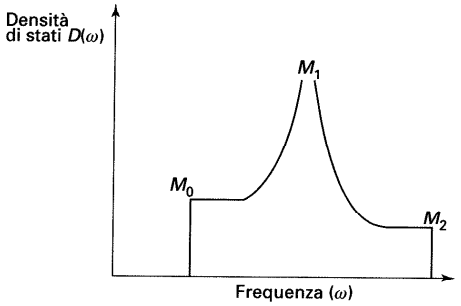


Figura 8.7
Schema della densità di stati nel caso bidimensionale con indicazione delle singolarità di Van Hove.

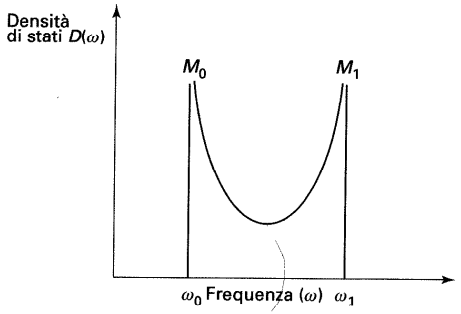


Figura 8.8
Schema della densità di stati nel caso unidimensionale con indicazione delle singolarità di Van Hove.

Una tipica curva ideale di densità di stati di un cristallo unidimensionale è riportata in fig. 8.8 per $\omega_0 < \omega < \omega_1$.

8.3.1 Esempio: la catena lineare

Nel caso unidimensionale si può calcolare esattamente la densità di stati su tutto l'intervallo e si possono mostrare esplicitamente le deviazioni dall'approssimazione di Debye.

Sostituendo la legge di dispersione:

$$\omega = \omega_M \left| \sin \frac{1}{2} ka \right|$$

nella (8.26) e usando il fattore $\frac{L}{(2\pi)}$ quale densità degli stati nello spazio k a una sola dimensione, si ottiene:

$$D(\omega) = \frac{L}{2\pi} \int dk \; \delta \left(\omega_M \left| \sin \frac{1}{2} ka \right| - \omega \right). \tag{8.34}$$

Usando la relazione (8.27) per integrare la (8.34) si ottiene, tenendo conto di un fattore due dovuto al fatto che si deve integrare su k positivi e negativi,

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{\left(\frac{a}{2} \omega_M \cos \frac{k_0 a}{2} \right)}$$

con $\frac{k_0 a}{2} = \arcsin \frac{\omega}{\omega_M}$, cioè

$$D(\omega) = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{(\omega_M^2 - \omega^2)^{1/2}} \, . \tag{8.35}$$

Il confronto tra la densità di stati (8.35) della catena lineare e il valore costante che si avrebbe nell'approssimazione di Debye è riportato nella fig. 8.9.

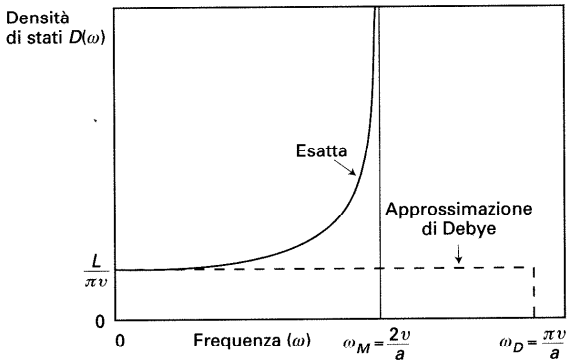


Figura 8.9
Densità di stati per la catena lineare monoatomica di passo a con il calcolo esatto (linea continua) e nell'approssimazione di Debye (linea tratteggiata). Ricordiamo che la velocità del suono è $v = a\sqrt{\frac{c}{M}}$ e che la frequenza massima nel calcolo esatto è $\omega_M = \sqrt{\frac{4c}{M}}$.

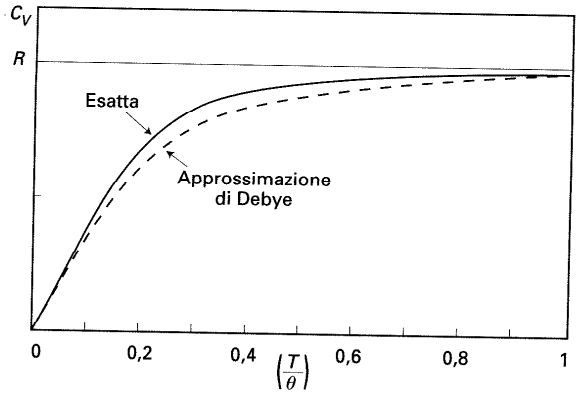


Figura 8.10
Calore specifico molare di una catena lineare ricavato con la densità di stati corretta (eq. 8.37) e con quella approssimata di Debye (eq. 8.36).

Si può osservare che i limiti superiori delle frequenze nei due casi sono diversi in modo che l'area sottesa dia in entrambi i casi il numero di stati N.

È interessante confrontare per questo esempio unidimensionale il calore specifico che si otterrebbe nell'approssimazione di Debye, dato dall'espressione

$$C_v = \frac{Lk^2T}{\pi v \hbar} \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{kT}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \tag{8.36}$$

con $v = \sqrt{\frac{ca^2}{M}}$ e $\omega_D = \frac{\pi v}{a}$, con il calore specifico che si ottiene dalla vera densità di stati (8.35), dato dall'espressione

$$C_v = \frac{2Lk^2T}{\pi a} \int_0^{\frac{\hbar\omega_M}{kT}} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2 [(\hbar\omega_M)^2 - x^2 k^2 T^2]^{\frac{1}{2}}} \, . \tag{8.37}$$

Il confronto è illustrato nella fig. 8.10.

È interessante osservare che a temperature molto basse il calore specifico di una catena lineare è proporzionale alla temperatura in entrambi i casi, e alle alte temperature si ottiene sempre il limite classico.

8.4 Effetti anarmonici sulle proprietà termiche

Tutta la trattazione fin qui svolta è basata sull'approssimazione armonica, come definita nel capitolo 6. In realtà il potenziale dell'equazione dei moti nucleari

contiene termini superiori a quelli quadratici quando lo spostamento dei nuclei dalle posizioni di equilibrio diventa apprezzabile. Questo introduce nuovi effetti che sono particolarmente importanti alle alte temperature. I termini anarmonici nel potenziale sono anche responsabili dell'interazione tra i fononi che discuteremo nel capitolo 10 a proposito della conducibilità termica. Descriviamo ora alcuni effetti macroscopici dovuti ai termini anarmonici, che sono facilmente spiegabili con semplici modelli classici.

8.4.1 Espansione termica

Un effetto dei termini anarmonici è *l'espansione termica* del cristallo che consente una stima dell'importanza di tali termini. Classicamente, si può stimare l'espansione termica come la deviazione da zero della media dello spostamento di ogni oscillatore. Scegliendo lo spostamento della direzione x si ha:

$$\langle x\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\beta H(x)} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta H(x)} dx} \tag{8.38}$$

dove il potenziale interatomico è del tipo anarmonico:

$$U(x) = ax^2 - bx^3 - cx^4 \tag{8.39}$$

e, al solito,

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Quando i termini anarmonici sono piccoli rispetto a kT si può perciò sviluppare l'integrando e ottenere, dopo avere semplificato il termine che ha origine dall'integrazione in p nella (8.38),

$$\langle x\rangle \simeq \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (x + \beta b x^4 + \beta c x^5) e^{-\frac{ax^2}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ax^2}{kT}} dx}. \tag{8.40}$$

I termini dispari negli integrali dànno contributo nullo e il termine principale che rimane è quello del termine anarmonico cubico nel potenziale. Osservando che il termine al denominatore è l'integrale di Poisson e vale $\sqrt{\pi kT/a}$, e che il termine al numeratore vale $\frac{3}{4}\left(\frac{kT}{a}\right)^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{a}}\,\frac{b}{kT}$, si ottiene:

$$\langle x\rangle \simeq \left(\frac{3b}{4a^2}\right) kT, \tag{8.41}$$

cioè un'espansione termica lineare con la temperatura e proporzionale al coefficiente del termine anarmonico cubico.

In modo più rigoroso si può dimostrare la *relazione di Grüneisen*:

$$\frac{\Delta V}{V} = \kappa\gamma \overline{E}(T), \tag{8.42}$$

dove κ è la compressibilità, e γ è la costante fenomenologica di Grüneisen che lega il cambiamento di volume allo spostamento della frequenza di ogni modo di vibrazione:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\gamma\frac{\Delta V}{V}. \tag{8.43}$$

La relazione (8.43) può essere giustificata sulla base del fatto che la variazione di volume implica la presenza di termini anarmonici nel potenziale, e tali termini perturbano gli autovalori e spostano le frequenze. Usando tale relazione nella condizione di minima energia libera in funzione del volume, con un calcolo che non riportiamo si ottiene la (8.42), dove $\overline{E}(T)$ è l'energia termica vibrazionale media. La relazione di Grüneisen ci consente anche di affermare che il coefficiente di dilatazione termica, ossia la variazione relativa di volume per variazione unitaria di temperatura, è proporzionale al calore specifico per unità di volume, ed è costante alle alte temperature come previsto dalla teoria classica. La (8.42) implica infatti:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta V}{V}\right) = \kappa\gamma C_v. \tag{8.44}$$

8.4.2 Deviazione dalla legge di Dulong e Petit

Un ulteriore effetto dei termini anarmonici è la *dipendenza del calore specifico C_v dalla temperatura ad alte temperature*, con deviazione dalla legge di Dulong e Petit.

Per capire il fenomeno ci possiamo limitare ad una analisi classica elementare dell'energia termica media per oscillatore includendo termini anarmonici. Usando il potenziale anarmonico (8.39) e indicando l'energia

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(x), \tag{8.45}$$

l'energia termica media si può scrivere:

$$\overline{E} = \frac{\iint H e^{-H\beta} dx dp}{\iint e^{-H\beta} dx dp} = -\frac{\partial}{\partial\beta}[\ln Z(\beta)], \tag{8.46}$$

con la funzione di partizione:

$$Z(\beta) = \int dp \int dx e^{-\frac{p^2}{2m}\beta} e^{-\beta(ax^2 - bx^3 - cx^4)}. \tag{8.47}$$

Sviluppando la funzione integranda nei suoi termini piccoli ed eseguendo l'integrale su p si ottiene:

$$Z(\beta) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \int dx \left(1 + \beta b x^3 + \frac{1}{2}\beta^2 b^2 x^6 + \beta c x^4\right) e^{-\beta a x^2}. \tag{8.48}$$

Le rimanenti integrazioni sono elementari; l'integrale del termine cubico è zero per simmetria e gli altri soddisfano le relazioni:

$$I_{2n} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ x^{2n} e^{-sx^2} = -\frac{dI_{2n-2}}{ds}, \tag{8.49}$$

e sono tutti ottenibili dall'integrale di Poisson:

$$I_0 = \sqrt{\frac{\pi}{s}}\,. \tag{8.50}$$

Si ottiene infine dalla (8.48):

$$Z(\beta) = \sqrt{\frac{2\pi^2 m}{\beta^2 a}}\left(1 + \frac{3}{4}\frac{c}{\beta a^2} + \frac{15}{16}\frac{b^2}{\beta a^3}\right), \tag{8.51}$$

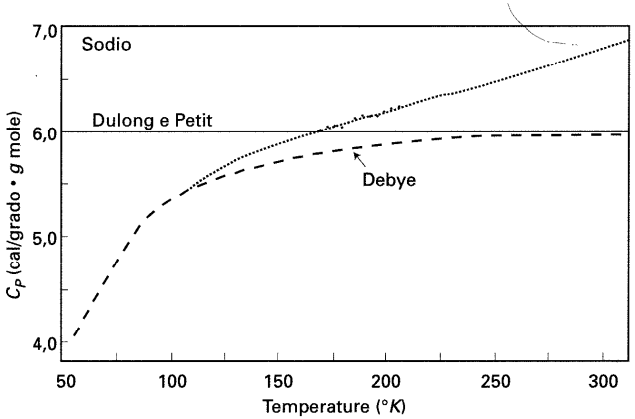


Figura 8.11
Calore specifico del sodio in funzione della temperatura. (Da T.M. Dauphinee, D.K.C. Mac Donald e H. Preston-Thomas, Proc. Royal Soc. **A221** 267 (1951)). Per confronto sono riportati il valore classico (Dulong e Petit) e quello dell'approssimazione di Debye per oscillatori armonici. Occorre notare che i termini lineari in T derivano non solo dai termini anarmonici dell'eq. 8.52, ma anche dalla differenza $C_P - C_V$ che non è trascurabile vicino al punto di fusione (T_{fus} (Na)=371 K) e dal contributo elettronico al calore specifico (v. eq. 8.84a).

e per l'energia termica per oscillatore, dalla (8.46),

$$\overline{E} \simeq kT + \left[\frac{3}{4}\frac{c}{a^2} + \frac{15}{16}\frac{b^2}{a^3}\right](kT)^2. \tag{8.52}$$

Poiché il calore specifico è la derivata dell'energia termica rispetto alla temperatura, si vede che, per ogni oscillatore, in aggiunta al contributo costante k, si ha un contributo lineare con la temperatura dovuto ai termini anarmonici cubici e quartici nel potenziale. A scopo illustrativo mostriamo nella fig. 8.11 l'andamento del calore specifico del sodio a temperature sufficientemente elevate da evidenziare la correzione lineare alla legge Dulong e Petit.

8.5 Distribuzione statistica degli elettroni nei metalli (Superficie di Fermi)

Il contenuto energetico di un cristallo non dipende solo dalle vibrazioni, ma anche dall'energia dei suoi elettroni. Nel caso degli isolanti le bande totalmente occupate sono separate dalle bande vuote da un'energia E_g tale da non consentire che al variare della temperatura gli elettroni cambino stato. Negli isolanti quindi il contributo elettronico al calore specifico è nullo. Nei metalli invece l'occupazione statistica dei livelli da parte degli elettroni disponibili, in obbedienza al principio di Pauli e al principio della minima energia, è tale che l'energia del più alto livello occupato (energia di Fermi E_F) è infinitamente vicina a un gran numero di livelli vuoti. La superficie di Fermi è già stata descritta al § 5.1 per i casi semplici in relazione all'energia coesiva.

Qui vogliamo descrivere più in generale come essa si calcoli dalle bande $E(\vec{k})$ e come il calore specifico dei metalli sia da essa dipendente.

8.5.1 Definizioni

Gli elettroni delle orbite atomiche completamente occupate riempiono totalmente le bande di energia corrispondenti; ma gli elettroni di valenza occupano i livelli fino a un valore massimo dell'energia E_F, che nel caso dei metalli cade all'interno di una banda. La superficie di energia costante nello spazio k:

$$E(\vec{k}) = E_F \tag{8.53}$$

è la superficie di Fermi del metallo. Essa è una sfera nel caso di elettroni che possono essere considerati liberi, in quanto in tal caso l'energia dipende solo dal modulo di $\vec{k}$; ha forme più complicate quando il numero di elettroni per cella elementare è tale che vengono interessate le regioni dello spazio $\vec{k}$ vicine ai confini di zona dove la banda di valenza presenta sensibili deviazioni dal comportamento degli elettroni liberi. In tal caso può succedere che vengano occupati livelli con valore di $\vec{k}$ più grande prima di altri livelli a $\vec{k}$ inferiore che rimangono vuoti, come indicato per esempio nella fig. 8.12.

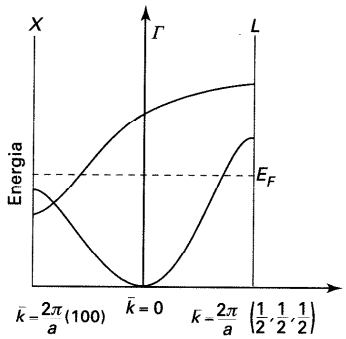


Figura 8.12
Schema dei livelli di energia in funzione di k in due diverse direzioni della zona di Brillouin per un reticolo cubico a facce centrate. Il livello di Fermi è indicato con una linea tratteggiata.

Allora la superficie di Fermi è diversa da una sfera, e in particolare presenta delle rientranze nello spazio vuoto di $\vec{k}$, delle specie di "tasche" che si possono pensare occupate da "buche" di elettroni. Considereremo però per la nostra trattazione dei fenomeni fisici il caso dei metalli semplici (tipicamente i metalli alcalini), nei quali il livello di Fermi cade lontano dai bordi di zona e quindi si può usare l'approssimazione degli elettroni liberi con una massa effettiva. L'estensione al caso di superfici di Fermi più complesse sarà soltanto accennata.

La determinazione del livello di Fermi E_F si ottiene sulla base del principio di esclusione, contando gli stati occupati degli elettroni ed eguagliandoli al numero di elettroni presenti. Questo si può fare considerando il volume nello spazio $\vec{k}$ e moltiplicandolo per la densità di livelli, come mostrato per gli stati vibrazionali. Si può esprimere il numero di elettroni come un integrale sul volume racchiuso dalla superficie di Fermi,

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{\text{Volume di Fermi}} d\vec{k}, \tag{8.54}$$

dove il fattore 2 è dovuto allo spin e V è il volume del cristallo. È utile introdurre la densità di stati già discussa al § 8.1 per gli stati vibrazionali, e definita come numero di livelli la cui energia è compresa tra E e $E+dE$. Ricordiamo dall'analisi già sviluppata al § 8.2 per il conteggio degli stati vibrazionali che tale densità può essere scritta come segue:

$$dN = VD(E)dE = V\frac{2}{(2\pi)^3}\int_{S_0} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_k E|}\, dE, \tag{8.55}$$

dove dS è l'elemento di area a energia costante nello spazio $\vec{k}$.

Il livello di Fermi si ottiene direttamente dalla densità di elettroni n,

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^{E_F} D(E)dE, \tag{8.56}$$

dove si è fissato come zero di energia il valore a $\vec{k} = 0$. L'energia media degli elettroni per unità di volume è calcolata dall'espressione:

$$\overline{E} = \int_0^{E_F} ED(E)dE. \tag{8.57}$$

8.5.2 Metalli semplici

Nel caso di metalli semplici si può sviluppare l'energia della banda di valenza intorno al minimo a $k = 0$ e scrivere

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^\star} + U_p(0), \tag{8.58}$$

dove $m^\star$ è una massa efficace introdotta per meglio rappresentare la banda di energia e $U_p(0)$ rappresenta il valore dell'energia al minimo della banda ossia il potenziale medio del cristallo (vedi cap. 4). Si usa spesso riferire l'energia a $U_p(0)$ quando si considerino effetti legati a una sola banda, ma occorre ricordare che il termine $U_p(0)$ è essenziale quando occorra considerare l'energia vera degli elettroni, e tener conto delle proprietà di coesione dei metalli.

La densità di stati è

$$D(E) = \frac{2}{(2\pi)^3}\frac{4\pi k^2}{\nabla_k E} = \frac{8\pi k}{(2\pi)^3 \dfrac{\hbar^2}{m^\star}} = \frac{(2m^\star)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{E} = C\sqrt{E}, \tag{8.59a}$$

con

$$C = \frac{(2m^\star)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}. \tag{8.59b}$$

Sostituendo la (8.59a) nella (8.56) si ottiene:

$$n = C\int_0^{E_F} \sqrt{E}dE = \frac{2}{3}CE_F^{3/2}, \tag{8.60}$$

da cui:

$$E_F = \frac{(3\pi^2\hbar^3 n)^{2/3}}{2m^\star}. \tag{8.61}$$

È interessante osservare che la posizione del livello di Fermi dipende solo dalla densità di particelle e dalla loro massa efficace $m^\star$.

L'energia media per l'elettrone, $\overline{E}_e$ che qui è la sola energia cinetica perché si è scelto convenzionalmente il potenziale nullo, si ottiene come media dell'energia sulla densità di elettroni (vedi cap. 4).

Dalle (8.57) e (8.59a) si ottiene:

$$\overline{E}_e = \frac{1}{n}\int_0^{E_F} CE\sqrt{E}dE = \frac{C}{n}\frac{2}{5}E_F^{5/2}, \tag{8.62}$$

che, per la (8.60) si può anche scrivere:

$$\overline{E}_e = \frac{3}{5}E_F. \tag{8.63}$$

Questi risultati consentono di evidenziare l'enorme differenza nel comportamento medio degli elettroni rispetto al caso classico per cui per esempio l'energia cinetica media per elettrone sarebbe stata nulla allo zero assoluto. L'esistenza della superficie di Fermi influisce in modo determinante sull'energia di estrazione degli elettroni nei metalli ottenuta con l'effetto fotoelettrico. Se $U_p(0)$ è il potenziale medio per gli elettroni di valenza nel metallo, secondo la teoria classica esso sarebbe anche il lavoro di estrazione, mentre a causa della distribuzione elettronica il lavoro di estrazione è l'energia degli elettroni alla superficie di Fermi

$$\hbar\omega_0 = W = [-U_p(0) - E_F], \tag{8.64}$$

dove E_F è stato misurato a partire dal minimo della banda di valenza ed è perciò essenzialmente positivo mentre $U_p(0)$, essendo un potenziale attrattivo medio, è essenzialmente negativo. Il modello sopra descritto può essere illustrato visualmente nella fig. 8.13, dove si indica schematicamente la banda di energia libera del metallo, la posizione del livello di Fermi, la posizione del livello di vuoto e il lavoro di estrazione W.

Il valore del livello di Fermi può essere calcolato, a partire dalla densità del metallo, utilizzando l'espressione (8.61) con $m^\star$ costante. Si ottiene in tal modo dalla (8.64) il valore della massa efficace $m^\star$ dalla fotoemissione, quando sia noto il potenziale medio $U_p(0)$. Nei metalli semplici essa è di poco inferiore alla

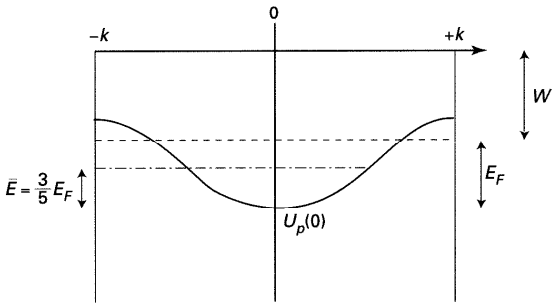


Figura 8.13
Rappresentazione schematica di livelli energetici in un cristallo unidimensionale. $U_P(0)$ è il potenziale medio del cristallo, E_F e $\overline{E}$ sono rispettivamente l'energia del livello di Fermi e l'energia media, mentre W è il lavoro di estrazione degli elettroni dal metallo.

Tabella 8.2
Livello di Fermi E_F, potenziale cristallino $U_P(0)$, masse efficaci m^*/m_e e lavoro di estrazione W degli elettroni nei metalli alcalini.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$E_F - E_{\Gamma_1}$ (eV)	3.53	3.26	2.23	2.09	1.81
$U_P(0) = E_{\Gamma_1}$ (eV)	-9.24	-8.12	-6.50	-6.23	-5.69
m^*/m_e	1.32	1.00	1.02	0.99	1.06
W_T (eV)	5.71	4.86	4.27	4.14	3.88
W_S (eV)	2.9	2.75	2.30	2.16	2.14

I valori di E_F, $U_P(0)$ e di m^*/m_e, ricavati nell'approssimazione sferica mediante le eq. (8.58) e (8.61) sono riportati da F.S. Ham, Phys. Rev. **128**, 82 (1962) e Phys. Rev. **128**, 2524 (1962) che ha calcolato le energie delle bande $E(\vec{k})$ in tutta la zona di Brillouin.
Il lavoro di estrazione sperimentale W_S (cf. CRC Handbook of Chemistry and Physics 73ª ed. 1992) è paragonato a quello teorico W_T ricavato dalla eq. (8.64). Il principale motivo del disaccordo deriva dalla sovrastima del potenziale medio, e da effetti di correlazione non considerati nel modello a elettroni indipendenti.

massa dell'elettrone libero m. Nella tabella 8.2 riportiamo i valori calcolati di $m^\star$, di E_F e di $U_p(0)$, e i valori sperimentali e teorici di W per alcuni metalli semplici. Si vede tra l'altro che le energie di Fermi degli elettroni di conduzione dei metalli sono dell'ordine di alcuni eV, e quindi gli effetti quantistici nei metalli sono essenziali anche a temperature più elevate della temperatura ambiente perché $kT \ll E_F$, mentre nelle proprietà vibrazionali si è visto che gli effetti quantistici erano importanti solo a bassissime temperature, dove i modi vibrazionali hanno energie confrontabili con kT.

8.5.3 Effetto della temperatura

L'effetto della temperatura sulla superficie di Fermi e sull'occupazione dei livelli può essere studiato considerando la funzione di distribuzione statistica di Fermi-Dirac:

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} + 1}, \tag{8.65}$$

che ci dà la probabilità di occupazione dei livelli elettronici a tutte le temperature. Se il valore della temperatura tende a zero tale probabilità è 1 quando $E < E_F$ ed è 0 quando $E > E_F$ in accordo con il principio di esclusione. Quando la temperatura aumenta si ha una certa probabilità che stati esterni alla superficie di Fermi siano occupati e stati interni siano vuoti, e inoltre anche il valore del livello di Fermi è spostato.

L'equazione per determinare il livello di Fermi in funzione della temperatura

finita è la seguente:

$$n = \int_0^\infty f_0(E) D(E) dE, \tag{8.66}$$

dove n è il numero di elettroni per unità di volume. Nel caso di elettroni quasi liberi, usando la (8.59a) per la densità di stati, si ottiene:

$$n = C \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} dE, \tag{8.67}$$

dove l'energia è misurata a partire dal minimo della banda e $C = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3}$. Il calcolo di integrali del tipo (8.67) può essere effettuato mediante sviluppi in serie che sono rapidamente convergenti quando $kT \ll E_F$. L'andamento della funzione $f_0(E)$ per diverse temperature è rappresentato nella fig. 8.14.

Il valore del livello di Fermi dipende dalla temperatura in un modo che può essere calcolato con buona approssimazione nel caso delle basse temperature $kT \ll E_F$. L'integrale (8.67) può essere calcolato per parti, e diventa:

$$n = -C \frac{2}{3} \int_0^\infty E^{3/2} \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \right) dE, \tag{8.68}$$

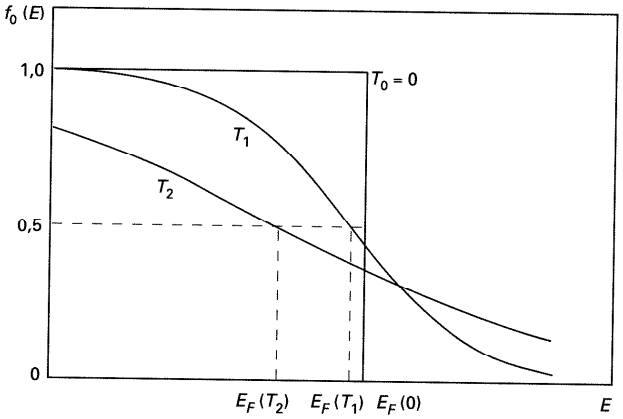


Figura 8.14
Funzione di distribuzione di Fermi-Dirac a diverse temperature ($T_2 > T_1 > 0$).

che, introducendo la variabile:

$$\varepsilon = \frac{E - E_F}{kT} \tag{8.69}$$

si può scrivere:

$$n = -\frac{2}{3} C \int_{-\frac{E_F}{kT}}^\infty (kT\varepsilon + E_F)^{3/2} \frac{d}{d\varepsilon} \left(\frac{1}{e^\varepsilon + 1} \right) d\varepsilon. \tag{8.70}$$

Nel limite considerato, $kT \ll E_F$, si può rimpiazzare con $-\infty$ l'estremo inferiore dell'integrale considerato e si può risolvere l'integrale sviluppando in serie il coefficiente binomiale. Limitandosi al termine in ε^2, si ottiene:

$$n \simeq -\frac{2}{3} C \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ E_F^{3/2} + \varepsilon kT \frac{3}{2} E_F^{1/2} + \frac{3}{8} \varepsilon^2 (kT)^2 E_F^{-1/2} + \cdots \right\} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \tag{8.71}$$

dove

$$f_0(\varepsilon) = \frac{1}{e^\varepsilon + 1}. \tag{8.72}$$

Il secondo termine dell'integrale dà contributo nullo perché $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$ è funzione pari e tale termine è quindi una funzione dispari della variabile di integrazione ε. Il primo termine si calcola subito tenendo conto del fatto che il limite

$$[f_0(\varepsilon)]_{-\infty}^{+\infty} = -1. \tag{8.73}$$

Il terzo termine è anche facilmente calcolabile tenendo conto del seguente integrale:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon^2 e^\varepsilon}{(e^\varepsilon + 1)^2} d\varepsilon = 2 \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^2 e^{-\varepsilon}}{(e^{-\varepsilon} + 1)^2} d\varepsilon = \frac{\pi^2}{3}, \tag{8.74}$$

che è stato calcolato sviluppando l'integrando in potenze di $e^{-\varepsilon}$ e sommando la serie che ne risulta. Si ottiene allora

$$n \simeq \frac{2}{3} C E_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} C \frac{(kT)^2}{E_F^{1/2}}, \tag{8.75}$$

che si riduce ovviamente alla (8.60) allo zero assoluto.

Si può determinare la dipendenza dalla temperatura del livello di Fermi ricordando che vale sempre la relazione (8.60) per $E_F(0)$ e risolvendo approssimativamente l'equazione precedente per iterazione. Sostituendo nell'ultimo termine il valore del livello di Fermi allo zero assoluto $E_F(0)$ e risolvendo per $E_F(T)$ si ottiene:

$$E_F(T) \simeq E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]^{2/3} \simeq E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right], \tag{8.76}$$

che dà lo spostamento del livello di Fermi con la temperatura per $kT \ll E_F$.

Il procedimento precedentemente descritto è immediatamente estendibile al caso più generale in cui non valga l'approssimazione degli elettroni liberi, ma occorra calcolare direttamente la densità di stati $D(E)$. Risolvendo l'integrale (8.66) per parti, trasformando nella variable ε, sviluppando in serie la primitiva di $D(\varepsilon)$, integrando su ε e utilizzando la (8.76) si ottiene, limitando lo sviluppo a termini quadratici in T,

$$n = [\text{Primit } D(E)]_{E=E_F} + \frac{\pi^2}{6}\left[\frac{\partial D(E)}{\partial E}\right]_{E=E_F}, \tag{8.77}$$

dove la densità di stati alla superficie di Fermi può essere scritta come un integrale sulla superficie $E(k) = E_F$ della densità superficiale

$$[D(E)]_{E=E_F} = \frac{2}{(2\pi)^3}\int_{S_F}\frac{dS}{|\vec{\nabla}_k E|_{E=E_F}} = \int_{S_F}\rho dS, \tag{8.78a}$$

dove

$$\rho = \frac{2}{(2\pi)^3}\frac{1}{|\vec{\nabla}_k E(k)|} \tag{8.78b}$$

è la densità di stati superficiali (numero di stati per unità di superficie).

Le equazioni precedenti mostrano come il livello di Fermi si sposti verso le basse energie all'aumentare della temperatura. Questo spostamento è stato indicato nella fig. 8.14, dove è pure indicata la forma della funzione di Fermi-Dirac per diverse temperature. Nei casi di metalli semplici (Li, Na) si può usare l'espressione (8.76); nei casi più complicati (Cu, Zn, metalli nobili) occorre tener conto della forma della superficie di Fermi e della densità di stati in tutti i punti della superficie secondo la (8.78).

8.6 Energia termica e calore specifico degli elettroni nei metalli

Calcoliamo ora il contributo elettronico all'energia termica dei metalli. I risultati ottenuti varranno naturalmente anche per gli elettroni dei semiconduttori che si trovano nella banda normalmente vuota e quindi si comportano come elettroni liberi, o per le buche di elettroni nella banda di valenza normalmente occupata.

L'energia media degli elettroni nei metalli è ottenuta dalla densità di stati e dalla funzione di distribuzione:

$$\overline{E} = \int_0^\infty E f_0(E) D(E) dE, \tag{8.79}$$

dove si è convenuto di scegliere come zero di energia il minimo della banda di conduzione.

Con il modello a elettroni liberi e la funzione $D(E)$ discussa nel paragrafo precedente si ottiene per l'energia media per unità di volume:

$$\overline{E} = \int_0^\infty CE\sqrt{E}\,\frac{dE}{e^{\frac{E-E_F}{kT}}+1}, \tag{8.80}$$

ove per la (8.59b):

$$C = (2m^*)^{3/2}(2\pi^2\hbar^3)^{-1}.$$

Integrando per parti, come nel caso precedente, e conservando il contributo non nullo, si ottiene:

$$\overline{E} = C\int_0^\infty \frac{2}{5}E^{5/2}\left(-\frac{df_0}{dE}\right)dE. \tag{8.81}$$

Questa espressione può essere calcolata per le basse temperature ricorrendo di nuovo alla trasformazione:

$$\varepsilon = \frac{E-E_F}{kT},$$

seguendo lo stesso procedimento utilizzato al paragrafo precedente, e sviluppando il fattore $E^{5/2}$ fino al secondo ordine in kT. Anche in questo caso il termine lineare dello sviluppo dà contributo nullo. Integrando gli altri termini e usando la (8.74) si ottiene:

$$\overline{E} = C\left[\frac{2}{5}E_F^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}(kT)^2E_F^{1/2}\right]. \tag{8.82}$$

Sostituendo ad E_F la sua espressione (8.76) in funzione della temperatura e al coefficiente C la sua espressione $C = \frac{3}{2}[E_F^{-3/2}(0)n]$ ottenuta dalla (8.60), si può esprimere l'energia termica media per unità di volume in funzione dell'energia di Fermi allo zero assoluto $E_F(0)$:

$$\overline{E} = \frac{3}{5}nE_F(0)\left[1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{E_F(0)}\right)^2\right] \simeq n\overline{E}_e(0)\left[1+\frac{5}{12}\pi^2\left(\frac{kT}{E_F(0)}\right)^2\right], \tag{8.83}$$

dove $\overline{E}_e(0)$ è l'energia media per elettrone allo zero assoluto, che vale $\frac{3}{5}$ di $E_F(0)$ (vedi 8.63) e n è il numero di elettroni per unità di volume.

Il calore specifico è pertanto:

$$C_v = \frac{d\overline{E}}{dT} = nk\frac{\pi^2}{2}\left[\frac{kT}{E_F(0)}\right] = n\gamma T, \tag{8.84a}$$

con

$$\gamma = \frac{\pi^2 k^2}{2E_F(0)} = \frac{\pi^2 k^2 2m^\star}{2(3\pi^2\hbar^3 n)^{2/3}}\,. \tag{8.84b}$$

Il calore specifico elettronico dipende quindi linearmente dalla temperatura ed è molto inferiore al valore classico.

Il risultato può essere fisicamente interpretato sulla base del fatto che solo gli elettroni in un intervallo kT intorno al livello di Fermi sono liberi nel senso classico e gli altri sono congelati dal principio di Pauli. Se tale frazione di elettroni è $kT/E_F(0)$, si ottiene un risultato non molto diverso dalla (8.84a) attribuendo solo ad essi il calore specifico classico $\frac{3}{2}k$.

Si può osservare che il termine lineare per il calore specifico si ottiene anche per una densità di stati diversa da quella che abbiamo usato per il caso degli elettroni liberi, e associata a superfici di Fermi non sferiche. Seguendo il procedimento precedente con una generica $D(E)$ si ottiene infatti, partendo dalla (8.79), l'espressione del calore specifico in funzione della densità di stati alla superficie di Fermi $D(E_F)$,

$$C_v = k\frac{\pi^2}{3}(kT)D(E_F). \tag{8.85}$$

Si può osservare che la (8.84a) è il caso particolare di questa espressione per gli elettroni liberi, per i quali vale la relazione (8.59a)

$$D(E_F) = C\sqrt{E_F(0)} = \frac{3}{2}nE_F^{-1}(0), \tag{8.86}$$

con $E_F(0)$ dato dalla (8.61). La quantità da cui dipende il contributo al calore specifico è quindi la densità di stati alla superficie di Fermi, che per gli elettroni liberi dipende solo dalla densità e dalla massa effettiva, mentre in generale dipende dalle bande di energia in modo più complicato poiché le masse effettive possono essere diverse in punti diversi della superficie di Fermi, come indicato nella (8.78).

La precedente derivazione è valida naturalmente solo quando $kT \ll E_F$, ma questa condizione è sempre verificata in pratica per i metalli, dato che il valore di E_F nei metalli è di qualche eV (vedi tabella 8.2). Si potrebbe mostrare che nel limite di alte temperature la distribuzione di Fermi-Dirac si riduce alla distribuzione classica e il calore specifico per elettrone diventa $\frac{3}{2}k$. Tale valore è in pratica raggiunto a $kT \simeq 2E_F(0)$ che è però generalmente superiore alla temperatura di fusione del metallo.

La precedente analisi risolve il problema dei calori specifici dei metalli e delle anomalie rispetto alle previsioni della teoria classica. Alle alte temperature

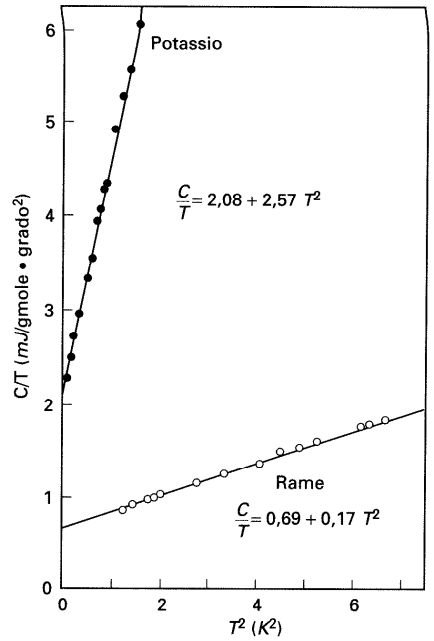


Figura 8.15
Calori specifici di due metalli tipici, il potassio ed il rame, in funzione della temperatura vicino allo zero assoluto. La rappresentazione di C_v/T in funzione di T^2 consente di ottenere il coefficiente B dalla pendenza della retta, e il coefficiente γ dall'intercetta con l'asse delle ordinate. (I dati sperimentali sono riportati da W.H. Lien e N.E. Philips, Phys. Rev. **133** A 1370 (1964) e W.S. Corax, M.P. Garfunkel, C.B. Satterthwaite e A. Wexler, Phys. Rev. **98** 1699 (1955)).

il calore specifico è sostanzialmente solo il calore specifico vibrazionale. Infatti quando già la teoria vibrazionale classica è valida e dà un contributo di $3k$ per atomo, per gli elettroni siamo ancora nella regione in cui $kT \ll E_F(0)$, e il loro contributo al calore specifico è trascurabile. Soltanto a bassissime temperature, quando il contributo quantistico di Debye è molto piccolo, il contributo elettronico è rivelabile. Per i metalli a basse temperature l'espressione del calore specifico avrà pertanto la forma

$$C_v = AT + BT^3, \tag{8.87}$$

e la misura dei coefficienti A e B consente di verificare la teoria dei contributi vibrazionali ed elettronici ai calori specifici nei metalli.

Tabella 8.3
Calori specifici elettronici nei metalli: Il coefficiente γ (sperim.) ottenuto dalla (8.87) è paragonato al γ (teorico) calcolato mediante la (8.84b). Da G. Busch e H. Schade, *Lectures on Solid State Physics* (Pergamon, Oxford 1976) p. 173.

Metallo	γ (sperim.) $\frac{m \text{ joule}}{\text{mole} \cdot \text{grado}^2}$	$\frac{\gamma \text{ sperim.}}{\gamma \text{ teorico}}$
Li	1,7	2,3
Na	1,7	1,5
K	2,08	1,1
Cu	0,69	1,37
Ag	0,66	1,02
Au	0,73	1,16
Be	0,22	0,5
Mg	1,35	1,33
Ca	2,73	1,82
Sr	3,64	2,01
Ba	2,7	1,4
Zn	0,65	0,86
Cd	0,71	0,73
Al	1,35	1,6
In	1,69	1,4
Ti	1,47	1,2
Fe	4,98	10,0
Co	4,73	10,3
Ni	7,02	15,3

Riportiamo nella figura 8.15 per esempio l'andamento di C_v/T in funzione di T^2 per il Cu ed il K da cui si determinano i valori di $A = n\gamma$ e B nei due casi. Si può osservare che nel caso del rame il valore sperimentale di γ è maggiore di quello che si otterrebbe dalla (8.84b) con la massa dell'elettrone libero, e ciò è dovuto alla complessità della superficie di Fermi, che ha una densità di stati $D(E_F)$ maggiore di quella che si avrebbe per gli elettroni liberi, e masse effettive diverse in diversi punti della superficie di Fermi.

A titolo informativo riportiamo nella tabella 8.3 i valori sperimentali del coefficiente γ per un grande numero di metalli, e il rapporto con il valore calcolato dalla formula (8.84b), usando la massa dell'elettrone libero e la densità ottenuta dalle distanze interatomiche. Si può osservare in particolare che i metalli di transizione Fe, Co, Ni, hanno un calore specifico elettronico particolarmente elevato rispetto a quello ottenibile con la teoria degli elettroni liberi.

8.7 Calori specifici dei semiconduttori

Esistono materiali, che verranno descritti in seguito, nei quali la separazione di energia E_g tra le bande occupate e le bande vuote è sufficientemente piccola da consentire ad elevate temperature che un numero di elettroni sia nella banda vuota e un numero di "buche" nella banda normalmente occupata. In questo caso tali particelle si comportano come particelle libere e contribuiscono al termine lineare il calore specifico. Tale contributo è tuttavia trascurabile rispetto a quello cubico di Debye.

A basse temperature il numero di elettroni e "buche" liberi è trascurabile, e a maggior ragione prevale il contributo vibrazionale di Debye, a meno che siano presenti impurezze con numero di elettroni di valenza diverso da quello degli atomi del cristallo (per es. B o P in silicio e germanio). In tal caso è possibile un contributo lineare elettronico a basse temperature, che aumenta con la concentrazione di impurezze. I dati sperimentali del calore specifico a basse temperature su silicio puro e silicio drogato mostrano questa differenza di comportamento, riportata nella fig. 8.16. Per maggior evidenza riportiamo nella fig. 8.17 il comportamento di C_p nel silicio con elevate concentrazioni di impurezze di P, misurato a bassissime temperature. Si può evidenziare la parte lineare predominante alle bassissime temperature, e la parte cubica che prevale sopra i 300 mK.

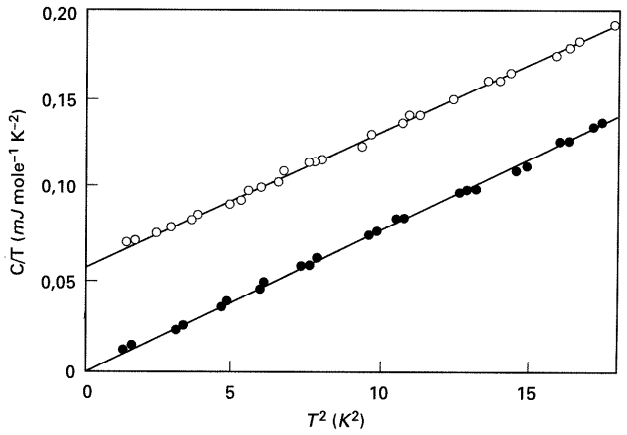


Figura 8.16
Confronto del calore specifico del silicio puro (pallini neri) e del silicio drogato (pallini bianchi). (Da P.H. Keesom e G. Seidel, Phys. Rev. **113**, 33 (1959)).

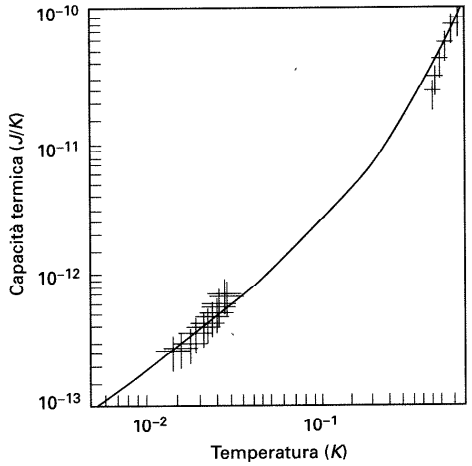


Figura 8.17
Capacità termica misurata di un bolometro per basse temperature di silicio con impurezze di fosforo. (Da A. Alessandrello, D.V. Camin, E. Fiorini, A. Giuliani, M. Buraschi e G. Pignatel, Europh. Lett. **7**, 69 (1988)).

8.8 Fermioni pesanti

Oltre ai semiconduttori, che come abbiamo visto presentano un comportamento metallico anomalo legato alle impurezze, esistono particolari metalli che hanno bande di energia praticamente piatte solo parzialmente occupate dagli elettroni e che presentano un comportamento anomalo del calore specifico. Tale è il caso di tutti quei cristalli che contengono elementi di terre rare, in particolare Ce, Yb, U o Np (tipici sono $CeAl_3$, $CeCu_2Si_2$, CeB_6, $YbCu_2Si_2$, UPt_3, $PUCd_{11}$, $NpBe_{13}$). In tali situazioni si hanno sempre bande $4f$ o $5f$ parzialmente occupate e, come risulta da una rapida applicazione del metodo a legame stretto, descritto al cap. 4, ci si aspetta che tali bande siano praticamente indipendenti da $\vec{k}$, perché gli elettroni f sono molto vicini al nucleo e poco interagiscono con gli elettroni degli altri atomi. In tal caso ci si aspetta che tali elettroni non conducano la corrente e non contribuiscano al calore specifico, perché localizzati sui loro atomi e non soggetti a cambiamenti di energia al variare della temperatura.

Quello che si verifica in realtà è che, al di sotto di una temperatura caratteristica T^*, gli elettroni f dei cristalli sopra descritti si comportano come un liquido di Fermi, analogamente ai metalli, però con valori enormi delle masse efficaci m^*. Poiché la massa efficace compare come fattore moltiplicativo nell'espressione (8.84b) che definisce il fattore del coefficiente lineare γ del

calore specifico, si osservano valori enormemente elevati del calore specifico al di sotto della temperatura T^*. Anziché valori di $A = \gamma n$ dell'ordine di 1 mJ $mol^{-1}K^{-2}$, si osservano valori dell'ordine di 1 J $mol^{-1}K^{-2}$, cioè mille volte maggiori. A titolo di esempio mostriamo nella fig. 8.18 il comportamento del calore specifico molare del $CeCu_2Si_2$.

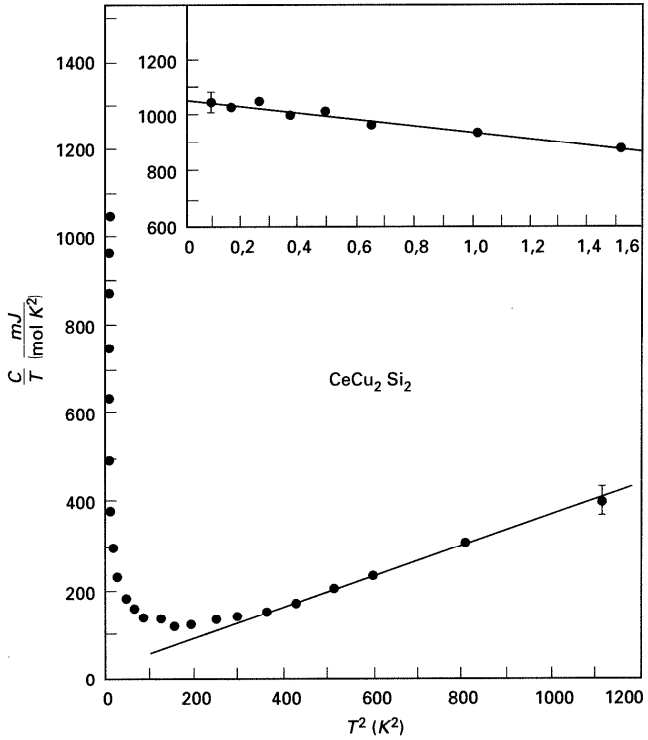


Figura 8.18
Calore specifico del monocristallo $CeCu_2Si_2$, rappresentato come $\frac{C}{T}$ in funzione di T^2. L'andamento ordinario di Debye è visibile sopra circa 15 K (con $\theta_D \approx 310$ K). A temperature inferiori si osserva l'aumento anomalo del calore specifico, il cui comportamento alle bassissime temperature è indicato nell'inserto. L'intercetta con le ordinate dà un valore di $\gamma \simeq 1050$ mJ/mole K^2. (Da G.R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755, (1984)).

Si può osservare l'andamento proporzionale a T^3, e a basse temperature si evidenzia il contributo proporzionale a T, che però al di sotto dei 10K ha un enorme incremento, con un valore di A allo zero assoluto di $\sim \frac{1050 \text{ mJ}}{\text{mol K}^2}$. Tale valore varia nei sistemi di fermioni pesanti tra $A \approx 20$ di CeSb, $A \approx 80$ di $CeCu_2$, fino a $A = 3700$ in $CePt_2Sn_2$.

Un modo di interpretare questi risultati è di osservare che gli elettroni f si collocano nel cristallo proprio all'energia di Fermi, il che produce una grande densità di stati alla superficie di Fermi, il che potrebbe giustificare il grande aumento del calore specifico, in virtù della (8.85). Questo sembra in contraddizione con il fatto che occorre fornire un'energia considerevole ($\sim$ 2 eV nel caso del Ce) per strappare gli elettroni $4f$ dallo stato legato ad uno stato elettronico vuoto ad energia appena superiore all'energia di Fermi. La contraddizione si può attribuire ad effetti di correlazione che modificano il modello a elettroni indipendenti che abbiamo sempre adottato.

Tutte le anomalie nel comportamento degli elettroni f alle basse temperature sono in effetti dovute al debole accoppiamento di tali elettroni con gli elettroni degli atomi vicini per la scarsa sovrapposizione delle corrispondenti funzioni d'onda. In tal caso la forte repulsione coulombiana tra gli elettroni f è importante anche se essi sono delocalizzati e contribuiscono a una grande anisotropia di massa effettiva alla superficie di Fermi.

Il problema di calcolare da principi primi le superfici di Fermi e le anisotropie nelle masse effettive non è ancora totalmente risolto nel caso dei fermioni pesanti. In questo caso sono importanti anche le interazioni tra fononi ed elettroni, che vengono anch'esse ingigantite a causa delle correlazioni elettroniche, normalmente trascurabili nei metalli semplici. I fatti sperimentali descritti indicano comunque che ad alta temperatura ($T > T^*$) gli elettroni di conduzione sono diffusi in modo incoerente dagli elettroni f, che si comportano come stati localizzati, mentre a basse temperature ($T < T^*$) gli elettroni f formano stati di Bloch delocalizzati, che si ibridizzano con gli elettroni di conduzione e contribuiscono a dare una grande densità di stati al livello di Fermi.

8.9 Calori specifici alle transizioni di fase

In tutto lo studio precendente abbiamo sempre supposto che il sistema cristallino non subisca cambiamenti durante la variazione di temperatura che consente di definire il calore specifico. In realtà esistono valori della temperatura a cui avviene una trasformazione di fase, e il contenuto energetico del sistema cambia e si modifica con la temperatura in modo diverso da un lato all'altro di una temperatura critica T_c.

Ogni specifica trasformazione di fase ha quindi la sua caratteristica discontinuità del calore specifico, perché le due fasi presentano stati di eccitazione diversi. A titolo di esempio, senza entrare nei dettagli tecnici delle trasformazioni di fase, riportiamo nella fig. 8.19 il calore specifico del nickel, con il suo contributo magnetico vicino alla temperatura di transizione ferromagnetica di circa 600 K, il

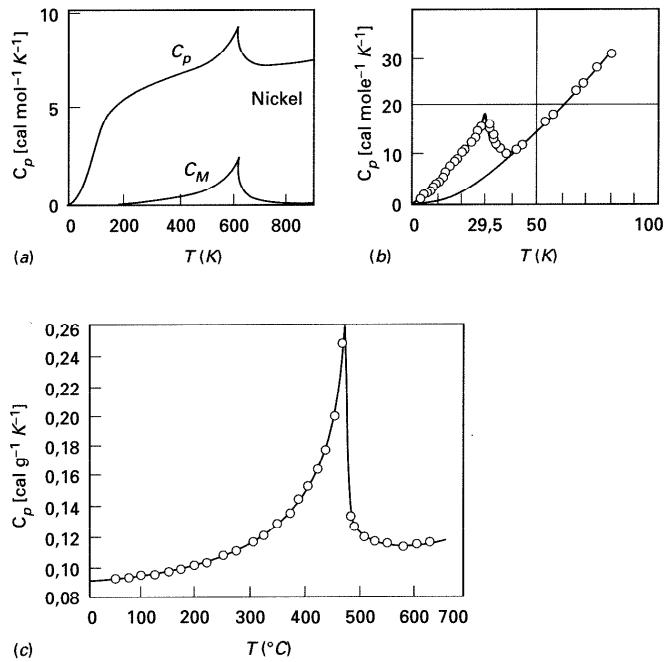


Figura 8.19
Esempi di discontinuità nei calori specifici, dovute a transizioni di fase. (*a*) Calore specifico del nickel misurato in funzione della temperatura. La curva inferiore fornisce il contributo magnetico vicino alla temperatura di transizione. (Da J.A. Hoffmann, A. Paskin, K.J. Tauer e R.J. Weiss, J. Phys. Chem. Solids **1**, 45 (1956)). (*b*) Calore specifico del carbonato di manganese $MnCO_3$, con evidenza del picco alla transizione antiferromagnetica (e andamento a 0 del tipo T^3 perché la legge di dispersione delle eccitazioni antiferromagnetiche dipende linearmente da k). (Da A.S. Boravik-Romanov e I.N. Kalinina, Soviet. Phys. JEPT **14**, 1205 (1962)). (*c*) Calore specifico di CuZn, con evidenza della transizione dalla fase. (Da H. Moser, Phys. Z. **37**, 737 (1936)).

calore specifico del carbonato di manganese $MnCO_3$, con il picco alla temperatura di transizione antiferromagnetica (29.5 K), e il calore specifico del composto CuZn, con il picco a 460°C dalla struttura ordinata alla struttura disordinata.

8.10 Esercizi proposti

(8.1) ESERCIZIO *Dimostrare che, se lo spettro di eccitazione ha andamento quadratico in funzione di k (caso dei materiali ferromagnetici), la dipendenza dalla temperatura del calore specifico è del tipo* $T^{3/2}$.

(8.2) ESERCIZIO *Giustificare il motivo per cui* Fe, Co *e* Ni *hanno un calore specifico molto maggiore di quanto preveda la teoria degli elettroni liberi (vedere Tab. 8.3). Si considerino le bande corrispondenti agli elettroni d degli atomi.*

(8.3) ESERCIZIO *Argomentare la ragione per cui, nel caso dei superconduttori, a temperature inferiori alla temperatura di transizione la forma del calore specifico è di tipo esponenziale* $C_V \propto \exp(-\Delta/kT)$.

8.11 Bibliografia utile

F. Seitz, *Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill, New York, 1940).

E.P. Wigner e F. Seitz, *Qualitative Analysis of the Cohesion in Metals*, in Solid State Physics, vol. 1, p. 97 (Academic Press, New York, 1955).

M. Zemansky, *Calore e Termodinamica* (Zanichelli, Bologna, 1987).

K. Huang, *Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1987).

A. Hermann, *La Teoria Quantistica del Calore Specifico* (con scritti di Einstein, Debye, Born, Karman) (Newton Compton, Roma, 1974).

E.S. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures* (Heywood, Londra, 1966).

J. De Launay, in *Solid State Physics*, a cura di F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, New York, 1956) vol. **2**, p. 220.

P.H. Keesom e N. Pearlman, in *Encyclopedia of Physics*, a cura di S. Flugge, (Springer, Berlin, 1956) vol. **14**, p. 28.

G. Leibfried e W. Ludwig, in *Solid State Physics*, a cura di F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, New York, 1961) vol. **12**, p. 275.

P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids* (Springer Verlag, Berlin, 1993).

F. Bassani e G. Grosso, *Calore Specifico (gas, liquidi e solidi)* in Enciclopedia delle Scienze Fisiche (Istituto della Enciclopedia Italiana, Roma, 1992) vol. I, p. 432.

Capitolo 9

Proprietà dinamiche di elettroni e buche

Nel presente capitolo e nel successivo vogliamo costruire una dinamica degli elettroni nei cristalli, quando essi sono soggetti a forze esterne quali possono essere forze elettriche e magnetiche, o gradienti di temperatura e di concentrazione.

In assenza di forze gli elettroni si disporranno sugli stati di energia più bassa a $T = 0$, ma a temperatura T, come abbiamo visto nel capitolo precedente, occuperanno gli stati secondo la distribuzione statistica di Fermi-Dirac, con probabilità

$$f_e = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}, \tag{9.1}$$

dove E è funzione di $\vec{k}$, e E_F è determinato dalla condizione:

$$\sum_{\vec{k}} f_e(E(\vec{k})) = N, \tag{9.2}$$

dove N è il numero di elettroni.

Abbiamo anche visto nel capitolo precedente che l'energia media degli elettroni in funzione della temperatura può essere calcolata dalla (9.1) con la (9.2), note le energie $E(\vec{k})$.

Quando forze esterne sono presenti, gli elettroni risponderanno con un moto che può essere determinato dalla conoscenza delle energie $E(\vec{k})$ e delle forze esterne $\vec{F}$. Anche la funzione di distribuzione $f(E, \vec{F})$ sarà diversa dalla (9.1).

9.1 Moto classico degli elettroni in campi esterni: velocità e massa effettiva

Come sempre in meccanica quantistica, le proprietà dinamiche delle particelle sono definite dal pacchetto d'onde nell'intorno di una frequenza ω e del corrispondente numero d'onde $\vec{k}$. La particella associata al pacchetto d'onde ha energia:

$$E = \hbar\omega \tag{9.3}$$

e velocità di gruppo:

$$\vec{v} = \vec{\nabla}_k \omega. \tag{9.4}$$

Dalla soluzione dell'equazione di Schrödinger noi conosciamo le energie che corrispondono alle funzioni d'onda di Bloch, e la loro dipendenza da $\vec{k}$. Possiamo perciò ottenere immediatamente per ogni stato la corrispondente velocità classica dell'elettrone

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\vec{k}). \tag{9.5}$$

Questa è la velocità dell'elettrone del cristallo in corrispondenza ad un particolare valore di $\vec{k}$ e ad un particolare stato di energia. Si può immediatamente osservare che, quando vale l'approssimazione quadratica per la dipendenza di E da $\vec{k}$, si ottiene

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m^\star}, \tag{9.6}$$

come nel caso degli elettroni liberi, ma con un opportuno valore di $m^\star$. In certi punti della zona di Brillouin, dove per i motivi di simmetria esposti nel capitolo 4 le bande hanno punti critici, si ottiene però $\vec{v} = 0$, anche se $\vec{k} \neq 0$. Questo significa che nei cristalli esistono valori dell'energia diversi da zero per i quali la velocità degli elettroni è nulla. Questi valori corrispondono a punti critici della zona di Brillouin.

La velocità di gruppo indica la velocità della particella nel suo moto classico, e perciò per essa deve valere la prima equazione di Hamilton:

$$\vec{v} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} \tag{9.7}$$

che coincide con la precedente definizione della velocità di gruppo (9.5), pur di identificare la parte cinetica della funzione Hamiltoniana con l'energia totale $E(\vec{k})$ e l'impulso classico $\vec{p}$ con $\hbar\vec{k}$. Possiamo perciò definire un impulso cristallino:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}. \tag{9.8}$$

Tale vettore si comporta come l'impulso nelle equazioni del moto, ed $E(\vec{k})$ si comporta come la parte cinetica dell'operatore hamiltoniano.

La seconda equazione di Hamilton, indicando per semplicità la derivata rispetto al tempo con un puntino,

$$\dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}}, \tag{9.9}$$

diventa nel cristallo, in presenza di un potenziale esterno $V(\vec{r})$,

$$\hbar \dot{\vec{k}} = \vec{F}, \tag{9.10}$$

poiché $H = E(\vec{k}) + V(\vec{r})$ ed $\vec{F} = -\frac{\partial V(\vec{r})}{\partial \vec{r}}$. Quando la forza esterna che agisce sugli elettroni è dovuta al campo elettrico $\vec{E}$ e al campo magnetico $\vec{B}$, essa ubbidisce all'equazione di Lorentz

$$\vec{F} = e\left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{B}\right). \tag{9.11}$$

L'equazione dinamica del moto (9.10) può anche essere vista come una generalizzazione dell'equazione di Newton:

$$m\dot{\vec{v}} = \vec{F}. \tag{9.12}$$

Usando infatti la definizione della velocità (9.5) si ottiene:

$$\dot{\vec{v}} = \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\right] = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k}\partial \vec{k}}\right)\hbar\frac{\partial \vec{k}}{\partial t}, \tag{9.13}$$

che, in virtù della (9.10), diventa:

$$\dot{\vec{v}} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k}\partial \vec{k}}\right)\cdot \vec{F}. \tag{9.14}$$

Questa equazione è l'estensione al cristallo dell'equazione di Newton, dove, invece della massa isotropa della particella, si ha il tensore di massa effettiva:

$$\left(\frac{1}{m}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k}_i \partial \vec{k}_j}\right), \tag{9.15}$$

che in generale ha nove componenti.

Nei casi in cui la dipendenza di E da $\vec{k}$ sia quadratica e isotropa, come nel caso dei metalli semplici, tale tensore è diagonale e isotropo, cioè:

$$\frac{1}{m_{xx}} = \frac{1}{m_{yy}} = \frac{1}{m_{zz}} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_x}, \tag{9.16}$$

e l'energia ha la forma già precedentemente utilizzata per i metalli semplici:

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^\star}. \tag{9.17}$$

Se la forma dell'energia è più complessa, anche il tensore di massa effettiva si complica. Se manca la simmetria cubica, e la dipendenza dell'energia da $\vec{k}$ è quadratica, si ottengono tre diverse masse effettive nelle direzioni dei tre assi principali, rispetto ai quali la forma quadratica diventa:

$$E(\vec{k}) = E_0 + \alpha_x k_x^2 + \alpha_y k_y^2 + \alpha_z k_z^2, \tag{9.18}$$

dove k_x, k_y e k_z sono riferiti al valore di $\vec{k}_0$ a cui corrisponde l'energia E_0. Più in generale, al tensore di massa effettiva si possono applicare le considerazioni di simmetria del tipo di quelle usate per le costanti elastiche, con il risultato di ridurre il numero di componenti indipendenti del tensore. Se si considera un punto generico della zona di Brillouin, la sola operazione di simmetria che è utile considerare sulla $E(\vec{k})$ è l'inversione del tempo, le altre portano a punti equivalenti della banda.

La massa effettiva definita dalla (9.15) può avere una o più componenti negative, nel qual caso è difficile attribuire ad esse un significato classico ben definito a meno di non permettere che la carica cambi segno e quindi cambi segno la forza (9.11). In tal caso si può dire che, dove la curvatura delle bande è negativa, gli elettroni si comportano come particelle di carica positiva. Questo è meglio chiarito mediante il concetto di "buca" che definiamo in seguito.

9.2 "Buche" di elettroni in bande quasi piene

Il comportamento dinamico di un insieme di elettroni che non occupano tutti gli stati di una banda può essere rappresentato studiando soltanto gli stati vuoti e trattando tali stati vuoti come se fossero occupati da particelle di carica positiva, e massa effettiva opposta a quella che avrebbe l'elettrone corrispondente. Tali particelle sono chiamate "buche" e in realtà non hanno un'esistenza propria, ma rappresentano in modo semplice e intuitivo il comportamento degli elettroni presenti nella banda.

Per rendersi ragione del fatto che il comportamento degli elettroni in una banda si può esprimere attraverso le "buche" possiamo considerare la densità di corrente dovuta agli elettroni:

$$\vec{j} = -e \sum_{k \text{ occupati}} \vec{v}(\vec{k}), \tag{9.19}$$

dove la somma è estesa agli stati occupati. Poiché la densità di corrente degli elettroni che occupano completamente una banda deve essere zero, come dimostreremo in modo rigoroso nel paragrafo seguente, si ottiene:

$$-e \left[\sum_{k \text{ occ}} \vec{v}(\vec{k}) + \sum_{k \text{ vuoti}} \vec{v}(\vec{k}) \right] = 0. \tag{9.20}$$

Questo suggerisce che si ha la stessa corrente considerando il moto degli elettroni degli stati occupati, o scrivendo per gli stati vuoti:

$$\vec{j} = +e \sum_{k \text{ vuoti}} \vec{v}(\vec{k}); \tag{9.21}$$

il che significa che i posti vuoti si comportano come elettroni positivi ai fini della corrente che possono trasportare. Tali ipotetiche particelle sono chiamate "buche".

La funzione di distribuzione delle buche è:

$$f_h = 1 - f_e = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{-\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} + 1}, \tag{9.22}$$

da cui si vede che le "buche" si comportano statisticamente come elettroni ai quali sia stato cambiato il segno dell'energia.

Si può anche mostrare, considerando il fatto che una banda interamente occupata ha spin totale zero e che lo spin totale è ottenuto sommando gli spin degli elettroni che occupano gli stati, che lo spin di una buca ha valore opposto allo spin dell'elettrone che occuperebbe quello stato.

Per tutte le ragioni esposte possiamo concludere che le "buche" sono rappresentabili con la funzione d'onda dell'elettrone mancante, che però ha subito l'operazione di inversione del tempo. Si avrà, indicando con il suffisso h l'autofunzione che rappresenta una buca,

$$\varphi_h(\vec{r}, E) = T\varphi_e(\vec{r}, E). \tag{9.23}$$

Come abbiamo visto al cap. 4, l'operatore di inversione temporale T cambia segno all'energia, all'impulso, e inverte lo spin.

Considerando esplicitamente l'operazione di inversione del tempo, e tenendo conto dello spin si ottiene che la funzione d'onda spinoriale della buca corrispondente a quella dell'elettrone mancante è

$$\varphi_h = T \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_2^\star \\ -\varphi_1^\star \end{pmatrix}. \tag{9.24}$$

Naturalmente, le buche obbediscono alle equazioni del moto (9.5) e (9.10), con energia ed impulso opposti a quelli degli elettroni.

9.3 Condizioni di validità dell'approssimazione classica

La condizione per cui vale la definizione di velocità classica sopracitata, e quindi le equazioni classiche del moto sopracitate, è che il pacchetto d'onde che rappresenta il moto classico abbia dispersione piccola nello spazio $\vec{k}$ in confronto alle dimensioni della zona di Brillouin, cioè il pacchetto d'onde

$$\varphi_n(\vec{r}, t) = \sum_{k'} g(\vec{k}')\varphi_n(\vec{k}', r)e^{-\frac{iE(k')t}{\hbar}} \tag{9.25}$$

sia definito con $g(\vec{k}') \neq 0$ solo per valori di $\vec{k}'$ in un piccolo intorno $\Delta\vec{k}$ di un vettore fisso $\vec{k}_0$. Questo perché abbiamo definito le proprietà classiche ad ogni $\vec{k}_0$.

L'approssimazione classica al solito descrive accuratamente i pacchetti d'onde quando non sia necessario specificare la posizione dell'elettrone con maggiore

accuratezza della dispersione spaziale del pacchetto d'onde, cioè per forze esterne che variano su distanze maggiori della distanza su cui si disperde il pacchetto d'onde. Per avere un ordine di grandezza per tali distanze supponiamo che la dispersione in vettori d'onda $\Delta\vec{k}$ sia piccola rispetto ad un vettore del reticolo reciproco. In tal caso si può osservare che, fissato un punto $\vec{r}_0$, per tutti i vettori di traslazione $\vec{R}$, si ha

$$\varphi_n(\vec{r}_0+\vec{R},t)=\sum_{k'} g(\vec{k}')\varphi_n(\vec{k}',\vec{r}_0)e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}}e^{-i\frac{E(k')t}{\hbar}} \tag{9.26}$$

e il pacchetto d'onde, in funzione di R, si può considerare una sovrapposizione di onde piane, con coefficienti

$$\tilde{g}(\vec{k}')=g(\vec{k}')\varphi_n(\vec{k}',r_0). \tag{9.27}$$

Così, se $\Delta\vec{k}$ misura la regione in cui $g(\vec{k}')$ e quindi $\tilde{g}(\vec{k}')$ è diverso da zero, allora per la proprietà delle trasformate di Fourier $\varphi_n(r_0+R,t)$ è apprezzabile (diverso da zero) in una regione $\Delta R\approx\frac{1}{\Delta k}$. Poiché Δk deve essere piccolo rispetto ad un vettore del reticolo reciproco, ΔR deve essere grande rispetto al parametro reticolare. Questa conclusione è indipendente da $\vec{r}_0$, e perciò si conclude che il pacchetto d'onde è disperso su una distanza grande confrontata con la minima distanza interatomica. Perciò la condizione di validità della definizione classica del moto è che non sia necessario conoscere la posizione delle particelle con una precisione confrontabile con le minime distanze interatomiche, il che significa che le forze che si applicano alle particelle siano praticamente costanti su distanze dell'ordine delle distanze interatomiche.

Nel caso di campi periodici le lunghezze d'onda devono essere grandi in confronto al parametro reticolare ($\lambda\gg a$). Questa condizione ci chiarisce perché il moto degli elettroni in un campo esterno può essere trattato con equazioni classiche, ma il moto dovuto al potenziale del cristallo o ad impurezze nel cristallo deve essere trattato quantisticamente.

Quando le condizioni precedenti non sono rigorosamente verificate, cioè per campi elettrici e magnetici così intensi che la variazione dei potenziali su distanze interatomiche debba essere considerata, si osserveranno effetti quantistici del tipo che sarà esemplificato nel seguito, cioè effetti tunnel di elettroni da una banda all'altra dovuti al campo elettrico ed effetti di quantizzazione dei livelli magnetici.

La validità delle equazioni hamiltoniane (9.4) e (9.10) nello spazio $\hbar\vec{k}$ e $\vec{r}$ implica che i teoremi di Liouville sono pure validi. In particolare, se consideriamo uno spazio delle fasi caratterizzato da un certo numero di punti rappresentativi (numero di particelle con diverse posizioni e velocità), durante l'evoluzione temporale di questi punti il volume dello spazio delle fasi rimane invariato. Questo significa che il numero di stati $\frac{2}{(2\pi)^3}$ per unità di volume nello spazio k si mantiene con il tempo anche in presenza di campi esterni. Pertanto i moti semiclassici non alterano

la configurazione di una banda piena. Una banda piena non può quindi contribuire alla corrente, sia elettrica che termica. Questo si può vedere anche formalmente considerando nell'unità di volume la densità di corrente ottenuta dalla somma delle velocità per la carica corrispondente

$$\vec{j}_e=\sum_n(-e)v_n=(-e)\frac{2}{(2\pi)^3}\int d^3k\ \vec{v}(\vec{k})=(-e)\frac{2}{(2\pi)^3}\int d^3k\,\frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_k E(\vec{k}) \tag{9.28}$$

e osservando che l'integrale del gradiente di una funzione $E(k)$ deve andare a zero su una cella primitiva del reticolo reciproco (la funzione è pari e il gradiente è dispari).

9.4 Moto degli elettroni in un campo elettrico

In un campo elettrico statico $\vec{F}$ si ha, dalla (9.10),

$$\hbar\dot{\vec{k}}=-e\vec{F} \tag{9.29}$$

che dopo integrazione dà

$$\vec{k}(t)=\vec{k}(0)-\frac{e\vec{F}}{\hbar}t. \tag{9.30}$$

L'impulso è quindi lineare nel tempo e la velocità è anch'essa funzione del tempo

$$\vec{v}(\vec{k},t)=\vec{v}\left(\vec{k}(0)-\frac{e\vec{F}t}{\hbar}\right)=\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E(\vec{k}(t))}{\partial\vec{k}}\right). \tag{9.31}$$

La velocità si ottiene dalle bande di energia sostituendo al vettore $\vec{k}$ costante un $\vec{k}$ dinamico dipendente linearmente dal tempo come indicato dalla (9.30).

La periodicità delle bande di energia implica che in funzione del tempo la velocità cambi segno in corrispondenza ai punti critici all'estremo di zona e l'elettrone oscilli ("oscillazioni di Bloch") su una banda di energia con periodo $\frac{\hbar h}{eF}$, dove h è il modulo di quei vettori del reticolo reciproco che definiscono la zona di Brillouin. Tali oscillazioni, dal punto di vista puramente classico, non producono trasporto di corrente. Schematicamente, il moto dell'elettrone in campo elettrico è rappresentato dalla figura 9.1. Naturalmente si suppone che l'elettrone non possa uscire dalla sua banda di energia, perché solo dentro la banda l'energia ha una dipendenza continua da k. Solo effetti quantistici (effetto tunnel) possono consentire agli elettroni di passare da una banda all'altra; essi sono però esclusi nell'approssimazione classica.

In realtà il moto periodico degli elettroni non è osservabile nei cristalli naturali a causa del fatto che le collisioni limitano il tempo in cui gli elettroni sono liberi a un valore τ, nel quale il cambiamento corrispondente Δk è una frazione

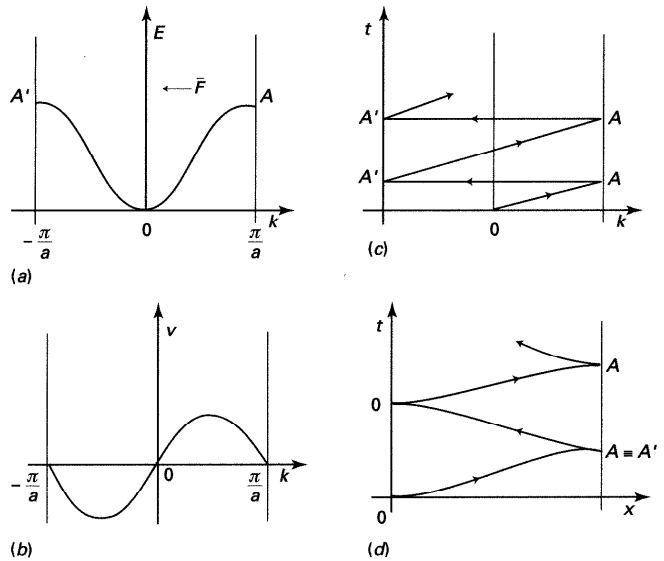


Figura 9.1
Moto di un elettrone in campo elettrico $\overline{F}$ in una dimensione nel caso ideale di assenza di collisioni. (*a*) Banda di conduzione unidimensionale. (*b*) Velocità dell'elettrone (dalla 9,31). (*c*) Traiettoria nello spazio k. (*d*) Moto nello spazio reale.

piccolissima delle dimensioni della zona ridotta. Queste oscillazioni possono invece essere osservate, e sono state osservate, in cristalli artificiali, "superreticoli", nei quali il parametro reticolare in una direzione è molto più grande che nelle altre, e quindi la dimensione della zona di Brillouin è corrispondentemente ridotta in quella direzione, come vedremo nel capitolo 11.

Lo spazio percorso nel tempo τ è il libero cammino e dipende dalle curve $E(\vec{k})$. Dall'equazione di definizione della velocità si ottiene per il libero cammino medio

$$\vec{l}(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \right) dt. \tag{9.32}$$

Per i metalli semplici la velocità al tempo t è $\vec{v} = \frac{\hbar}{m^\star} \left[\vec{k}(0) - \frac{e\vec{F}t}{\hbar} \right]$, cioè il moto è uniformemente accelerato, e il libero cammino medio è

$$\vec{l}(\tau) = \frac{\hbar \vec{k}(0)\tau}{m^\star} - \frac{e\vec{F}\tau^2}{2m^\star}, \tag{9.33}$$

dove il primo termine dà un contributo che dipende dalla posizione iniziale dell'elettrone nello spazio $\vec{k}$, e il secondo termine un contributo che aumenta col tempo e con il valore del campo applicato. In generale il secondo termine è trascurabile rispetto al primo per τ piccoli (dell'ordine di 10^{-8} sec.).

I concetti sopradescritti consentono di definire le proprietà di trasporto nei solidi quando siano note le bande di energia, purché si possa valutare il tempo medio di collisione τ. Tali proprietà saranno descritte nei loro aspetti specifici nel capitolo seguente. Ora consideriamo il caso degli effetti dinamici più tipicamente quantistici.

9.5 Effetto tunnel degli elettroni in campo elettrico

Gli effetti non riscontrabili nella teoria classica sono quelli associati al passaggio degli elettroni da una banda all'altra in presenza di campo elettrico. Dal punto di vista energetico questo è possibile perché l'elettrone che si muove nella direzione del campo acquista energia e può quindi avere energia che gli consenta di accedere allo stato di una banda diversa.

Lo schema è indicato nella figura 9.2, dove si vede che l'elettrone della banda 1, nel punto A, ha energia uguale a quello della banda 2 nel punto A'. Tra i due punti esiste però una barriera di potenziale triangolare di altezza E_g. Essa può essere superata soltanto per effetto tunnel.

L'effetto "tunnel" prodotto dal campo elettrico è pertanto l'effetto quantistico fondamentale. La probabilità di passaggio interbanda è data dall'espressione quantistica per la trasmissione tunnel attraverso la barriera

$$P_{AA'} = \exp \left[-2 \int_A^{A'} |k(x)| dx \right], \tag{9.34}$$

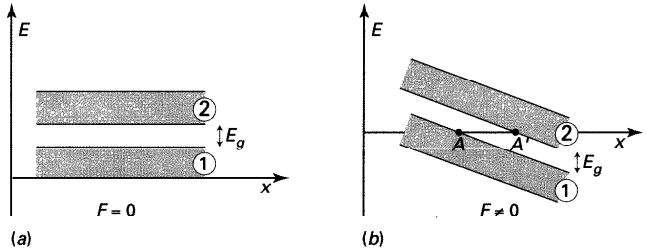


Figura 9.2
Bande di energia in una direzione spaziale x. (*a*) In assenza di campo elettrico F. (*b*) In presenza di un forte campo elettrico F che induce un tunneling fra i punti A e A' delle due bande.

ove $|k(x)|$ è il valore assoluto del vettore d'onda dell'elettrone nella barriera. Nel caso in esame supponiamo l'isotropia delle bande e otteniamo

$$k = \sqrt{\frac{2m^\star}{\hbar^2}(eFx - E_g)}.$$

Eseguendo l'integrale (9.34), con il valore di x fra 0 ed $\frac{E_g}{eF}$, corrispondente alla larghezza della barriera tra A ed A', si ottiene per la probabilità di passaggio di elettroni da una banda all'altra

$$P_{AA'} = \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m^\star}E_g^{3/2}}{3e\hbar F}\right]. \tag{9.35}$$

La precedente espressione ci conferma anzitutto che l'effetto di passaggio da una banda occupata ad una banda vuota è tipicamente quantistico (la probabilità si annulla per $\hbar \to 0$). Quando tale processo avviene con probabilità prossima all'unità (per campi elettrici $\vec{F}$ sufficientemente intensi) si ha il fenomeno della rottura del dielettrico nei materiali isolanti e semiconduttori, perché il campo è tanto intenso da provocare una moltiplicazione del processo con urti successivi attraverso gli elettroni che sono passati alla banda vuota.

Quando il fenomeno del passaggio dalla banda di valenza alla banda di conduzione avviene con probabilità apprezzabile grazie all'aggiunta dell'energia di un fotone (con $\hbar\omega < E_g$) si ha il cosiddetto effetto Franz-Keldysh, del quale faremo cenno tra le proprietà ottiche al cap. 12.

9.6 Effetti di un campo magnetico su elettroni liberi

9.6.1 Moto classico di un elettrone in un campo magnetico

È utile richiamare anzitutto le proprietà fondamentali del moto classico di un elettrone in presenza di un campo magnetico uniforme e costante. Scriviamo l'equazione del moto di una particella di carica e, tenendo conto della forza di Lorentz,

$$\dot{\vec{p}} = \frac{e}{c}\vec{v} \wedge \vec{B}. \tag{9.36}$$

Supponendo che il campo sia nella direzione z, tale equazione diventa:

$$\begin{aligned} m\dot{v}_x &= \frac{e}{c}Bv_y \\ m\dot{v}_y &= -\frac{e}{c}Bv_x \\ \dot{v}_z &= 0 \end{aligned} \tag{9.37}$$

Il moto è rettilineo uniforme nella direzione del campo magnetico, e circolare uniforme nel piano perpendicolare all'asse z. Infatti, definendo la frequenza di ciclotrone

$$\omega_c = \frac{|e|B}{mc} \tag{9.38}$$

si ottiene dalle equazioni precedenti:

$$\frac{d}{dt}(v_x + iv_y) = -i\omega_c(v_x + iv_y), \tag{9.39}$$

cioè:

$$(v_x + iv_y) = v_0 e^{-i\omega_c t} e^{-i\varphi}, \tag{9.40}$$

e risolvendo per x e y:

$$\begin{aligned} x &= x_0 + r\sin(\omega_c t + \varphi) \\ y &= y_0 + r\cos(\omega_c t + \varphi), \end{aligned} \tag{9.41}$$

dove:

$$\omega_c r = v_0. \tag{9.42}$$

La frequenza del moto è ω_c, ma il raggio dell'orbita è arbitrario. L'analogia formale con il moto dell'oscillatore armonico nel piano xy è evidente. Tutte le energie sono possibili classicamente, e separando la velocità nelle componenti sul piano e nella direzione del campo magnetico, si ha:

$$E = \frac{1}{2}m\omega_c^2 r^2 + \frac{1}{2}mv_{0z}^2. \tag{9.43}$$

Il moto risultante è quindi una spirale attorno al campo magnetico con raggio arbitrario, dipendente dalla componente della velocità perpendicolare al campo magnetico.

9.6.2 Moto quantizzato dell'elettrone libero in campo magnetico

Il moto classico precedentemente descritto definisce la frequenza di ciclotrone ω_c, ma non rappresenta adeguatamente il comportamento degli elettroni nel caso microscopico quando tale campo è intenso. Per questo conviene partire dalla funzione hamiltoniana:

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2, \tag{9.44}$$

che con la scelta di gauge di Landau $\vec{A} = (-By, 0, 0)$, diventa:

$$H = \frac{1}{2m}\left[\left(p_x + \frac{e}{c}By\right)^2 + p_y^2 + p_z^2\right]. \tag{9.45}$$

Poiché l'hamiltoniana non contiene esplicitamente le coordinate x e z, gli operatori p_x e p_z commutano con essa. Allora le componenti x e z dell'impulso si conservano e l'autofunzione sarà della forma:

$$\psi = e^{ik_x x} e^{ik_z z} F(y), \tag{9.46}$$

che, sostituita nell'equazione di Schrödinger

$$H\psi = E\psi \tag{9.47}$$

ci dà per $F(y)$ l'equazione di un oscillatore armonico

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{1}{2}m\omega_c^2(y - y_0)^2 F = E' F \tag{9.48}$$

ove

$$E' = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \tag{9.49}$$

Il centro dell'oscillazione è nel punto:

$$y_0 = -\frac{c\hbar k_x}{eB} \tag{9.50}$$

e la frequenza angolare è

$$\omega_c = \frac{|e|B}{mc}. \tag{9.51}$$

La risoluzione della (9.48) con la (9.49) ci consente di ottenere i valori quantizzati delle energie

$$E_{n,k_z} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}. \tag{9.52}$$

Ogni valore intero n definisce un livello energetico di Landau, cui corrisponde una sottobanda nello spazio unidimensionale k_z, come mostrato in fig. 9.3.

Ferma restando l'energia di particella libera nella direzione del campo magnetico, nella quale non agisce alcuna forza, il moto circolare nel piano perpendicolare è quantizzato in livelli discreti, separati tra loro di $\hbar\omega_c$. Ogni livello è degenere rispetto a k_x, il che significa che tutti i centri di oscillazione y_0 sono possibili, in linea di principio.

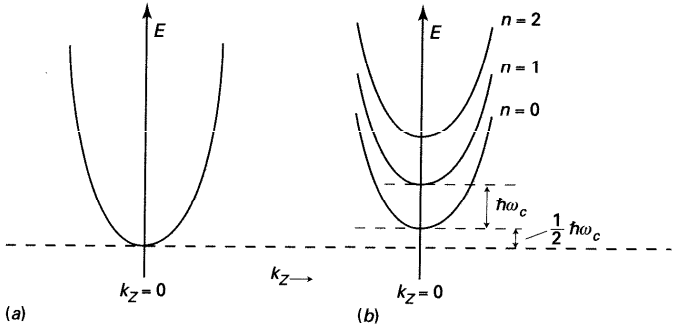


Figura 9.3
Schema di bande di energia in funzione di k_z in assenza (*a*) ed in presenza (*b*) di un campo magnetico $\vec{B}$ applicato in direzione z (vedi eq. 9.52).

Nei casi reali però in cui i cristalli hanno dimensioni finite (per es. L^3), e supponendo anche che i raggi delle orbite siano piccoli rispetto alle dimensioni del cristallo, si deve avere

$$0 < |y_0| < L \tag{9.53}$$

ossia per la (9.50)

$$k_x < \frac{eB}{c\hbar}L = \frac{\omega_c m}{\hbar}L. \tag{9.54}$$

Poiché la densità di stati lungo k_x è

$$w(k_x)dk = \frac{L}{2\pi}dk_x$$

il numero totale di stati degeneri in k_x sarà:

$$\int_0^{k_{max}} w(k)dk = \frac{L}{2\pi}\cdot\frac{eB}{c\hbar}L = \frac{e}{2\pi c\hbar}BL^2. \tag{9.55}$$

Tutti questi stati corrispondono ad un solo valore di n e di k_z, e sono da essi indipendenti. Anziché avere una densità di stati uniforme nel piano k_x, k_y, gli stati sono distribuiti unformemente sui livelli di Landau, come indicato in fig. 9.4. Poiché anche la densità di stati lungo k_z è $w(k_z)dk_z = \frac{L}{2\pi}dk_z$, tenendo conto anche del contributo (9.55), si otterrà che la densità di stati nell'intervallo dk_z è:

$$w(k_z)dk_z = \frac{L^3}{4\pi^2}\frac{eB}{c\hbar}dk_z. \tag{9.56}$$

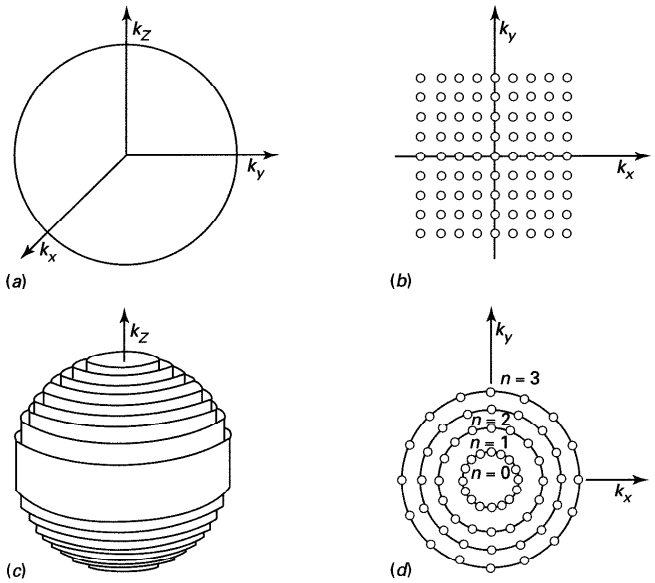


Figura 9.4
(*a*) Sfera di Fermi. (*b*) Punti rappresentativi degli stati quantizzati degli elettroni liberi nel piano $k_x k_y$ in assenza di campo magnetico. (*c*) Tubi di Landau. (*d*) Punti rappresentativi degli stati quantizzati degli elettroni liberi nel piano $k_x k_y$ in presenza di un campo magnetico B diretto lungo z.

Scrivendo l'energia (9.52) nella forma $E = E_n + \dfrac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$ si può esprimere la (9.56) come densità di stati per intervallo di energia, e si ottiene

$$dk_z = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar}\,\frac{1}{\sqrt{E - E_n}}\,dE. \tag{9.57}$$

La densità di stati $D(E)$ per unità di volume diventa allora

$$D(E) = \frac{eB\sqrt{2m}}{8\pi^2\hbar^2 c\sqrt{E - E_n}}\,. \tag{9.58}$$

Essa non è più una funzione continua, ma presenta dei punti di infinito in corrispondenza ai valori $E = \left(n + \dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_c$ come si mostra in fig. 9.5. Questo fatto, che è comune a tutte le densità di stati in una dimensione, come già spiegato al paragrafo 8.3, consente di osservare picchi di risonanza in corrispondenza a tali valori discreti delle energie ($n = 0, 1, 2\ldots$ etc.).

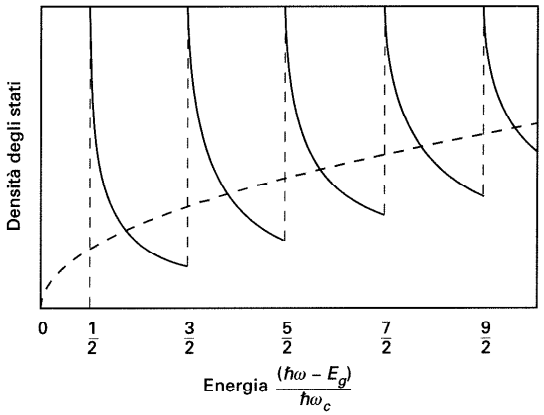


Figura 9.5
Densità di stati vicino al minimo di una banda in presenza di un campo magnetico costante: il caso $B = 0$ è indicato con linea tratteggiata (vedi eq. 8.25) e il caso $B \neq 0$ con linea continua (vedi eq. 9.58).

9.7 Elettroni di un cristallo in campo magnetico uniforme

9.7.1 Analisi semiclassica

I risultati precedentemente ottenuti per gli elettroni liberi in campo magnetico uniforme possono essere estesi agli elettroni e alle buche nei cristalli. In questo caso le equazioni del moto si ottengono dalla teoria classica in funzione delle bande d'energia

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\,\frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}. \tag{9.59}$$

$$\hbar\dot{\vec{k}} = \frac{e}{c}\,\vec{v}(\vec{k}) \wedge \vec{B}. \tag{9.60}$$

Dalla seconda delle precedenti equazioni segue che le componenti del vettore $\vec{k}$ nella direzione del campo magnetico sono costanti. Le energie elettroniche sono costanti del moto poiché la forza di Lorentz non compie lavoro essendo perpendicolare a $\vec{v}(\vec{k})$.

Queste leggi di conservazione determinano completamente le orbite degli elettroni nello spazio k. Basta considerare l'intersezione delle superfici ad energia costante $E(\vec{k})$, ottenute dai calcoli delle bande di energia, con il piano perpendicolare a $\vec{B}$.

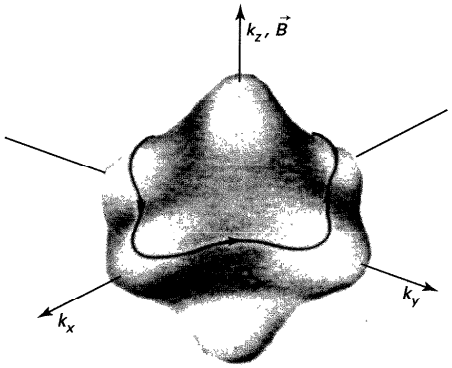


Figura 9.6
Moto di elettroni nello spazio $\vec{k}$ in presenza di un campo magnetico $\vec{B}$ nella direzione z. Viene indicata anche la superficie di Fermi, la cui intersezione con il piano perpendicolare a $\vec{B}$ determina l'orbita indicata dal verso di percorrenza.

Naturalmente, se tali superfici sono sfere il moto degli elettroni sarà circolare come visto per gli elettroni liberi; in generale il moto nello spazio k sarà molto più complesso, e può anche non essere un moto periodico quando la superficie isoenergetica $E(\vec{k})$ non è una superficie chiusa. Naturalmente il moto degli elettroni e quello delle buche saranno rappresentati dalla stessa traiettoria, ma percorsa in direzioni opposte. In senso antiorario guardando l'orbita, col corpo nella direzione del campo magnetico è il moto degli elettroni, come indicato nella figura 9.6, ed in senso orario quello delle buche.

Tramite le orbite degli elettroni nello spazio $\vec{k}$ è immediato trovare il loro moto nello spazio reale. Le orbite si ottengono proiettando l'equazione del moto nel piano perpendicolare al campo magnetico. Si ottiene (chiamando $\hat{B}$ il versore nella direzione $\vec{B}$):

$$\hbar\dot{\vec{k}} \wedge \hat{B} = \hbar\dot{k}_\perp = \left(\frac{eB}{c}\vec{v}(\vec{k}) \wedge \hat{B}\right) \wedge \hat{B} = \frac{eB}{c}\vec{v}_\perp(k,t)$$

che si integra a

$$\vec{r}_\perp(t) - \vec{r}_\perp(0) = \frac{\hbar c}{eB}\left[\vec{k}_\perp(t) - \vec{k}_\perp(0)\right];$$

il che significa che, a meno di una costante che dipende dal campo magnetico e di una rotazione di 90°, il moto nello spazio k rappresenta il moto nello spazio reale.

Nella direzione parallela al campo magnetico, il moto è rappresentato da

$$r_{||}(t) - r_{||}(0) = \int_0^t v_{||}dt = \int_0^t \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E}{\partial k_z}dt\right)$$

dove $v_{||}$ non è necessariamente costante ($k_{||}$ è costante, ma non vale più la relazione $\vec{v} = \frac{\hbar\vec{k}}{m}$).

Si può anche determinare il tempo necessario all'elettrone per andare da $\vec{k}_1$ a $\vec{k}_2$ lungo la sua orbita

$$\Delta t = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{|\dot{\vec{k}}|},$$

che, ricavando $\dot{\vec{k}}$ dalle due equazioni del moto (9.59) e (9.60) dà

$$\Delta t = \int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{|(\partial E/dk)_\perp|}\frac{\hbar^2 c}{eB},$$

dove la velocità che si considera è quella sul piano dell'orbita.

Consideriamo due orbite sullo stesso piano perpendicolare a $\vec{B}$ appartenenti una alla superficie $E(k) = E$, l'altra alla superficie $E(k) = E + \Delta E$. Se si considerano piccole variazioni d'energia si ha l'espressione

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right) \cdot \Delta\vec{k} = \left|\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right)_\perp\right| \Delta k_\perp,$$

dove $\Delta k_\perp$ è un vettore perpendicolare alle due orbite che congiunge due punti vicini sulle superfici E ed $E + \Delta E$. Quindi si può scrivere con ovvie sostituzioni

$$\Delta t = \frac{\hbar^2 c}{eB}\frac{1}{\Delta E}\int_{k_1}^{k_2} \Delta k_\perp dk, \tag{9.61}$$

dove l'ultimo integrale ci dà l'area fra k_1 e k_2 del piano tra due orbite vicine.

Il risultato è mostrato nella figura 9.7 ed indica chiaramente che la superficie da considerare è quella racchiusa tra due curve del moto nello spazio $\vec{k}$, in corrispondenza a due valori leggermente diversi dell'energia. Passando al limite di piccole variazioni di energia si ottiene pertanto

$$\Delta t = \frac{\hbar^2 c}{eB}\frac{\partial A_{12}}{\partial E}$$

dove A_{12} è l'area racchiusa dalla curva oraria fra $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$.

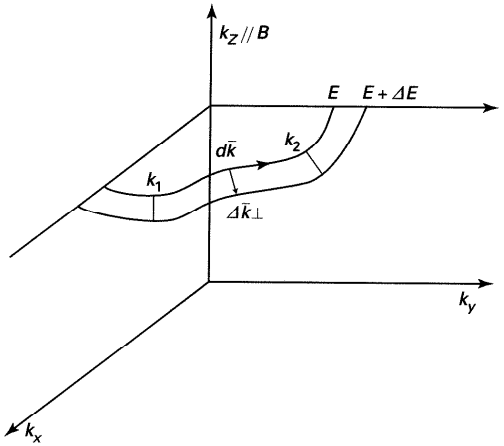


Figura 9.7
Sezione delle superfici di energia E e $E+dE$ con un piano perpendicolare alla direzione del campo $\overline{B}$. L'area compresa fra k_1 e k_2 indicata nella figura corrisponde all'integrale dell'eq. 9.61.

Se il moto è periodico si può definire il periodo T dalla formula precedente e si ottiene:

$$T = \frac{\hbar^2 c}{eB}\frac{\partial A(E,k_z)}{\partial E} \tag{9.62}$$

dove A è l'area della superficie chiusa ottenuta sezionando $E(k)$ con il piano $k = k_z$ perpendicolare a B. Il periodo dell'orbita T può essere messo in relazione col periodo relativo al moto circolare dell'elettrone libero, definendo

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m^\star(E,k_z)c}{eB}, \tag{9.63}$$

dove si è definita una massa di ciclotrone

$$m^\star(E,k_z) = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\partial A}{\partial E}, \tag{9.64}$$

che dipende da B ed è diversa dalla massa effettiva definita precedentemente solo quando la superficie isoenergetica non è una sfera. Nel caso anisotropo infatti la massa di ciclotrone dipende dalla direzione del campo magnetico, come vedremo meglio nello studiare gli effetti quantistici.

9.7.2 Effetti quantistici in campo magnetico uniforme

Gli effetti quantistici di un campo magnetico sugli elettroni di un cristallo si ottengono quantizzando il moto in direzione perpendicolare alla direzione del campo magnetico in modo completamente analogo a quanto si è visto per gli elettroni liberi.

Ricordiamo che $E(\vec{k})$ funge da termine cinetico dell'operatore hamiltoniano nel moto classico, e pertanto in presenza di campo magnetico $\vec{B}$ di potenziale vettore $\vec{A}$ l'equazione di Schrödinger del moto dell'elettrone sarà

$$E\left(\vec{k} - \frac{e\vec{A}}{c\hbar}\right)\Psi(r,k_0) = E\,\Psi(r,k_0), \tag{9.65}$$

dove $\vec{k}$ indica l'operatore $-i\vec{\nabla}$, dato che $\hbar\vec{k}$ si comporta come l'impulso nell'hamiltoniana classica, e $\Psi(r,k_0)$ è una funzione che si deve ridurre ad una funzione di Bloch corrispondente a $k = k_0$ nel limite in cui il campo magnetico tenda a zero. Per campo magnetico finito, l'autofunzione della (9.65) può essere espressa come una combinazione di funzioni di Bloch di $\vec{k}$ diversi, nell'intorno di $\vec{k}_0$, con coefficienti $A(\vec{k}-\vec{k}_0)$. Si ottiene allora:

$$\Psi(r,k_0) = \sum_k A(k-k_0)\psi(k,r) \simeq A(r)\psi(k_0,r),$$

dove si sono sviluppate le funzioni di Bloch $\psi(k,r)$ nell'intorno di k_0 e si è introdotta la funzione inviluppo $A(\vec{r}) = \sum_k A(\vec{k}-\vec{k}_0)e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}}$. Sostituendo l'espressione precedente nell'equazione (9.65), otteniamo l'equazione cui deve ubbidire la funzione inviluppo

$$E\left(-i\vec{\nabla} - \frac{e\vec{A}}{c\hbar}\right)A(r) = EA(r). \tag{9.66}$$

Questa è l'equazione di Schrödinger per gli autovalori degli elettroni di un cristallo in campo magnetico. La sua soluzione si ottiene sviluppando l'energia nell'intorno di $\vec{k}_0$, sostituendo a $\hbar(\vec{k}-\vec{k}_0)$ l'operatore impulso, e cercando gli autovalori.

In vicinanza di punti critici, la forma delle bande $E(k)$ è quadratica e la soluzione è particolarmente semplice. Infatti si può scrivere

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^\star} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^\star} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z^\star}, \tag{9.67}$$

dove $\vec{k}$ è riferito a $\vec{k}_0$. Il potenziale vettore con campo magnetico nella direzione z si può esprimere nella gauge di Landau come nel caso degli elettroni liberi e

l'equazione di Schrödinger diventa

$$\left[E_0 + \frac{1}{2m_x^*}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + \frac{eB}{c}y\right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_y^*}\frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m_z^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]A(r) = EA(r).$$

Anche in questo caso p_x e p_z commutano con l'hamiltoniana, e perciò la funzione $A(r)$ si può scrivere

$$A_n(\vec{r}) = e^{ik_x x}e^{ik_z z}F_n(y),$$

che, sostituita nell'equazione precedente, dà per $F_n(y)$ un'equazione simile alla (9.48), già ottenuta nel caso degli elettroni liberi, con la differenza che nel termine cinetico compare la massa m_y^* e nel termine potenziale armonico la massa m_x^*. L'energia è quindi quantizzata nel modo seguente:

$$E_n(n,k_z) = E_0 + \left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{m_y^*}{|m_y^*|}\frac{e\hbar B}{c\sqrt{m_x^* m_y^*}} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z^*}, \tag{9.68}$$

dove si può notare che compare la media geometrica delle masse efficaci, che si riduce alla massa nel piano perpendicolare al campo quando $m_x^* = m_y^*$. Se le masse effettive sono negative si ha il cambiamento di segno dei termini corrispondenti nell'energia.

Quando le masse efficaci sono diverse nelle tre direzioni, o in due di esse, non è più irrilevante la scelta della direzione del campo magnetico. I livelli sono sempre quantizzati in forma di stati dell'oscillatore armonico, ma l'espressione che si ottiene è un po' più complicata, perché dipende dalla direzione del campo. Si può facilmente dimostrare (vedere esercizio proposto alla fine del capitolo) che è ancora possibile ridurre l'operatore hamiltoniano (9.66) e (9.67), in presenza di un campo magnetico di componenti B_x, B_y, B_z nelle direzioni dei tre assi a forma quadratica con un'opportuna trasformazione canonica nelle variabili p e q ($[q,p] = i\hbar$). Introducendo le costanti

$$\alpha = \frac{B_z^2}{4m_x^* m_y^*} + \frac{B_x^2}{4m_y^* m_z^*} + \frac{B_y^2}{4m_z^* m_x^*},$$

$$\beta = \frac{1}{8m_x^* m_y^* m_z^*},$$

e l'autovalore s dell'operatore

$$S = \left(\hbar\vec{k} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\cdot\vec{B},$$

che è una costante del moto essendo la proiezione della velocità sul campo magnetico, l'hamiltoniano diventa

$$H = \frac{p^2}{2m_y^*} + \frac{e^2}{c^2}\alpha(2m_y)q^2 + \frac{\beta}{\alpha}S^2, \tag{9.69}$$

che è della forma tipica dell'oscillatore armonico, quando $\alpha > 0$. In tale caso si ottiene una quantizzazione di Landau dei livelli, che dipende dalla direzione del campo magnetico

$$E(n,s) = E_0 + \left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{m_y^*}{|m_y^*|}\frac{2e\hbar}{c}\sqrt{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha}s^2. \tag{9.70}$$

Si può quindi affermare che si ha sempre quantizzazione dei livelli, con energie di segno opposto nel caso di masse tutte positive o negative (punti M_0 o M_3 della zona ridotta) e si ha quantizzazione anche nel caso dei punti sella (M_1 e M_2), purché il campo magnetico $\vec{B}$ formi un angolo sufficientemente piccolo con l'asse di massa negativa (M_1) o positiva (M_2). Quando si ha quantizzazione ($\alpha > 0$) ogni stato, qualunque sia il valore di n e s, ha la degenerazione

$$\frac{eB_z}{2\pi\hbar c}L_x L_y, \tag{9.71}$$

che si ottiene osservando che, come nel caso degli elettroni liberi, la quantità $(\hbar c/eB_z)k_x$ può variare all'interno della lunghezza L_y perché l'elettrone è interno al cristallo e la separazione tra i valori di k_x è $\frac{2\pi}{L_x}$.

9.8 Studio della superficie di Fermi

L'importanza della conoscenza della forma della superficie di Fermi nello studio dei metalli è naturalmente evidente. Le principali proprietà dei metalli, sia quelle statiche già discusse al cap. 8, che quelle di trasporto (elettrico e termico) e quelle ottiche, sono strettamente legate ai livelli occupati dagli elettroni e quindi alla superficie di Fermi.

È perciò evidente l'interesse che offrono le misure sperimentali della superficie di Fermi. Dal punto di vista teorico, i calcoli a bande "ab initio" trovano un dato certo con cui confrontare i risultati. I calcoli semiempirici possono trarre dalla conoscenza della superficie di Fermi i parametri fenomenologici per costruire il potenziale cristallino.

Ancora, dalla forma della superficie di Fermi si può avere un'idea della validità della teoria ad elettrone singolo così spesso usata nei modelli approssimati.

9.8.1 Metodi sperimentali (effetto de Haas-van Alphen)

Il principale metodo di misura della superficie di Fermi è l'osservazione dell'effetto de Haas-van Alphen. Quest'effetto, scoperto nel 1930 nel bismuto, consiste nel comportamento oscillante della suscettività magnetica del campione in funzione del campo B applicato.

In pratica si osserva che la *suscettività magnetica* $\chi = \frac{dM}{dB}$ oscilla in funzione

di $\frac{1}{B}$ con periodo costante. Analoghe oscillazioni sono state osservate in altre proprietà quali la conducibilità elettrica (effetto Schubnikov-de Haas), l'attenuazione di ultrasuoni, il potere termoelettrico, la magnetoresistenza, la conducibilità termica, ed il coefficiente di Hall.

Tra le tecniche più usate nella misura dell'effetto de Haas-van Alphen menzioniamo il metodo del pendolo di torsione ed il metodo dei campi B impulsati od oscillanti.

Nel primo caso il campione è sospeso ad un filo (pendolo di torsione) ed un campo magnetico costante $\vec{B}$ è applicato trasversalmente. Se la magnetizzazione indotta $M(B)$ non è parallela a B, il campione è sottoposto ad una coppia ed il valore della magnetizzazione, e quindi della suscettività magnetica in funzione del campo, si ricava dalla posizione di equilibrio del pendolo. Limiti di questo sistema sono l'impossibilità di misurare superfici di Fermi sferiche che producono magnetizzazione isotropa e la difficoltà di avere campi magnetici sufficientemente grandi.

Con il secondo metodo campi magnetici variabili nel tempo sono prodotti scaricando banchi di condensatori su solenoidi. In questo modo si possono ottenere campi oscillanti del valore massimo di 10-20 T che si smorzano in tempi dell'ordine di 10 ms. Il campione, in generale un sottile monocristallo, è circondato da una bobina di "pick-up" in cui si genera una tensione indotta quando il campo esterno applicato fa variare la magnetizzazione del campione. Questa tensione è proporzionale a

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dM}{dB}\frac{dB}{dt} \,. \tag{9.72}$$

Per migliorare la sensibilità della misura, una seconda bobina avvolta in senso opposto è collegata in serie alla prima entro lo stesso campo B esterno ed ovviamente senza campione al suo interno. Invece di usare un campo magnetico impulsato, si può usare un intenso campo costante (per esempio quello che si ottiene all'interno di un solenoide di filo superconduttore che è estremamente stabile e può arrivare a $\simeq 8$ T) modulato da bobine ausiliarie che creano un campo magnetico variabile alla frequenza voluta. In questo modo il segnale che si genera nella bobina di pick-up, proporzionale a $\frac{dM}{dB}$, oscillerà alla stessa frequenza del campo ausiliario e potrà essere rivelato con grande sensibilità con tecniche di rivelazione in fase, ad esempio quelle degli amplificatori "lock-in".

In fig. 9.8 è mostrato un esempio di segnale di effetto de Haas-van Alphen nello zinco. Si notano, per la particolare orientazione del campione rispetto al campo B, due periodi di oscillazioni simultaneamente presenti nella misura della suscettività magnetica in funzione di $1/B$.

Ogni periodo di oscillazione ($\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$) è legato ad un'area estremale della superficie di Fermi ottenuta con sezioni perpendicolari a $\vec{B}$. Come vedremo, vale

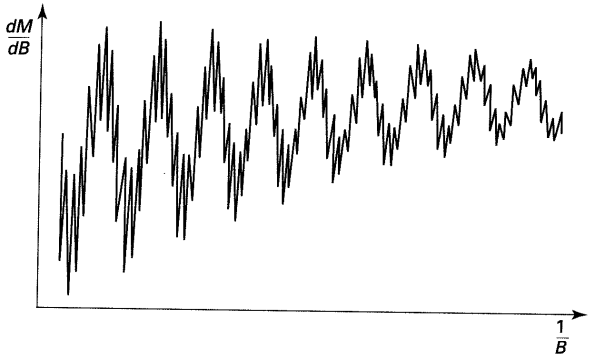


Figura 9.8
Effetto de Haas-van Alphen nello zinco. Sono chiaramente visibili due periodi nella variazione della suscettività magnetica in funzione del campo magnetico applicato, associati a due diverse sezioni della superficie di Fermi (vedi fig. 9.13). (Da A.S. Joseph e W.L. Gordon, Phys. Rev. **126**, 489 (1962)).

la relazione:

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c}\frac{1}{A_e} \,. \tag{9.73}$$

Variando la direzione di $\vec{B}$ si hanno sezioni della superficie di Fermi nelle varie direzioni e se ne può dedurre la forma completa.

La spiegazione della (9.73) è di natura quantistica, in quanto i moti su piani perpendicolari al campo magnetico sono quantizzati come abbiamo visto nel caso più semplice di elettroni liberi e nel caso di bande di energia più complesse. Abbiamo trovato che le energie sono

$$E_n(k_z) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \,. \tag{9.74}$$

Il numero dei livelli per ogni n, tenendo conto dello spin, si ottiene integrando la (9.56) sullo spazio k_z:

$$\frac{eB}{2\pi\hbar c}\cdot\frac{L^3}{a} \,. \tag{9.75}$$

Per esempio, prendendo $L = 1$ cm, $B = 10^4$ Gauss e un passo reticolare a dell'ordine dell'Ångström si trova un valore di circa 10^{18}. Questo ci garantisce che in generale l'energia dell'elettrone al livello di Fermi nei metalli corrisponde a valori di n molto elevati ($n \simeq 10^4$) e quindi per il *principio di corrispondenza di Bohr*, si può calcolare la differenza di energia fra l'orbita n

e $n+1$ tramite il periodo del moto classico T,

$$E_{n+1}(k_z) - E_n(k_z) = \frac{h}{T[E_n(k_z), k_z]} \,. \tag{9.76}$$

Abbiamo visto (9.62) che il periodo del moto dell'elettrone è:

$$T(E, k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{\partial A(E)}{\partial E} \,.$$

Allora

$$(E_{n+1} - E_n) \frac{\partial A(E)}{\partial E} = \frac{2\pi e B}{\hbar c} \,. \tag{9.77}$$

Siccome le differenze di energia $E_{n+1} - E_n \simeq \hbar\omega_c \ll E_F$,

$$\frac{\partial}{\partial E} A(E) \simeq \frac{A(E_{n+1}) - A(E_n)}{E_{n+1} - E_n} \,, \tag{9.78}$$

ossia, confrontando con la (9.77),

$$A(E_{n+1}) - A(E_n) = \frac{2\pi e B}{\hbar c} \,. \tag{9.79}$$

La variazione di area fra due orbite contigue ($n+1$ e n) sarà

$$\Delta A = \frac{2\pi e}{\hbar c} B. \tag{9.80}$$

Allora l'area dell'ennesima orbita sarà, tenendo conto del fatto che anche $n = 0$ è possibile:

$$A[E_n(k_z), k_z] = (n+1)\Delta A = (n+1)\frac{2\pi e}{\hbar c} B. \tag{9.81}$$

Ricordiamo ora che in campo magnetico la densità degli stati nello spazio k non è più costante, ma che vi sono dei massimi per i valori di $E = E_n$. Possiamo costruire dei tubi con asse parallelo a B e sezione $A(E_n, k_z)$. I punti rappresentativi di tutti gli stati permessi si troveranno sulle superfici di tali tubi (di Landau). Ovviamente nel caso di elettroni liberi (superficie di Fermi sferica) i tubi di Landau sono cilindrici (vedi fig. 9.9). La densità di stati $D(E)dE$ è proporzionale alla superficie del tubo compresa fra le superfici E e $E + dE$ come si può vedere dalla (9.56).

Ora $D(E)dE$ cresce moltissimo se l'orbita è un'orbita estremale (vedi fig. 9.9).

La maggior parte delle proprietà dei metalli dipende dalla densità degli stati al livello di Fermi e questa densità avrà una singolarità ogni volta che il campo magnetico fa sì che un'orbita estremale della superficie di Fermi soddisfi la condizione di quantizzazione:

$$(n+1)\Delta A = A_e(E_F). \tag{9.82}$$

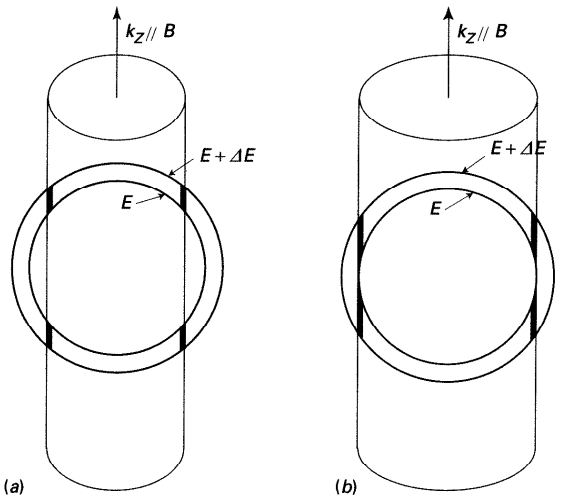


Figura 9.9
Tubi di Landau e loro intersezione con le superfici a energia costante. (*a*) Caso generale. Quando la superficie di energia E è tangente il tubo di Landau (*b*) la sezione di tubo compresa fra le superfici di energia E ed $E + \Delta E$ è massima.

La $D(E_F)$ sarà massima ad intervalli regolari di $\left(\frac{1}{B}\right)$ quando per la (9.81) si avrà:

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{A_e(E_F)} \,. \tag{9.83}$$

In realtà non si osservano direttamente queste singolarità, ma tutte le proprietà che dipendono dal numero di elettroni sulla superficie di Fermi oscillano con periodo $\frac{1}{B}$. Il periodo di oscillazione in $\frac{1}{B}$ è legato alla sezione estremale $A_e(E_F)$ e riflette una brusca variazione della densità di stati occupati.

Il comportamento oscillatorio delle grandezze in gioco si può capire pensando a come variano i tubi di Landau al crescere di B. Le sezioni dei tubi di Landau crescono al crescere di B e possono diventare più grandi della sezione della superficie di Fermi. In questo caso gli stati che stanno su un tubo, esterno alla superficie di Fermi, si svuotano degli elettroni. Infatti l'energia del livello n-esimo

$$E_n(k_z) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{e\hbar B}{mc} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

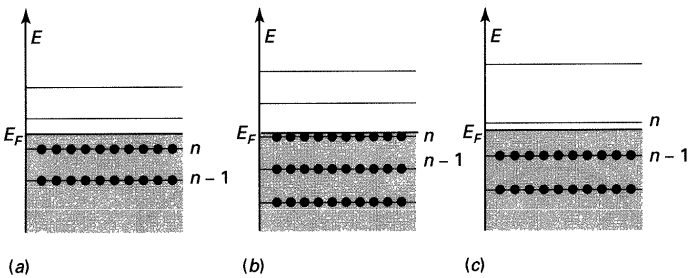


Figura 9.10
Occupazione dei livelli di Landau al crescere del campo magnetico B. L'energia del livello n-esimo cresce al crescere di B (come indicato in (a), (b) e (c)); la sua popolazione di elettroni decresce improvvisamente quando l'energia del livello n-esimo supera il livello di Fermi, E_F.

cresce con B e così la degenerazione, ma quando $E_n > E_F$ la sua popolazione va a zero (vedi fig. 9.10). Al crescere di B cresce pure la degenerazione dei livelli cosicché quando l'orbita E_{n+1} si svuota uscendo dalla superficie di Fermi, i suoi elettroni trovano posto sulle orbite più interne. L'energia di questi elettroni oscilla così su e giù al variare di B. I contributi dei vari tubi si mediano a zero ma il contributo delle orbite che coincidono con le sezioni estremali determina il periodo delle oscillazioni.

Se $T \neq 0$ le proprietà del metallo devono esser mediate su un intervallo kT. Se questo è così ampio che per qualsiasi campo B molte orbite estremali contribuiscono alla media, allora la struttura oscillatoria sparisce. Questo si ha intuitivamente per $kT = \hbar\omega_c$ con $B \sim 10^4$ Gauss, si ha $T \simeq 1$ K. Quindi le strutture oscillanti dell'effetto de Haas-van Alphen sono nette solo a bassissima temperatura.

Analogamente, a causa della diffusione degli elettroni con tempo di rilassamento τ, si ha un'indeterminazione nell'energia, $\Delta E \simeq \hbar/\tau$, che deve essere inferiore alla separazione tra i livelli ($\Delta E < \hbar\omega_c$), ossia $\tau\omega_c > 1$. Per osservare l'interazione col campo B si deve fare almeno un'orbita completa attorno a B. Questa condizione fa sì che si possa osservare l'effetto de Haas-van Alphen solo in campioni con τ molto lungo ossia in campioni di elevata purezza e a basse temperature.

9.8.2 Risonanza di ciclotrone nei metalli

Un'altra tecnica sperimentale per conoscere la forma della superficie di Fermi è la misura della risonanza di ciclotrone. Poiché i dettagli sperimentali differiscono nel caso dei metalli e nel caso dei semiconduttori a causa della diversa densità di portatori liberi, ci occupiamo in questo paragrafo del caso dei metalli.

Come indicato in fig. 9.11 un campo magnetico $\vec{B}$ statico è applicato parallelamente alla superficie del campione che viene simultaneamente investito da un fascio di onde elettromagnetiche a radiofrequenza che si propaga in direzione perpendicolare a B. Il campo $\vec{E}$ a radiofrequenza è anch'esso parallelo alla superficie del campione e può essere parallelo o perpendicolare a $\vec{B}$.

La propagazione delle onde elettromagnetiche nel metallo è governata dalle equazioni di Maxwell, che per un mezzo non magnetico ($\mu = 1$) di conducibilità σ e corrente indotta $\sigma\vec{E}$, sono:

$$\text{rot } \vec{B} = \frac{4\pi}{c}\sigma\vec{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \tag{9.84}$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \ . \tag{9.85}$$

Per un metallo in un campo a radiofrequenza ($\omega \sim 10^{11}$ s^{-1}) vale la relazione $\omega \ll \sigma$ (poiché $\sigma \simeq 10^{17}$ s^{-1}), e quindi si può trascurare l'ultimo termine nella equazione (9.84). Le equazioni (9.84 e 9.85) sono allora equivalenti all'equazione

$$\nabla^2\vec{E} = \frac{4\pi\sigma}{c^2}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}, \tag{9.86}$$

che ammette soluzioni del tipo $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz-\omega t)}$ con $k^2 = i\omega\dfrac{4\pi\sigma}{c^2}$ ossia

$$k = (1+i)\sqrt{\frac{2\pi\sigma\omega}{c^2}} \ .$$

A causa della parte immaginaria presente in k, l'onda si propaga nel cristallo attenuandosi come:

$$E = E_0 e^{-\frac{z}{\delta}} e^{i\left(\frac{z}{\delta} - \omega t\right)}$$

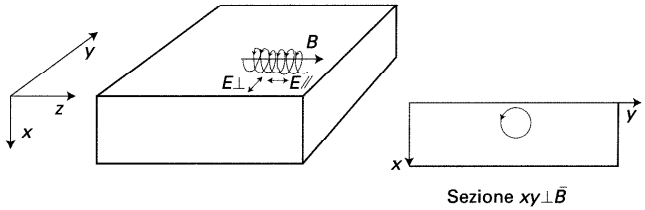


Figura 9.11
Direzione dei campi elettromagnetici nella geometria di Azbel-Kaner usata per lo studio delle risonanze di ciclotrone nei metalli. Il campo $\vec{B}$ è parallelo a $\vec{z}$, i campi a radiofrequenza sono polarizzati nel piano yz. L'orbita di ciclotrone di un elettrone è mostrata nel piano xy. L'elettrone sente il campo r.f. solo nello spessore di penetrazione ($\delta \simeq 1\mu m$) che è molto più piccolo del raggio dell'orbita di ciclotrone.

L'ampiezza dell'onda si riduce di un fattore $\frac{1}{e}$ dopo un cammino $z = \delta = \sqrt{\frac{c^2}{2\pi\sigma\omega}}$. Con i valori tipici di un metallo ($\sigma \simeq 10^{17}$ s^{-1}) e frequenze delle radioonde ($\omega = 10^{11}$ s^{-1}) si ottiene una lunghezza di penetrazione $\delta = 1\mu m$; tale lunghezza si riduce a qualche centinaio di Ångström se ω cresce fino alla frequenza delle microonde $\omega \simeq 10^{13}$ s^{-1}. Si vede quindi che solo uno strato superficiale molto sottile risente del campo elettromagnetico a radiofrequenza (*effetto pelle*).

Calcoliamo ora il raggio dell'orbita di un elettrone che si muove in un campo $B = 10^4$ G con una velocità dell'ordine della velocità di Fermi $v_F \simeq 10^8$ cm/s. Poiché (eq. 9.34) si ha

$$\omega_c = \frac{eB}{mc} \simeq 1.6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

otteniamo

$$r_c = \frac{v_F}{\omega_c} = 10^{-3} \text{ cm.}$$

Il raggio dell'orbita è quindi molto più grande di δ e l'elettrone risente del campo r.f. solo in una parte di ogni orbita. L'elettrone potrà allora guadagnare energia dal campo (essere cioè in risonanza) solo se arriverà nel tratto di ogni orbita vicino alla superficie quando il campo r.f. ha la stessa fase.

La relazione fra il periodo dell'orbita T_c ed il periodo dell'onda elettromagnetica a radiofrequenza necessario per avere la risonanza sarà

$$T_c = nT_{rf}, \text{ ossia } \omega_{rf} = n\omega_c.$$

Nei dispositivi sperimentali ω_{rf} è fissa e si varia T_c variando il campo magnetico B. La risonanza si manifesta con un aumento di assorbimento del campo rf, e quindi con un aumento della conducibilità. La resistività superficiale R perciò passa attraverso una serie di minimi per ogni valore intero di n.

Ricordando l'equazione (9.62):

$$T_c = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{\hbar^2 c}{eB}\frac{\partial A}{\partial E}$$

si ottiene

$$\omega_{rf} = n\frac{2\pi eB}{\hbar^2 c\frac{\partial A}{\partial E}} = n\frac{eB}{m_c^\star c}, \tag{9.87}$$

dove m_c^* indica la massa di ciclotrone (9.64). Si osserverà quindi una variazione della potenza rf assorbita periodica con $\frac{1}{B}$, cioè

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar^2 c\,\omega_{rf}} \cdot \frac{1}{\partial A/\partial E}.$$

Un tipico risultato della risonanza di ciclotrone nel Cu è riportato in fig. 9.12.

Come abbiamo visto nel caso dell'effetto de Haas-van Alphen, l'effetto è massimo per le sezioni A della superficie di Fermi che siano sezioni estremali.

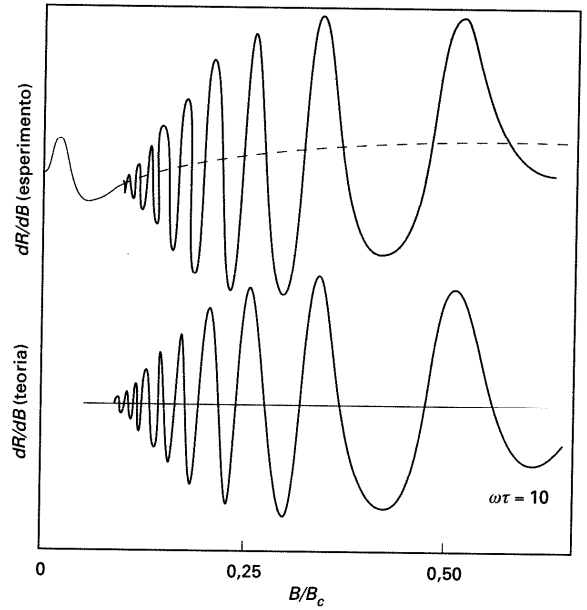


Figura 9.12
Risonanza di ciclotrone degli elettroni del rame. I risultati sperimentali della derivata della resistività superficiale rispetto al campo magnetico sono paragonati alla teoria. La frequenza usata era di 24 GHz ed il campo critico B_c si ottiene dalla (9.87) per $n = 1$. Essendo il campo $\vec{B}$ orientato a 11 gradi dall'asse z, la risonanza dovuta all'orbita sulla "pancia" della superficie di Fermi (vedi fig. 5.4) genera la parte predominante del segnale. [Da A.F. Kip, D.N. Langenberg e T.W. Moore, Phys. Rev. **124**, 359 (1961)].

Le altre orbite intermedie danno luogo a tanti contributi con piccole differenze di fase, che sommando si annullano.

Con misure varie di effetti oscillatori in diverse direzioni del campo magnetico si arriva a costruire una mappa della superficie di Fermi di tutti i metalli. A titolo di esempio riportiamo in fig. 9.13 la superficie di Fermi dello zinco.

9.8.3 Masse efficaci

Nel corso di questo capitolo abbiamo definito due tipi di masse efficaci. La prima dall'equazione cinetica (9.10) risulta (cfr. 9.15)

$$\frac{1}{m_{ij}^\star} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}. \tag{9.88}$$

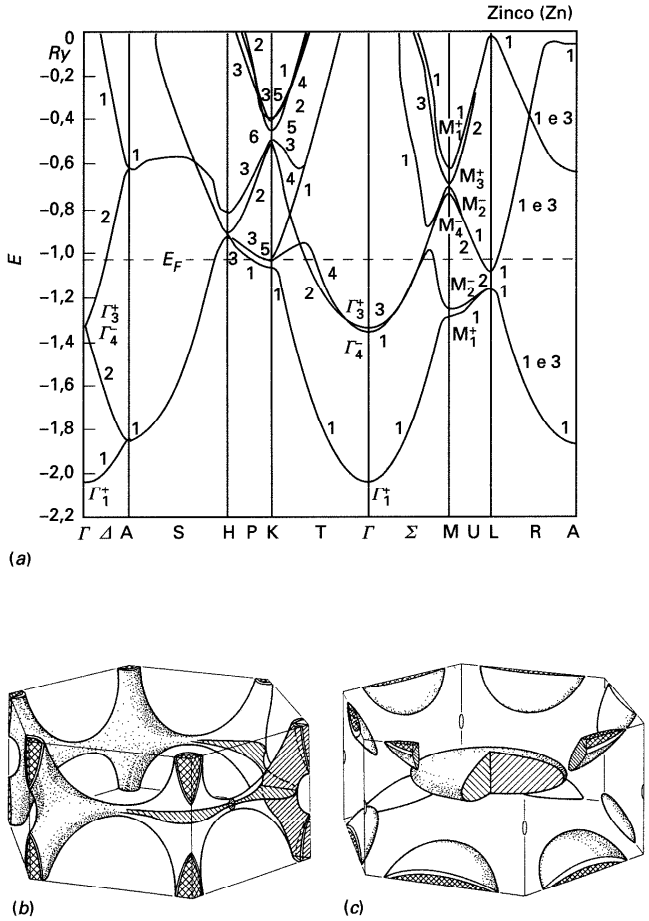


Figura 9.13
Bande di energia dello zinco (*a*) calcolate da P. Sinha e S. Chatterjee, J. Phys. F **7**, 105 (1977), e superficie di Fermi delle buche (*b*) e degli elettroni (*c*). (Da D.F. Gibbons e L.M. Falicov, Phil. Mag. **8**, 177 (1963)). Le buche sono localizzate attorno al punto H e sulla superficie ad anello con cuspidi lungo la linea H-K, mentre gli elettroni sono centrati a Γ, L e K. (La zona di Brillouin del reticolo esagonale compatto è riportata in fig. 5.7).

La seconda, chiamata "massa di ciclotrone", è data dalla (9.64):

$$m_c^\star = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\partial A}{\partial E}.$$

Ricordando la derivazione della (9.64) si può scrivere

$$m_c^\star = \frac{\hbar^2}{2\pi}\oint \frac{dk\cdot dk_\perp}{dE} = \frac{\hbar^2}{2\pi}\oint \frac{dk}{\left(\frac{\partial E}{\partial k}\right)} = \frac{\hbar^2}{2\pi}\oint \frac{|dk|}{\hbar v_F}$$

ove abbiamo usato la definizione (9.5). Si avrà allora:

$$m_c^\star = \hbar\,\frac{\overline{k_F}}{v_F}$$

ove $\overline{k_F}$ indica la media lungo un'orbita che giace sulla sezione della superficie di Fermi perpendicolare a B. Infine

$$\frac{1}{m_c^\star} = \frac{v_F}{\hbar k_F} = \frac{1}{\hbar k_F}\,\frac{1}{\hbar}\,\frac{\partial E}{\partial k} = \frac{1}{p}\cdot\frac{\partial E}{\partial p}. \tag{9.89}$$

Si nota quindi che le due definizioni (9.88 e 9.89) sono in genere diverse e coincidono solo nel caso degli elettroni quasi liberi per i quali le bande di energie isotrope e paraboliche sono rappresentate da $E = \frac{p^2}{2m^\star}$.

9.9 Esercizi proposti

(9.1) ESERCIZIO *Calcolare il campo che produce rottura dielettrica nel silicio ($E_g \simeq 1.2$ eV).*

(9.2) ESERCIZIO *Spiegare perché le transizioni ottiche tra livelli di Landau di una stessa banda sono possibili soltanto per $|\Delta n| = 1$.*

(9.3) ESERCIZIO *Mostrare che, nel caso il campo magnetico sia sul piano (xz), la trasformazione canonica che riduce l'hamiltoniano (9.66) a forma biquadratica è*

$$q = y - \frac{c}{eB_z}(\hbar k_x) + \frac{c}{e}\,\frac{B_x/B_z S}{m_x m_y\left(\frac{B_z^2}{m_x^* m_y^*} + \frac{B_x^2}{m_y^* m_z^*}\right)}$$

$$p = p_y.$$

(9.4) ESERCIZIO *Mostrare che, nel caso di un punto critico a simmetria cilindrica ($m_x^* = m_y^* = m_t$, $m_z^* = m_l$), la dipendenza dei livelli di Landau dalla*

direzione del campo magnetico può essere espressa con una frequenza di ciclotrone efficace

$$\omega_c^{\text{eff}}(\vec{B}) = \frac{eB}{m_{\text{eff}}c},$$

dove

$$\frac{1}{m_{\text{eff}}} = \sqrt{\frac{\cos^2\theta}{m_t^2} + \frac{\sin^2\theta}{m_l m_t}}.$$

9.10 Bibliografia utile

N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).

J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1969).

A.P. Cracknell e K.C. Wong, *The Fermi surface* (Oxford University Press, 1973).

A.B. Pippard, *The dynamics of conduction electrons* (Gordon & Breach, New York, 1972).

I.M. Lifshitz, M. Ya. Azbel, M.I. Kaganov, *Electron Theory of Metals* (Consultants Bureau, New York e Londra, 1973).

Capitolo 10

Proprietà di trasporto di elettroni e fononi

In questo capitolo desideriamo presentare succintamente le proprietà di trasporto relative agli elettroni e ai fononi, perché tipiche dei cristalli perfetti. Menzioneremo il trasporto di atomi quando descriveremo i difetti nei solidi. Premettiamo alla descrizione delle proprietà specifiche qualche considerazione sulla funzione di distribuzione di Boltzmann.

10.1 Equazione di Boltzmann per la funzione di distribuzione

La funzione di distribuzione $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ (funzione di Boltzmann) (che descrive la probabilità di trovare al tempo t una particella con un determinato valore di $\vec{r}$ e $\vec{k}$), in condizioni che dipendono da campi esterni, gradienti di temperatura, effetti di collisioni, o anche gradienti di concentrazione, differerisce dalla funzione di equilibrio di Fermi-Dirac o di Bose-Einstein. Per calcolare $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ occorre imporre la condizione di stazionarietà, cioè presupporre che, fissato un volumetto elementare qualsiasi nello spazio delle fasi $\vec{r}$, $\vec{k}$, il numero di particelle contenute nel volumetto sia costante nel tempo (tante ne escono quante ne entrano). Si avrà:

$$\frac{d}{dt} f(\vec{k}, \vec{r}, t) = 0. \tag{10.1}$$

Questo significa che le variazioni del numero di particelle per le diverse cause devono sommarsi in modo da dare un contributo nullo, il che assicura la conservazione del numero di particelle. Le cause di variazione sono due, lo spostamento normale delle particelle per effetto della loro dinamica e le collisioni con impurezze, vibrazioni, o irregolarità del cristallo. Per la (10.1) si avrà perciò:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{spost}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{coll}} = 0, \tag{10.2}$$

che è la forma sintetica dell'equazione di Boltzmann. Nel seguito trascureremo la dipendenza diretta dal tempo perché ci poniamo in condizioni stazionarie per la funzione di distribuzione.

La variazione del numero di particelle per spostamento si valuta considerando l'incremento temporale di f, $\Delta f = f(t+dt) - f(t)$ in un volumetto elementare dello spazio delle fasi. Il numero delle particelle che al tempo $t+dt$ si trovano nella celletta elementare definita al punto $\vec{r}$ e $\vec{k}$, sarà uguale al numero di particelle che al tempo t si trovava nella celletta dello stesso volume definita nel punto $\vec{r} - \vec{v}dt$, $\vec{k} - \dot{\vec{k}}dt$. Questo in virtù del teorema di Liouville, per cui la densità dei punti dello spazio delle fasi che rappresentano le particelle è costante a tutti i tempi. Potremo perciò scrivere l'incremento nel tempo dt di particelle che sono al punto $\vec{r}$, $\vec{k}$ al tempo t come:

$$\begin{aligned}(\Delta f)_{\text{spost}} &= f(\vec{r}, \vec{k}, t+dt) - f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \\ &= f(\vec{r} - \vec{v}dt, \vec{k} - \dot{\vec{k}}dt, t) - f(\vec{r}, \vec{k}, t).\end{aligned} \tag{10.3}$$

Di qui si ottiene:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{spost}} = -\left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\right) \cdot \vec{v} - \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{k}}\right) \cdot \dot{\vec{k}}. \tag{10.4}$$

Tale incremento deve essere compensato dall'effetto delle collisioni, secondo la (10.2), per cui, sostituendo a $\dot{\vec{k}}$ la sua espressione (9.10) in funzione della forza esterna, si avrà:

$$(\nabla_{\vec{r}} f) \cdot \vec{v} + \frac{1}{\hbar} (\nabla_{\vec{k}} f) \cdot \vec{F} = \left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{coll}}. \tag{10.5}$$

Questa è la forma esplicita dell'equazione di Boltzmann, che lega la funzione di distribuzione a forze esterne e a velocità.

L'equazione di Boltzmann non è facilmente risolubile nei casi concreti. Il problema più difficile è il calcolo del termine di collisione. Occorre una valutazione microscopica della probabilità per unità di tempo che, per collisioni tra portatori o con impurezze, o per creazione o distruzione di fononi, le particelle vengano portate nello stato considerato $\vec{k}$, $\vec{r}$, o lascino tale stato per occupare gli altri stati disponibili. Tale problema viene notevolmente semplificato considerando piccoli spostamenti dall'equilibrio. In tal caso si può allora introdurre un tempo di rilassamento $\tau(\vec{k})$, e supporre che, quando vengano meno le forze esterne, la funzione evolva verso l'equilibrio, a causa delle collisioni, con legge esponenziale nel tempo. Si ottiene allora:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{\text{coll}} = -\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}, \tag{10.6}$$

che implica naturalmente:

$$f = f_0 + Ce^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{10.7}$$

Questo tempo di rilassamento $\tau(\vec{k})$ dipende però dalla natura delle collisioni e dal numero degli eventi microscopici che tendono a ristabilire le condizioni di equilibrio. Esso deve essere calcolato di volta in volta per ogni singolo fenomeno.

È tuttavia possibile ottenere proprietà generali dei fenomeni di trasporto trattando il tempo di rilassamento come una costante fenomenologica. L'equazione (10.5) diventa allora:

$$-\frac{f - f_0}{\tau} = \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{k}}\right) \cdot \frac{\vec{F}}{\hbar} + \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\right) \cdot \vec{v}, \tag{10.8}$$

da cui si ottiene:

$$f(\vec{k}, \vec{r}) \simeq f_0(\vec{k}, T) - \tau \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{k}}\right) \cdot \left(\frac{\vec{F}}{\hbar}\right) - \tau \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\right) \cdot \vec{v}. \tag{10.9}$$

L'equazione precedente può essere risolta in modo iterativo, e al primo ordine vicino all'equilibrio si può usare semplicemente f_0 in luogo di f nel secondo e terzo termine a destra. Si ottiene:

$$f(\vec{k}, \vec{r}) \simeq f_0(E, T) - \tau \left(\frac{\vec{F}}{\hbar}\right) \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}}\right) - \tau \vec{v} \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}}\right). \tag{10.10}$$

Quando ci riferiamo al trasporto di elettroni, che è il caso cui faremo maggiore riferimento, si utilizza la distribuzione di Fermi-Dirac (9.1) e si usano le relazioni $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}}$. In presenza di una forza e di un gradiente di temperatura $\left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}\right)$, si può allora scrivere:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\frac{\partial E}{\partial \vec{k}}\right) = \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \hbar \tag{10.11}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f_0}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}\right) = \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(-\frac{E - E_F}{T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}\right). \tag{10.12}$$

Sostituendo le relazioni precedenti nella (10.10) si ottiene l'espressione della funzione di distribuzione in presenza di campi esterni e di gradienti di temperatura, per piccoli spostamenti dall'equilibrio:

$$f = f_0 - \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \cdot \left(\vec{F} - \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}}\right). \tag{10.13}$$

La precedente espressione della funzione di distribuzione viene usata per calcolare le proprietà di trasporto elettrico e termico. Da essa, usando per le forze l'espressione (9.11) si ottengono anche gli effetti termoelettrici e galvano-magnetici, perché, come si può osservare direttamente nella (10.13), il gradiente di temperatura contribuisce un termine in tutto analogo a quello prodotto da un campo elettrico o da un campo magnetico.

10.2 Conducibilità elettrica

In presenza di un campo elettrico e di un gradiente termico si stabilisce in un metallo un flusso di elettroni e di energia termica costante nel tempo nella direzione del campo o del gradiente di temperatura e ad essi proporzionale al primo ordine. I coefficienti di proporzionalità definiscono la conducibilità elettrica σ, e la conducibilità termica K, e i loro inversi la resistività elettrica e la resistività termica. Consideriamo anzitutto la conducibilità elettrica.

10.2.1 Teoria elementare

Esaminiamo il flusso di cariche prodotto da un campo elettrico esterno con un ragionamento elementare, per poi presentare il fenomeno in modo più generale e specifico per i vari metalli. Consideriamo la superficie di Fermi del gas di elettroni definita al §9.1. Per effetto del campo elettrico $\vec{E}$ essa si sposterà nel tempo δt della quantità suggerita dall'espressione dinamica (9.10):

$$\delta\vec{k}_F = \frac{e\vec{E}}{\hbar}\,\delta t. \tag{10.14}$$

Tale spostamento non aumenterà all'infinito al passare del tempo perché le collisioni produrranno una situazione di equilibrio corrispondente al tempo medio di collisione τ come mostrato nella fig. 10.1. Ogni elettrone avrà un incremento medio di velocità nella direzione del campo. Nel caso di metalli semplici tale incremento, tenendo conto della (9.6) e (9.29), è

$$\delta\vec{v} = \frac{\hbar\delta\vec{k}_F}{m^\star} = \frac{e\vec{E}\tau}{m^\star}\,. \tag{10.15}$$

Se vi sono n elettroni per unità di volume la densità di corrente sarà prodotta da tale variazione di velocità:

$$\vec{J} = cn\delta\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m^\star}\,\vec{E} = \sigma\vec{E}. \tag{10.16}$$

Questa è la legge di Ohm; essa ci consente di definire la conducibilità in funzione del tempo medio di collisione e della massa efficace. Si può anche definire una mobilità μ come conducibilità per elettrone (o buca), in modo che sia

$$\sigma = n|e|\mu, \tag{10.17}$$

con

$$\mu = \frac{|e|\tau}{m^\star}\,. \tag{10.18}$$

In queste formule si sono sempre usati valori medi per τ e $m^\star$, però in realtà solo gli elettroni alla superficie di Fermi contribuiscono alla conduttività, come si mostra affrontando la teoria in modo più generale.

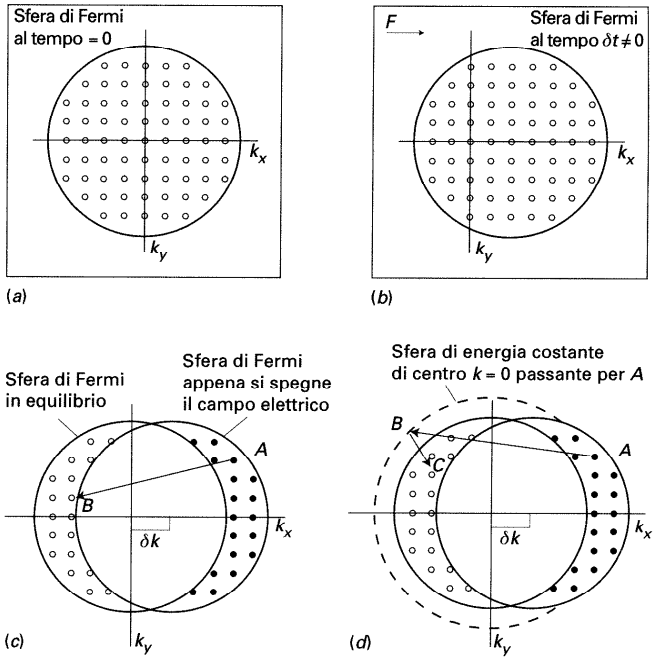


Figura 10.1
(*a*) La sfera di Fermi racchiude tutti gli stati occupati dagli elettroni nello spazio k. In equilibrio senza forze esterne il momento totale è nullo.
(*b*) Sotto l'influenza di una forza costante F che agisce per un tempo δt, ogni elettrone aumenta il suo impulso di $\hbar\delta k = F\delta t$. Tutta la sfera di Fermi trasla di δk.
(*c*) Appena si annulla la forza applicata, i processi di collisione tendono a riportare il sistema in equilibrio. La transizione da uno stato pieno A ad uno stato vuoto B può avvenire con l'emissione di un fonone di opportuna energia ed impulso.
(*d*) L'equilibrio può anche essere raggiunto con uno scattering elastico $A \to B$ in cui non varia l'energia, seguito da un processo anelastico $B \to C$. Lo scattering elastico con imperfezioni reticolari ed impurezze ridistribuisce gli impulsi, l'emissione di fononi riporta l'energia al livello fondamentale.

10.2.2 Calcolo della conducibilità elettrica

Procediamo alla media statistica mediante l'uso della funzione di distribuzione di Boltzmann. La densità di corrente è la carica elettrica per la velocità mediata

sulla funzione di distribuzione nell'unità di volume:

$$\vec{J} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int_{\text{tutto spazio } k} \vec{v} f(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{k}, \tag{10.19}$$

dove il 2 è dovuto alla degenerazione di spin e $f(\vec{k}, \vec{r})$ è la funzione di distribuzione di Boltzmann, per cui adottiamo la soluzione discussa al paragrafo 10.1.

Se la funzione di distribuzione fosse quella di Fermi $f_0(E)$, si vedrebbe subito che la condizione $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$, e $\vec{v}_k = -\vec{v}_{-k}$, ottenibili rispettivamente dalla condizione di inversione del tempo e dalla definizione della velocità implicherebbe corrente nulla, come ci si attende per un sistema all'equilibrio.

Consideriamo il caso di piccoli spostamenti dall'equilibrio. In assenza di gradienti di temperatura e di campi magnetici, si ottiene dalla (10.13)

$$f = f_0 - \tau e \vec{E} \cdot \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \tag{10.20}$$

Sostituendo nella (10.19), e tenendo conto del fatto che f_0 dà contributo nullo, si ottiene per la densità di corrente:

$$\vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \vec{v}(\vec{v} \cdot \vec{E}) \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\vec{k}. \tag{10.21}$$

Questo ci dice che la densità di corrente è:

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}, \tag{10.22}$$

e il tensore di conducibilità σ è definito nel modo seguente:

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int (\vec{v}\vec{v}) \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\vec{k}. \tag{10.23}$$

Introducendo la densità di stati nello spazio $\vec{k}$ già più volte usata nei capitoli precedenti, si ottiene

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\vec{k})(\vec{v}\vec{v}) \frac{dS}{|\nabla_k E|} \left(\frac{-\partial f_0}{\partial E} \right) dE \\ &= e^2 \int_{\text{S.F.}} \tau_F(\vec{k})(\vec{v}\vec{v}) \rho_F dS \end{aligned} \tag{10.24}$$

dove si è definita la densità di stati sulla superficie di Fermi:

$$\rho_F = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla_k E|_{E=E_F}}, \tag{10.25}$$

e si è tenuto conto che $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)$ si comporta nei metalli, dove $kT \ll E_F$, come una funzione $\delta(E - E_F)$ quando si trascuri la variazione del livello di Fermi con la temperatura (vedi § 8.5.3). L'integrale (10.24) è esteso alla superficie di Fermi e ci dice in sostanza che solo gli elettroni sulla superficie di Fermi contribuiscono alla conducibilità del metallo. Tutti i fattori dell'integrando nella (10.24), e in particolare la densità di stati, sono in generale diversi nei diversi punti della superficie di Fermi, e questo definisce il carattere tensoriale della conducibilità e le sue caratteristiche specifiche nei vari metalli.

Quando si considerino metalli semplici, tutti i fattori sono costanti alla superficie di Fermi e il tensore $(\vec{v}\vec{v})$ ha solo elementi diagonali di valore $\frac{v_F^2}{3}$ per la sfericità della superficie di Fermi. Il tensore conducibilità può essere rappresentato come uno scalare che moltiplica il campo elettrico e il suo valore si ottiene subito dalla (10.24) e (10.25) tenendo presente l'espressione (8.59) per gli elettroni del metallo. Si ottiene in tal caso:

$$\sigma = e^2 \tau_F \frac{v_F^2}{3} \frac{1}{\pi^2} \frac{k_F^2 m^\star}{\hbar^2 k_F} = e^2 \tau_F \frac{v_F^2}{3} \left\{ \frac{(2m^\star)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_F} \right\}, \tag{10.26}$$

dove il fattore in parentesi graffe è la densità di stati al livello di Fermi $D(E_F)$. Si può anche esprimere la conducibilità in funzione della densità di elettroni e della massa efficace esprimendo la velocità di Fermi in funzione dell'energia di Fermi ed usando per l'energia di Fermi la sua espressione (8.61) in funzione delle densità di elettroni e della massa efficace. Si ottiene in tal caso:

$$\sigma = e^2 \tau_F \frac{1}{m^\star} \frac{2}{3} \left\{ \frac{(2m^\star)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \right\} E_F^{3/2} = \frac{e^2 \tau_F}{m^\star} n, \tag{10.27}$$

che coincide formalmente con l'espressione (10.17) ottenuta precedentemente con un ragionamento semplicistico. Qui però si è potuto mostrare che solo gli elettroni della superficie di Fermi possono condurre, e che il tempo di rilassamento τ_F è quello che compete agli elettroni sulla superficie di Fermi.

Naturalmente la conducibilità può essere espressa in funzione del "libero cammino medio":

$$\Lambda_F = v_F \tau_F, \tag{10.28}$$

dove v_F è la velocità degli elettroni sulla superficie di Fermi. Il libero cammino medio Λ in generale dipende dal vettore d'onda $\vec{k}$ e può essere direttamente

inserito entro l'integrale della (10.24). Per i metalli semplici esso è costante sulla superficie di Fermi.

Il problema fondamentale della teoria microscopica della conducibilità elettrica nei metalli è il calcolo teorico del tempo di rilassamento $\tau_F(k)$, e quindi del libero cammino medio $\Lambda_F(k)$, su tutti i punti della superficie di Fermi. Occorre per questo conoscere la struttura elettronica del metallo e il meccanismo di diffusione dal quale ha origine il rilassamento.

In pratica accade spesso, sopratutto nei metalli di transizione dove le bande che hanno origine dagli elettroni atomici $d(\ell = 2)$ si incrociano con le bande che hanno origine dagli elettroni $s(\ell = 0)$, che si sommino due contributi del tipo (10.27) con densità e tempi di rilassamento diversi corrispondenti alle due diverse bande attraversate dal livello di Fermi (modello a due bande). Nel caso dei metalli nobili, come abbiamo visto, la superficie di Fermi tocca i confini della zona ridotta e in vicinanza di tali valori di $\vec{k}$ la curvatura delle bande è negativa e la conducibilità è dovuta alle "buche". In quel caso si adotta un modello che utilizza due tipi di portatori con carica opposta e densità diversa, i quali contribuiscono additivamente alla conducibilità.

10.2.3 Considerazioni sui meccanismi fisici che definiscono la conducibilità

Come si può osservare dalla (10.27), le buone proprietà conduttrici del metallo si realizzano quando si hanno molti portatori con piccola massa efficace m^* e con un valore grande del tempo di rilassamento τ_F.

In pratica, quest'ultimo è il fattore principale che qualifica la mobilità e la sua dipendenza dalla temperatura; esso è dovuto alla diffusione degli elettroni da parte di impurezze e di vibrazioni. In generale si dovrebbe calcolare il bilancio tra la probabilità per unità di tempo che un elettrone lasci la superficie di Fermi o entri nella superficie di Fermi, come indicato al § 10.1. L'espressione generale può essere approssimata esprimendo l'azione di ogni centro diffusore sugli elettroni alla superficie di Fermi. Si ottiene allora:

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_F = Nv \int (1 - \cos\theta) I(\theta) d\Omega, \tag{10.29}$$

dove N indica il numero di centri diffusori per unità di volume, v la velocità dei portatori nel metallo, $I(\theta)$ è la sezione d'urto differenziale del processo di diffusione e il fattore $(1 - \cos\theta)$ viene introdotto per pesare maggiormente le diffusioni a grande angolo rispetto alla direzione del campo elettrico.

Due diversi termini di tipo (10.29) contribuiscono alla resistività. L'uno, dovuto alle impurezze, predomina alle basse temperature. L'altro è dovuto alle interazioni con le vibrazioni (i "fononi" descritti al capitolo 6) e può corrispondere alla creazione di un fonone (con fattore $(N + 1)$, o alla distruzione di un fonone (con fattore N). I tre processi di diffusione sono schematicamente indicati nella fig. 10.2

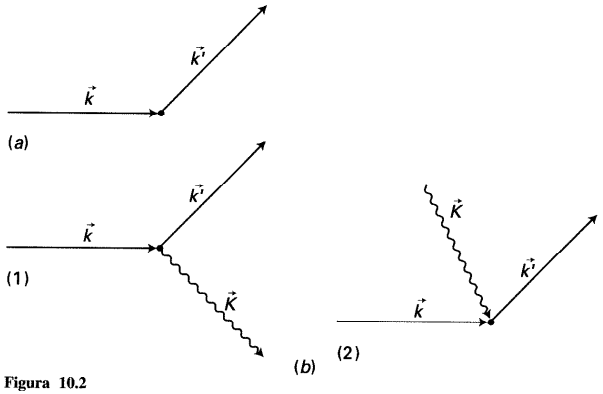


Figura 10.2
Schematizzazione dei processi microscopici che contribuiscono al tempo di rilassamento. La parte a sinistra rappresenta gli stati d'origine e la parte a destra gli stati che risultano dalla collisione. (*a*) urti con le impurezze, (*b*) creazione (1) o distruzione (2) d'un fonone.

(si indicano soltanto le collisioni che producono perdita di velocità, cioè portano ad un aumento di $\frac{1}{\tau_F}$).

I processi dovuti alle impurezze presenti nei metalli, sono indipendenti dalla temperatura e danno un contributo pressoché costante alla conducibilità, che predomina alle basse temperature.

All'aumentare della temperatura intervengono gli effetti dovuti alla creazione e all'assorbimento di fononi, che provocano una grande diminuzione di τ_F, e quindi della conducibilità elettrica σ. Alle alte temperature tali effetti sono proporzionali a T, perché così è la distribuzione di Bose-Einstein del numero di fononi per $kT \gg \hbar\omega$. Questo risultato spiega la dipendenza lineare della resistività ($\rho = 1/\sigma$) dalla temperatura (seconda legge di Ohm) ad alte temperature. L'andamento della conducibilità in funzione della temperatura nei metalli è schematicamente illustrato nella fig. 10.3. Nei semiconduttori è totalmente diverso per le ragioni che vedremo nel capitolo seguente.

Come si può notare nella fig. 10.3, alle bassissime temperature la conducibilità è dominata dal contributo delle impurezze che è sostanzialmente indipendente dalla temperatura. Quando la concentrazione di impurezze aumenta, la resistività può essere dominata dalle impurezze già a temperatura ambiente. Poiché la sezione di diffusione dipende dal potenziale delle impurezze, e questo dipende dall'eccesso di valenza dell'impurezza rispetto alla valenza degli atomi di metallo, la resistività dipenderà dall'eccesso di valenza dell'impurezza sostituzionale. Nell'approssimazione di Born tale dipendenza è quadratica, risultato che è sperimentalmente noto come "regola di Linde". A temperature intermedie il conteggio

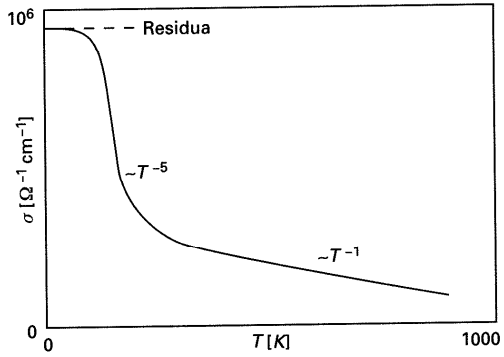


Figura 10.3
Andamento schematico della conducibilità elettrica di un metallo in funzione della temperatura.

dei diversi effetti è molto complesso e conduce ad una dipendenza della conducibilità dalla temperatura di difficile valutazione (in generale proporzionale a T^{-5}).

10.3 Conducibilità termica degli elettroni

Se esiste una differenza di temperatura tra due punti di un solido, esisterà un meccanismo che tende a ristabilire l'equilibrio termodinamico trasferendo energia termica dal punto più caldo al più freddo. Se la differenza di temperatura viene mantenuta si ha una condizione di flusso stazionario di energia termica del tutto analogo al flusso di corrente elettrica in presenza di una differenza di potenziale. Si può definire il coefficiente di conducibilità termica dalla relazione:

$$\vec{\phi}_t = -K_e \vec{\nabla} T, \tag{10.30}$$

dove $\vec{\phi}_t$ è l'energia termica che attraversa l'area unitaria nell'unità di tempo in direzione perpendicolare all'area. La definizione precedente implica un meccanismo di collisione che si oppone al trasporto di energia perché solo in questo caso il flusso termico è proporzionale al gradiente di temperatura $\vec{\nabla} T$. Se tale meccanismo non esistesse potrebbe essere mantenuto infatti un flusso termico anche in assenza di gradiente termico, il che corrisponderebbe ad una conducibilità termica infinita.

Il contributo elettronico alla conducibilità termica si ottiene considerando il flusso di energia termica $dQ = (E - E_F)$ portata dagli elettroni, anziché il flusso di cariche elettriche usato nella (10.19). Si ottiene:

$$\vec{\phi}_t = \frac{2}{(2\pi)^3} \int (E - E_F) \vec{v} f(\vec{k}) d\vec{k}. \tag{10.31}$$

La ragione per cui l'energia termica trasferita dagli elettroni è $(E - E_F)$, come indicato nella (10.31), è termodinamica. Infatti il calore è:

$$dQ = TdS, \tag{10.32}$$

e, dalla definizione di energia libera

$$dF = \mu dN = dU - TdS, \tag{10.33}$$

si ottiene:

$$TdS = dU - \mu dN, \tag{10.34}$$

dove $dU = EdN$ è l'energia interna e il potenziale chimico μ è l'energia libera per aggiunta di una particella, che coincide con il livello di Fermi E_F.

La conducibilità termica K_e si definisce tramite il legame tra flusso di energia e gradiente di temperatura (10.30). È evidente che la conducibilità si ottiene dalla (10.31) tramite la funzione di Boltzmann in presenza di un gradiente di temperatura. Vicino all'equilibrio si può usare la (10.13) e si ottiene:

$$f = f_0 + \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \vec{v} \cdot \frac{(E - E_F)}{T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} . \tag{10.35}$$

Il flusso di energia (10.31) con la definizione (10.30) ci dà l'espressione della conducibilità termica

$$K_e = +\frac{2}{(2\pi)^3} \int \tau(\vec{v}\vec{v}) \frac{(E - E_F)^2}{T} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) d\vec{k}. \tag{10.36}$$

In questo caso occorre usare la relazione più generale, più volte utilizzata, per integrali che contengono la funzione $\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)$, cioè (cfr. par. 8.5.3):

$$\int \varphi(E) \left(\frac{-\partial f_0}{\partial E}\right) dE = \varphi(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial E^2}\right]_{E=E_F} + \dots \tag{10.37}$$

Si ottiene allora, trasformando al solito modo l'integrale nello spazio $\vec{k}$ nell'integrale in dE, e notando che il contributo del primo termine si annulla,

$$K_e = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{S.F.} (\vec{v}\vec{v}) \tau_F \left(\frac{dS}{|\nabla_k E|_{E=E_F}}\right) \left(\frac{\pi^2}{3}\right) \frac{(kT)^2}{T}, \tag{10.38}$$

e, definendo la densità di stati per unità di superficie al solito modo:

$$\rho_F = \frac{1}{4\pi^3} \left(\frac{1}{|\nabla_k E|_{E=E_F}}\right), \tag{10.25}$$

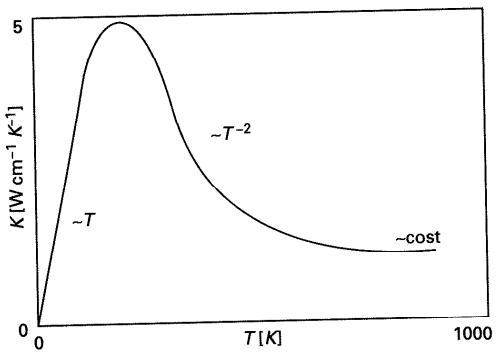


Figura 10.4
Andamento della conducibilità termica di un metallo in funzione della temperatura. È prevalente in questo caso il contributo elettronico.

si ottiene per la conducibilità termica l'espressione

$$K_e = \frac{1}{3}\pi^2(k^2T)\int_{S.F.}(\vec{v}\vec{v})\tau_F\rho dS. \tag{10.39}$$

Di qui si vede che la conducibilità termica dovuta agli elettroni è lineare con la temperatura, ma dipende dal tempo di rilassamento, dalla velocità e dalla densità di stati alla superficie di Fermi esattamente come la conducibilità elettrica. Se il mezzo non è isotropo la conducibilità termica, come la conducibilità elettrica, ha carattere tensoriale.

Si può osservare che l'espressione della conducibilità termica elettronica è del tutto simile a quella della conducibilità elettrica (10.24) e ad ogni temperatura il loro rapporto è una costante. Si ottiene così la *legge di Wiedemann-Franz*:

$$\frac{K_e}{\sigma} = \left(\frac{\pi^2}{3}\right)\frac{k^2}{e^2}T. \tag{10.40}$$

Essa ci dice che il rapporto tra la conducibilità termica degli elettroni nei metalli e la loro conducibilità elettrica è proporzionale alla temperatura con fattore $\pi^2/3(k/e)^2$.

Il risultato è facile a capirsi intuitivamente se si pensa che classicamente l'elettrone trasporta la carica e per effetto della forza $e\vec{E}$, e porta l'energia termica kT sotto la forza termica $k\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$; il rapporto fra la conducibilità termica e quella elettrica sarebbe allora k^2T/e^2, in notevole accordo con il risultato (10.40), perché in questo caso le correzioni introdotte dalla statistica sono uguali nei due casi e si cancellano nel rapporto.

La legge di Wiedemann-Franz è confermata dall'esperienza e ci consente di determinare la dipendenza dalla temperatura della conducibilità termica. Poiché ad

alta temperatura la conducibilità elettrica è proporzionale ad $\frac{1}{T}$, la conducibilità termica tenderà verso un limite costante al crescere di T. A temperature molto basse le cose si complicano per la diffusione anelastica presente, che può produrre differenze nei tempi di rilassamento per i due processi. Nella figura 10.4 riportiamo schematicamente a scopo di esemplificazione l'andamento della conducibilità termica in funzione della temperatura.

10.4 Effetti termo-elettrici

Abbiamo già visto che il gradiente di temperatura contribuisce un termine del tutto analogo ad una forza per quanto riguarda la distribuzione degli elettroni. È allora naturale che si possano considerare effetti di trasporto termico dovuti al campo elettrico (effetto Peltier) ed effetti di trasporto elettrico dovuti al gradiente di temperatura (effetto Seebeck), in modo completamente analogo e contemporaneamente agli effetti diretti.

Basta considerare entrambi i contributi nell'espressione (10.13) per la funzione di distribuzione $f(\vec{k},\vec{r})$ e sostituirli nelle definizioni del flusso di carica elettrica e flusso di energia

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \frac{2}{(2\pi)^3}\int e\vec{v}f(\vec{k},\vec{r})d\vec{k}\\ \vec{\phi}_t &= \frac{2}{(2\pi)^3}\int (E-E_F)\vec{v}f(\vec{k},\vec{r})d\vec{k}.\end{aligned} \tag{10.41}$$

Si ottiene allora, per piccoli valori del campo elettrico $\vec{E}$ e del gradiente di temperatura $\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}$,

$$\vec{J} = K_0e^2\vec{E} - K_1\frac{e}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}\right) \tag{10.42}$$

$$\vec{\phi}_t = K_1e\vec{E} - K_2\frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial \vec{r}}\right) \tag{10.43}$$

dove l'espressione generale dei tensori di risposta lineare così definiti è:

$$K_n = \frac{2}{(2\pi)^3}\int \tau(\vec{v}\vec{v})(E-E_F)^n\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)d\vec{k}. \tag{10.44}$$

Naturalmente la conducibilità elettrica è K_0e^2, la conducibilità termica è $-\frac{K_2}{T}$. Però si può osservare che il trasporto termico produce corrente e la corrente produce trasporto termico in virtù del termine K_1. La condizione di equilibrio, che implica assenza di corrente elettrica e di flusso termico, richiede infatti che ad un gradiente di temperatura si opponga un campo elettrico opportuno, quale previsto dalle equazioni precedenti.

Tra due punti di un metallo a diversa temperatura, a circuito aperto, esisterà una differenza di potenziale (potenziale termoelettrico) che dipende dalle caratteristiche della struttura elettronica del metallo (effetto Seebeck). Poiché le differenze di potenziale si misurano accuratamente solo tra punti a temperatura costante, in pratica l'effetto si misura con due metalli, i cui estremi sono a temperature diverse come nella fig. 10.5. Per avere il valore assoluto in un metallo si può usare come secondo metallo un superconduttore per il quale il potenziale termoelettrico è nullo (si ha corrente in assenza di campo elettrico perché la conducibilità è infinita).

Il potere termoelettrico Q è definito come il fattore di proporzionalità tra il potenziale e la differenza di temperatura, ossia tra il campo elettrico e il gradiente di temperatura, cioè in assenza di corrente, per la (10.42)

$$Q_{TE} = \frac{E}{\nabla_r T} = \frac{K_1}{K_0}\left(\frac{1}{eT}\right). \tag{10.45}$$

Le relazioni (10.42) e (10.43) permettono di spiegare un altro effetto termoelettrico, l'effetto Peltier, per cui ad una corrente elettrica è associato un flusso di calore. In assenza di gradienti di temperatura, le correnti elettriche e termiche diventano

$$J = K_0 e^2 E$$

$$\phi_t = K_1 e E$$

da cui si ricava, usando la (10.45),

$$\phi_t = \frac{K_1}{K_0}\frac{1}{e} J = Q_{TE} T J = \Pi J \tag{10.46}$$

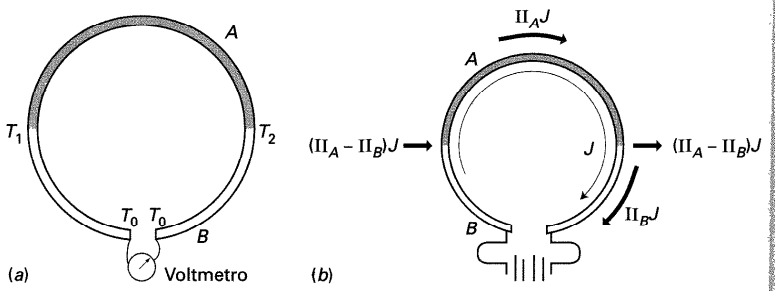


Figura 10.5
(*a*) Effetto Seebeck. Ai capi del voltmetro si misura una differenza di potenziale se le giunzioni dei due conduttori A e B sono a diversa temperatura ($T_1 \neq T_2$). (*b*) Effetto Peltier. Il passaggio di una corrente elettrica J nel circuito formato dai due conduttori A e B genera una corrente termica $(\Pi_A - \Pi_B)J$ entrante in una giunzione ed uscente nell'altra. In questo modo una giunzione si scalda mentre l'altra si raffredda.

Se facciamo scorrere una corrente elettrica J in un circuito formato da due diversi metalli chiusi su una batteria, vi sarà nei due metalli anche una corrente termica, $\Pi_A J$ nel metallo 1 e $\Pi_B J$ nel metallo 2. Alle giunzioni si devono conservare i flussi di calore ed una corrente termica $(\Pi_A - \Pi_B)J$ sarà assorbita ad una giunzione ed emessa all'altra (vedi fig. 10.5). Una giunzione quindi si raffredda metre l'altra si scalda. L'entità del fenomeno dipende dal coefficiente di Peltier Π che è legato al potere termoelettrico Q_{TE} come si vede dalla (10.46).

Per ottenere un effetto marcato di raffreddamento della giunzione fredda, non mascherato dall'effetto Joule sempre presente nei metalli, si usano in pratica dei semiconduttori quali Bi_2Te_3 oppure PbTe o GeTe. Con queste giunzioni, eventualmente usandone molte in serie per aumentare l'effetto, si realizzano piccoli sistemi frigoriferi nei quali correnti di qualche ampère producono temperature di circa 40°C più fredde della temperatura delle giunzioni calde che sono tenute alla temperatura ambiente.

10.5 Conducibilità termica vibrazionale

10.5.1 Coefficiente di conducibilità e teoria fenomenologica

Oltre al trasporto di calore dovuto agli elettroni, che è il contributo predominante nei metalli, si ha una conduzione termica dovuta alle vibrazioni, che è presente in tutti i solidi ed è determinante nei non metalli. In questo caso conviene per semplicità studiare il problema trattando i fononi come particelle. In tal modo ci si riduce praticamente al trasporto di calore nei gas, con la differenza che nel cristallo non c'è conservazione del numero di particelle e che in ogni collisione tra particelle il momento cristallino si conserva a meno di un vettore del reticolo reciproco.

Consideriamo anzitutto il flusso di particelle in una certa direzione x dove esiste un gradiente di temperatura. L'energia termica trasportata da una particella passando a una regione in cui la temperatura è minore di ΔT sarà:

$$Q = c\,\Delta T \tag{10.47}$$

dove c è il calore specifico per particella. Il numero di particelle che attraversa l'unità di superficie per unità di tempo è:

$$J = n v_x, \tag{10.48}$$

dove v_x indica la velocità nella direzione stabilita, scelta per convenzione come asse x e n la densità di particelle. Il flusso di energia termica è perciò:

$$\phi_t = n c v_x\,\Delta T. \tag{10.49}$$

Indicando con τ il tempo medio intercorrente tra collisioni, durante il quale la

particella è libera e si muove con velocità costante, si può esprimere ΔT in funzione del gradiente di temperatura:

$$\Delta T = \left(\frac{dT}{dx}\right) v_x \tau. \tag{10.50}$$

Da qui, in media,

$$\phi_t = n c v_x^2 \tau \left(\frac{dT}{dx}\right). \tag{10.51}$$

Considerando ora il caso tridimensionale e mediando su tutte le direzioni, poiché la velocità quadratica media $v^2 = 3\langle v_x^2 \rangle$, si ha

$$\phi_t = \frac{1}{3} n c \Lambda v \frac{dT}{dx} \tag{10.52}$$

dove si è usata la nozione di libero cammino medio

$$\Lambda = v\tau. \tag{10.53}$$

La conducibilità termica è perciò definita come:

$$K = \frac{1}{3} C_v v \Lambda, \tag{10.54}$$

dove C_v è il calore specifico a volume costante riferito all'unità di volume.

Poiché il calore specifico è noto e la velocità media dei fononi può essere agevolmente calcolata (a basse temperature sarà la velocità del suono, ad alte temperature una media opportuna sulle curve di dispersione) il problema microscopico di base è quello di calcolare il libero cammino medio Λ o equivalentemente il tempo medio tra le collisioni τ, ad esso legato dalla (10.53).

10.5.2 Meccanismi di diffusione dei fononi e calcolo di K

Esistono tre motivi principali a causa dei quali il libero cammino medio assume un valore finito:

i) la collisione fra fononi che può provocare creazione o distruzione di fononi.

ii) gli urti con impurezze o isotopi di massa diversa presenti nel cristallo che cambiano l'impulso del fonone diffuso;

iii) urti con le pareti del solido che pure cambiano l'impulso del fonone diffuso.

A temperature elevate prevale il primo fenomeno perché la probabilità di urti con altri fononi aumenterà proporzionalmente al numero di fononi presenti. A basse temperature prevarranno le diffusioni geometriche dovute alle impurezze o alle pareti.

Consideriamo brevemente l'effetto dei vari meccanismi sulla conducibilità ter-

mica. La diffusione delle pareti è in generale trascurabile, a meno che il libero cammino medio Λ diventi paragonabile ad una delle dimensioni D del conduttore termico (per esempio il diametro di un cilindro conduttore). Questo accadrà in un solido senza impurezze alle più basse temperature. In tal caso è lecito supporre che Λ sia costante e circa uguale al suo limite superiore D, per cui dalla (10.54) si ha:

$$K = \frac{1}{3} C_v D v \propto D T^3. \tag{10.55}$$

A basse temperature si ottiene perciò una dipendenza cubica dalla temperatura, e una dipendenza dalle dimensioni del cristallo, a basse temperature e per piccoli cristalli.

La diffusione causata da impurezze, o da isotopi di massa diversa, o da disordine cristallino, è pure molto importante a tutte le temperature. Essa produce da sola un libero cammino medio che dipende fortemente da $\vec{k}$. Usando la teoria classica, e la formula di Rayleigh per la probabilità di diffusione delle onde (quale si ottiene per le onde elettromagnetiche), si può mostrare che:

$$\Lambda(k) \propto \frac{1}{k^4} \tag{10.56}$$

per diffusione da impurezze o da atomi di massa diversa nel cristallo. In tal caso la conducibilità termica dovrebbe essere ottenuta integrando sullo spazio $\vec{k}$ i termini (10.54), nei quali ogni fattore dipende da $\vec{k}$, e si avrebbe il paradosso che l'integrale diverge a causa dei contributi a grande lunghezza d'onda ($k \to 0$). In realtà questo significa soltanto che i modi di grande lunghezza d'onda non sono diffusi dalle impurezze e vanno considerati separatamente. Essi potrebbero condurre liberamente energia termica, se non ci fossero le interazioni tra fononi a ristabilire l'equilibrio termico.

Per questo nel trasporto termico dovuto ai fononi, i processi di interazione fonone-fonone sono essenziali anche a bassissime temperature dove la maggior parte della resistività è dovuta alle impurezze o alle variazioni di massa. Tenendo conto anche di tali effetti si ottiene, con calcoli che non stiamo a riportare, una dipendenza dalla temperatura del tipo

$$K \propto (T)^{-1/2}. \tag{10.57}$$

L'effetto delle collisioni fonone-fonone è però sempre predominante ad alte temperature, ed è responsabile per il ristabilirsi dell'equilibrio termico. Si può intuire che per tali processi il libero cammino medio di ogni fonone (ossia il tempo τ) sia inversamente proporzionale al numero dei fononi esistenti con i quali può collidere, numero che ad alte temperature, in virtù della distribuzione statistica di Bose-Einstein è proporzionale a T:

$$n(T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \simeq kT/\hbar\omega. \tag{10.58}$$

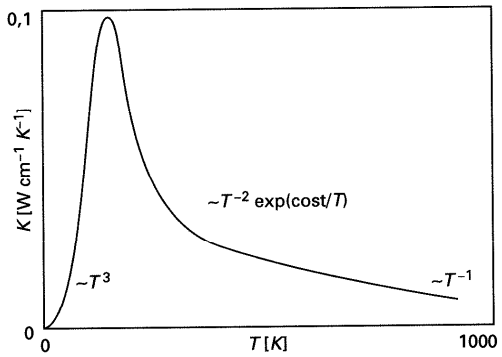


Figura 10.6
Andamento schematico della conducibilità termica dovuta ai fononi (conducibilità termica nei materiali isolanti in cui non si ha contributo elettronico). (Da P. Kocevar, Proprietà di trasporto dei solidi, in Enciclopedia delle Scienze Fisiche, vol. V, p. 359 (Enciclopedia Italiana, Roma, 1995)).

Perciò il libero cammino medio Λ è proporzionale a $(T)^{-1}$, e, essendo il calore specifico costante alle alte temperature, si ha in tale limite,

$$K \propto (T)^{-1}. \tag{10.59}$$

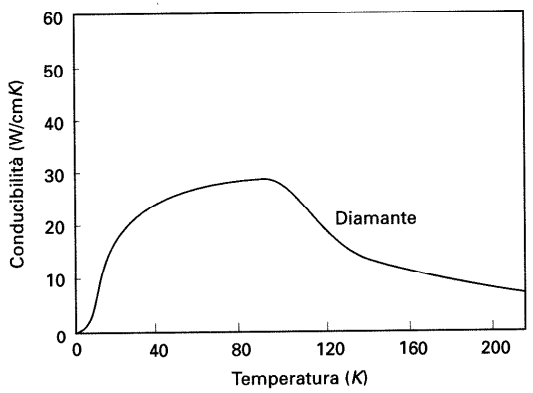


Figura 10.7
Conducibilità termica del diamante in funzione della temperatura. [Da R. Berman, F.E. Simons e J.M. Ziman, Proc. Royal Soc. London **A220**, 171 (1953)].

Nella figura 10.6 riportiamo schematicamente l'andamento della conducibilità termica in funzione della temperatura negli isolanti, dove essa è dovuta soltanto ai fononi.

Un'esemplificazione della dipendenza della conduttività termica della temperatura è riportata per il caso del diamante nella fig. 10.7 dove si possono vedere le regioni corrispondenti ai vari meccanismi di diffusione sopra menzionati.

10.5.3 Processi normali di interazione fonone-fonone

Desideriamo aggiungere qualche osservazione sulla natura dell'interazione fonone-fonone che si è visto essere essenziale alla resistività termica. Essa non esisterebbe nell'approssimazione dei piccoli spostamenti nella quale l'hamiltoniana è quadratica negli spostamenti perché, come abbiamo visto nel capitolo 6, l'hamiltoniana si riduce in tal caso alla somma di hamiltoniane di oscillatori armonici indipendenti. In realtà esistono sempre contributi anarmonici, cioè termini cubici, quartici etc. da aggiungere al potenziale nell'equazione (6.47) e sono questi contributi che, agendo come perturbazioni, producono interazioni tra fononi con creazioni e distruzioni di tali particelle.

Consideriamo per esempio il termine anarmonico principale, cubico negli spostamenti:

$$H' = \frac{1}{3!} \sum_{\substack{i \\ j \\ \alpha}} \sum_{\substack{i' \\ j' \\ \beta}} \sum_{\substack{i'' \\ j'' \\ \gamma}} A_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} i & i' & i'' \\ j & j' & j'' \end{pmatrix} s_\alpha \begin{pmatrix} i \\ j \end{pmatrix} s_\beta \begin{pmatrix} i' \\ j' \end{pmatrix} s_\gamma \begin{pmatrix} i'' \\ j'' \end{pmatrix}, \tag{10.60}$$

dove α, β, γ sono indici per le tre componenti cartesiane dei relativi spostamenti, j, j' e j'' indicano le celle del cristallo, e i, i' e i'' indicano gli atomi della cella elementare. I coefficienti numerici $A_{\alpha\beta\gamma}\begin{pmatrix} i & i' & i'' \\ j & j' & j'' \end{pmatrix}$ dipendono dalla conoscenza dettagliata delle forze di interazione interatomiche nel cristallo, e spesso vengono trattati come parametri che producono effetti almeno un ordine di grandezza più piccoli dei corrispondenti coefficienti $D_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} i & i' \\ j & j' \end{pmatrix}$ della (6.47). Sostituendo nella (10.60) le espressioni degli spostamenti (6.50a) in funzione delle coordinate normali $Q(\vec{k},\sigma)$, dove σ indica una curva di dispersione particolare, si ottiene la perturbazione (10.60) nella forma:

$$H' = \frac{1}{6} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{k}''} \sum_{\sigma\sigma'\sigma''} A(\vec{k},\sigma;\vec{k}',\sigma';\vec{k}'',\sigma'')Q(\vec{k},\sigma)Q(\vec{k}',\sigma')Q(\vec{k}'',\sigma''), \tag{10.61}$$

dove ogni fattore $Q(\vec{k},\sigma)$ risulta moltiplicato per $e^{-i\omega_\sigma(k)t}$ o $e^{+i\omega_\sigma(k)t}$ in modo che la perturbazione H' contenga la dipendenza dal tempo.

L'effetto della perturbazione (10.61) sugli stati dell'hamiltoniana imperturbata, oltre a quello trascurabile di modificare le frequenze proprie, è di produrre transizioni che coinvolgono tre fononi.

Infatti ognuno dei fattori $Q(\vec{k},\sigma)$ della (10.61) produce creazione e distruzione di un fonone quando applicato agli stati della hamiltoniana imperturbata, perché ricordiamo che ogni coordinata normale è esprimibile come $Q = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\,(a^+ + a)$. I prodotti (10.61) diventano perciò sei termini che coinvolgono tre fononi in tutte le combinazioni di creazione e distruzione. Di questi termini, la creazione o la distruzione di tre fononi possono essere subito esclusi perché non conservano l'energia, e rimangono solo processi nei quali due fononi collidono e scompaiono per generarne un terzo di energia superiore, o viceversa un fonone è sostituito da due di energia inferiore. Tali processi soddisfano le condizioni:

$$\omega + \omega' = \omega'', \tag{10.62}$$

$$\vec{k} + \vec{k}' = \vec{k}'' + \vec{h}, \tag{10.63}$$

dove ω'' è la frequenza e $\vec{k}''$ il vettore d'onda del fonone creato da due o distrutto per produrne due. La (10.62) indica la conservazione dell'energia e la (10.63) corrisponde alla conservazione dell'impulso che, come in tutti i processi cristallini, è sempre definito a meno di un vettore del reticolo reciproco.

Si chiamano processi normali (N) le collisioni a tre fononi nelle quali $\vec{h} = 0$, cioè il vettore d'onda si comporta come un vero impulso $\hbar\vec{k}$. Tali processi sono i soli possibili quando la somma $\vec{k}+\vec{k}'$ è all'interno della zona ridotta, cioè per vettori d'onda di modulo inferiore a metà del più piccolo vettore del reticolo reciproco. Si può perciò dire che i processi N sono i prevalenti a basse temperature, quando solo fononi di bassa frequenza sono eccitati.

È importante tuttavia osservare che tali processi non consentono di mutare il valore della densità di corrente

$$\phi_t = \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} n_\sigma(k,\omega)\hbar\vec{k} \tag{10.64}$$

presente ad un dato istante, perché essi non producono nessuna variazione di impulso (il fonone creato ha lo stesso impulso della somma dei due fononi distrutti). Questo significa che se esistessero solo i processi normali non si potrebbe ristabilire l'equilibrio termico quando a un certo istante si avesse $\phi_t \neq 0$. La corrente di fononi continuerebbe a fluire e a trasportare energia termica anche in assenza di un gradiente di temperatura, il che implicherebbe una conducibilità termica infinita per la (10.30).

Occorre perciò un altro meccanismo che consenta nella (10.49) diffusione di fononi da parte di altri fononi con cambiamento dell'impulso totale.

10.5.4 Processi "Umklapp" (U) di interazione fonone-fonone

Per assicurare il ristabilirsi dell'equilibrio termico occorre poter modificare la densità di corrente ϕ_t con i processi a tre fononi del tipo sopradescritto. Peierls ha mostrato che questo è possibile solo con il contributo di termini del tipo (10.63) nei quali il vettore del reticolo reciproco è diverso da zero. Processi di questo tipo sono stati chiamati "Umklapp" nella letteratura in lingua tedesca dove sono stati originariamente introdotti. Nella fig. 10.8 mostriamo schematicamente che un processo N non cambia il valore di $\vec{k}$ mentre un processo U può produrre una diminuzione di $\vec{k}$.

L'esistenza di processi U implica la presenza di fononi con $k \geq k_0$, dove k_0 è la quarta parte di un vettore del reticolo reciproco. Questo implica che a basse temperature la resistenza termica sia proporzionale a:

$$n(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1} \simeq e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}. \tag{10.65}$$

Allora nell'eq. (10.54)

$$\Lambda \propto e^{+\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \tag{10.66}$$

dove ω_0 è la frequenza minima dei fononi che possono produrre processi U. Questo produrrebbe una conducibilità tendente all'infinito per $T \to 0$, e comunque

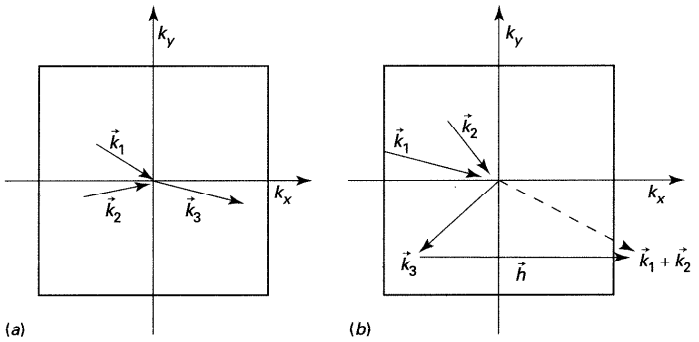


Figura 10.8
Collisioni di fononi in un reticolo bidimensionale: (*a*) normale con $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3$ e (*b*) "Umklapp" con $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{h}$. In quest'ultimo caso, il fonone risultante $\vec{k}_3$ (trascurando, a causa della periodicità, il vettore di reticolo reciproco) ha componente lungo k_x di direzione opposta a quella dei fononi annichilati $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$.

molto più grande di quella osservata a basse temperature. Il paradosso è però soltanto apparente perché alle bassissime temperature la resistività è sostanzialmente dominata dalla diffusione dalle impurezze e dalle pareti, mentre i processi U sono comunque essenziali soltanto per ristabilire l'equilibrio termico.

I ragionamenti precedenti possono essere facilmente estesi a termini anarmonici del quarto ordine etc. pur di considerare tutti i possibili processi a quattro fononi o coinvolgenti un numero maggiore di fononi. Tali processi sono tanto meno probabili quanto maggiore è il numero dei fononi coinvolti, però sono importanti nel ristabilimento dell'equilibrio termico a basse temperature perché consentono cambiamenti di impulso anche con fononi di bassa energia attraverso processi U.

10.6 Diffusione di particelle materiali

Abbiamo visto che il trasporto del calore è dovuto sia alla diffusione di elettroni che alla diffusione di fononi, e può essere comunque espresso tramite un gradiente di temperatura.

In modo del tutto analogo si può mostrare che il trasporto di materia può essere collegato ad un gradiente della concentrazione $n(\vec{r})$, e di tale gradiente si può trovare un effetto nella funzione di distribuzione di Bolzmann.

La trattazione può essere semplificata in modo analogo a quello sviluppato per i fononi, con la differenza che in questo caso si ha conservazione di materia, cioè del numero di particelle. Per questo, se si definisce il flusso di particelle $\vec{J}$, come $n\delta\vec{v}$, cioè come numero di particelle che attraversa l'unità di area nell'unità di tempo, deve valere la condizione generale di conservazione del numero

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0. \tag{10.67}$$

Questa condizione, associata alla proporzionalità tra il flusso di particelle e il gradiente di concentrazione

$$\vec{J} = -D\,\vec{\nabla} n, \tag{10.68}$$

ci fornisce il modo di legare il fenomeno della diffusione di particelle ad un tensore di diffusione D, che nel caso di isotropia si riduce ad un semplice coefficiente di diffusione.

Le equazioni accoppiate (10.67) e (10.68) furono introdotte da Fick già nel 1855, e sono perciò chiamate equazioni di Fick. Esse presiedono a tutti i fenomeni di trasporto di materia e devono essere aggiunte ai processi di trasporto discussi precedentemente per il campo elettrico e il gradiente di temperatura. Non ci addentreremo in una trattazione generale della diffusione di materia, cioè nello studio del tensore di diffusione dei cristalli. Ci basti introdurne l'esistenza, per utilizzare il fenomeno quando ci sarà utile in situazioni particolari (per esempio diffusione di elettroni alle giunzioni di semiconduttori, o diffusione di atomi da un punto all'altro dei cristalli).

10.7 Esercizi proposti

(10.1) ESERCIZIO *Spiegare la ragione per cui metalli con superficie di Fermi che tocca il limite di zona (per esempio Cu, o Ag), hanno conducibilità elettrica particolarmente elevata.*

(10.2) ESERCIZIO *Dare una stima del tempo di rilassamento τ_F, dovuto alle impurezze, supponendo una sezione d'urto isotropa di $4 \cdot 10^{-16}$ cm^2 per gli elettroni, una velocità media degli elettroni corrispondente a un livello di Fermi di 2 eV e una massa effettiva uguale a quella dell'elettrone libero, con una concentrazione di impurezze di 10^{20} cm^{-3}.*

(10.3) ESERCIZIO *Con i dati dell'esercizio precedente, calcolare la resistività specifica del materiale.*

(10.4) ESERCIZIO *Dimostrare la formula di Rayleigh (10.56) per il caso di onde diffuse da una impurezza.*

(10.5) ESERCIZIO *Stabilire un legame tra il coefficiente di diffusione D e la mobilità μ degli elettroni, nel caso la corrente e la diffusione sia dovuta agli stessi portatori* $\left(\textit{Relazione di Einstein } \mu = \frac{eD}{kT}\right)$.

10.8 Bibliografia utile

J. Ziman, *Principles of the theory of solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1969).

R.E. Peierls, *Theory of Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1955).

J. Philibert, *Diffusion et transport de la matière dans les solides* (Les éditions de physique, Les Ulis, 1985).

P. Kocevar, *Proprietà di trasporto dei solidi*, in Enciclopedia delle Scienze Fisiche, (Enciclopedia Italiana, Roma, 1995) vol. V, p. 358.

Capitolo 11

I semiconduttori

11.1 Considerazioni generali

Nei capitoli precedenti abbiamo descritto proprietà statiche, dinamiche, e di trasporto, facendo riferimento a metalli o isolanti. Però già dal primo ottocento Alessandro Volta, nella sua classificazione dei conduttori di elettricità, aveva riconosciuto l'esistenza di materiali dalle caratteristiche intermedie, cattivi conduttori e cattivi isolanti. La loro resistività elettrica è tra 10^{-5} e 10^{4} Ω m, contro valori tipici di 10^{-8} per un metallo e di 10^{10} per un isolante. Una caratteristica peculiare di tutti questi materiali, già messa in luce da Michael Faraday nel 1843 nel caso del solfuro d'argento, è il fatto che la loro resistività diminuisce anziché aumentare con l'aumentare della temperatura. Alla fine del secolo scorso F. Braun rivelò la proprietà di rettificare la corrente (permetterne il flusso in una direzione e non nella direzione opposta) al contatto con un metallo nel caso del solfuro di piombo, e W. Smith la proprietà di fotocondurre (aumentare la propria conducibilità per effetto di illuminazione) nel caso del selenio.

Oggi le proprietà di questi materiali sono tanto utilizzate e di tale importanza per le applicazioni che ad esse dedichiamo questo ampio capitolo.

Semiconduttori sono quei materiali caratterizzati dal fatto che, pur avendo tutti gli stati della banda di valenza occupati dagli elettroni allo zero assoluto, e i livelli a più alta energia separati dagli stati occupati da un intervallo di energia proibita E_g, ad alta temperatura, quando kT diventa dell'ordine di E_g, hanno un apprezzabile numero di elettroni nella banda di conduzione, che si comportano come elettroni liberi di metalli. Questi elettroni, e le "buche" che sono rimaste nella banda di valenza, conducono la corrente e il calore, contribuiscono al calore specifico, e producono tutti gli effetti che produrrebbero nei metalli con densità e massa effettiva corrispondenti. Però in questo caso varia con la temperatura la densità dei portatori, oltre alla loro mobilità.

Sono quindi semiconduttori tutti quei materiali la cui conducibilità è praticamente diversa da zero solo al di sopra di una temperatura critica e aumenta

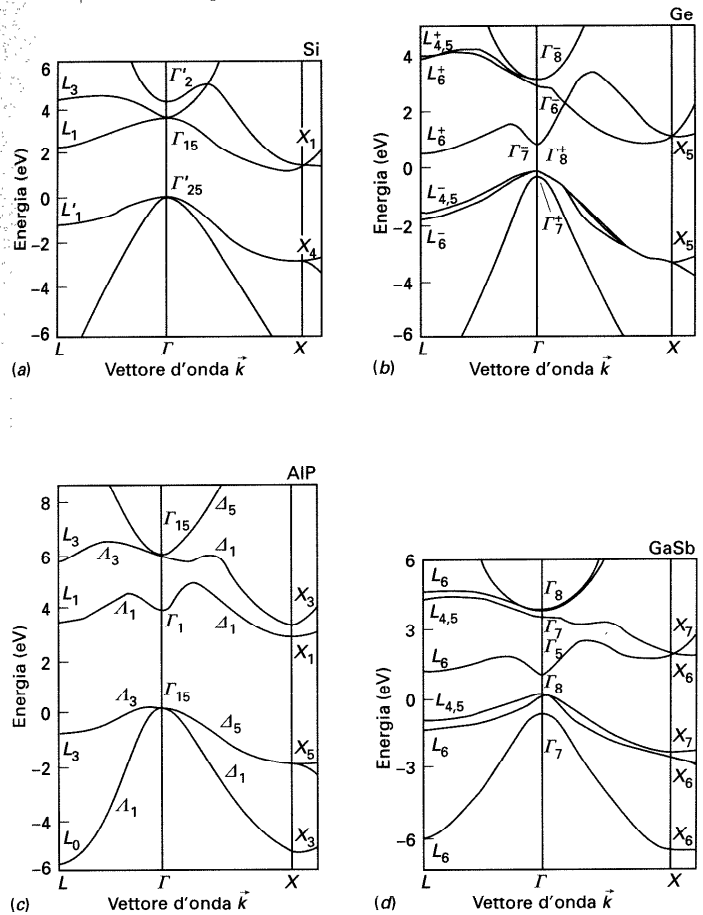


Figura 11.1
Struttura tipica delle bande di energia in vicinanza del gap di semiconduttori a simmetria del diamante e della zincoblenda, con indicazione della simmetria degli stati. (*a*) Bande del silicio senza interazione spin-orbita. In questo caso si usa la notazione del gruppo semplice (vedi tabella 4.2). (*b*) Bande del germanio con interazione spin-orbita. In questo caso si usa la notazione del gruppo doppio. (*c*) Bande del fosfuro di alluminio (zincoblenda) senza interazione spin-orbita. Si usano le notazioni del gruppo semplice T_d (vedi tabella 4.4). (*d*) Bande dell'antimoniuro di gallio con interazione spin-orbita. Si usano le notazioni del gruppo doppio (vedi tabella 4.4).

esponenzialmente al crescere della temperatura. Perché la temperatura critica sia praticamente raggiungibile occorre che l'intervallo di energia proibita E_g sia al massimo di circa due eV. Se $E_g \gg 2 \div 3$ eV il materiale è sempre isolante, e non è il caso di occuparsi di effetti dovuti al trasporto di elettroni. In pratica il confine tra semiconduttori e isolanti non è molto netto, e ci sono sostanze che possono essere considerate come isolanti fino a quando non si considerino le loro proprietà a temperature sufficientemente elevate.

I semiconduttori a piccola gap di energia hanno interessanti proprietà di trasporto già a temperatura ambiente. I più studiati sono i cristalli di elementi del gruppo IV (Si, Ge, Sn) e i composti III-V, nei quali i due atomi per cella elementare sono l'uno del III gruppo e l'altro del V gruppo (per esempio AlP, GaAs, InSb etc.). Le loro strutture cristalline (del tipo zincoblenda (T_d) e diamante (O_h)) sono state descritte nel cap. 1. A questa categoria appartengono anche alcuni composti II-VI (CdS per esempio) e I-VII (CuCl e CuBr per esempio). Tutti questi composti hanno otto elettroni di valenza che occupano completamente le bande leganti degli stati s e p degli atomi corrispondenti, come mostrato nel cap. 5. In tutti il livello di massima energia delle bande di valenza è triplamente degenere (Γ_{15} in T_d) e per interazione spin-orbita si separa nei due stati $\Gamma_8(J = 3/2)$ e $\Gamma_7(J = 1/2)$. Nel Ge il minimo della banda di conduzione è nel punto L della zona di Brillouin $\left(k = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)\right)$ mentre nel Si il minimo della banda di

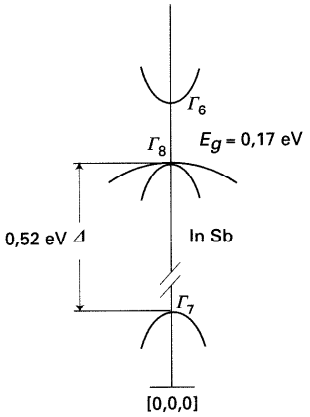


Figura 11.2
Schema a bande vicino al punto Γ ($k = 0$) di InSb. Si noti che la separazione spin-orbita Δ è molto aumentata e la separazione $\Gamma_8 - \Gamma_6$ è grandemente ridotta per gli effetti relativistici.

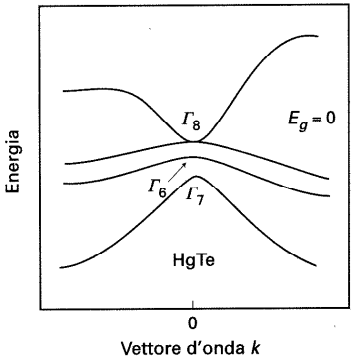


Figura 11.3
Schema a bande di HgTe, dove si vede che lo stato Γ_6 è sceso sotto lo stato Γ_8, che è quindi occupato soltanto a metà. Il semiconduttore in questo caso è a "gap" nulla.

conduzione è nella direzione Δ ($k = \frac{2\pi}{a}(\alpha, 0, 0)$ con $\alpha = 0.83$) (si veda la fig. 5.2 per i punti critici della zona di Brillouin). Risultati di questo tipo vengono ottenuti con calcoli accurati dei livelli elettronici del tipo di quelli descritti nel cap. 4, e sono sperimentalmente verificati, come vedremo. Ricordiamo nuovamente in fig. 11.1 la struttura delle bande di valenza e di conduzione del Si e del Ge, del AlP e del GaSb in vicinanza della regione di energia proibita, E_g. Ripetiamo in tale figura le notazioni del gruppo semplice, utilizzate quando gli effetti relativistici non vengono considerati, e le notazioni del gruppo doppio quando si tiene conto degli effetti relativistici, e in particolare delle separazioni spin-orbita. Riportiamo inoltre nella fig. 11.2 lo schema della struttura a bande vicino a $k = 0$ del composto InSb per mostrare che la gap di energia proibita E_g si è ridotta per l'aumento dal parametro reticolare, e anche come conseguenza dell'aumento dell'interazione spin-orbita.

Tabella 11.1a
Punti critici delle bande di alcuni semiconduttori cubici del gruppo IV o III-V e loro energie. Si indica il massimo della banda di valenza e il minimo della banda di conduzione (in parentesi sono indicati alcuni massimi e minimi secondari). A volte si usa la notazione del gruppo semplice quando gli effetti relativistici sono trascurabili. Le energie degli stati di conduzione sono riportate nella quarta colonna. Nella quinta colonna è riportata la separazione spin-orbita Δ e le energie di eventuali altri massimi. (Le energie sono in eV., e riferite al massimo della banda di valenza). I dati sono a temperatura ambiente.

Mat.	Valenza	Conduz.	E_g (E'_c)	Δ (E'_v)
C	$\Gamma_8^+(\Gamma_7^+)$	$\Delta_1(\Gamma_{15})$	5.48 (7.3)	0.006
Si	$\Gamma_8^+(\Gamma_7^+)$	$\Delta_1(L_1;\Gamma_{15})$	1.11 (1.65; 3.40)	0.044
Ge	$\Gamma_8^+(\Gamma_7^+)$	$L_6^-, (\Gamma_6^-, X_1)$	0.66 (1.0; 1.3)	0.290
α-Sn (grigio)	$\Gamma_8^+(\Gamma_7^-, \Gamma_7^+)$	$\Gamma_8^+(L_6^+)$	0.0 (0.09)	0.413 (0.8)
BN	Γ_{15}	$X_1(\Gamma_{15})$	$\sim$ 6.4 ($\sim$ 14)	
AlN	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	Γ_6	$\sim$ 6.28	
AlAs	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	$X_1(\Gamma_{15})$	2.14 (3.14)	0.275
GaP	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	$\Delta_5(\Gamma_6)$	2.272 (2.780)	0.08
GaAs	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	$\Gamma_6(X;L_1)$	1.42 (2.18; 1.85)	0.340
InP	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	$\Gamma_6(X_6;L_6)$	1.34 (2.04;1.74)	0.11
InAs	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	Γ_6	0.359	0.41
InSb	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	Γ_6	0.180	0.98

Tabella 11.1b
Punti critici delle bande di alcuni semiconduttori a simmetria cubica II-VI e I-VII e loro energie (sono indicati i massimi della banda di valenza e i minimi di conduzione, in parentesi massimi e minimi secondari). Le energie degli stati di conduzione sono riportati nella quarta colonna e le separazioni spin-orbita Δ, nella quinta. (Energie in eV., riferite al massimo della banda di valenza). I dati sono a temperatura ambiente, se non altrimenti specificato. Le notazioni del gruppo semplice sono spesso usate quando gli effetti relativistici non sono di interesse.

Mat.	Valenza	Conduz.	E_g (E'_c)	Δ (E'_v)
BeS	Γ_{15}	$X_1(\Gamma_{15})$	$\sim$ 4.17 (6.10)	
MgO (str. NaCl)	$\Gamma_{15}(\Gamma_6^-)$	Γ_1	7.7 (85 K)	$\sim$ 0.025
ZnS	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	Γ_6	$\sim$ 3.74	$\sim$ 0.02
ZnSe	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	Γ_6	2.77	$\sim$ 0.45
CdS	$\Gamma_{15}(L_3)$	$\Gamma_6(L_1)$	2.5 (4.3)	? (0.7)
β-HgS	Γ_8	Γ_8	0	
HgTe	$\Gamma_8(\Gamma_6)$	Γ_8	0	(0.304)
CdTe	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	Γ_6	$\sim$ 1.5	0.9
γ CuCl	$\Gamma_7(\Gamma_8)$	Γ_6	3.395 (4.2 K)	0.066
CuBr	$\Gamma_8(\Gamma_7)$	Γ_6	3.077 (4.2 K)	0.156
AgCl (str. NaCl)	$L_3(\Gamma_{15})$	Γ_1	3.252 (4.2 K)	0.05 (1.883)
AgBr (str. NaCl)	$L_3(\Gamma_{15})$	Γ_1	2.684 (2 K)	0.28 (1.592)

Si possono ottenere semiconduttori a gap zero quando il livello $J = 3/2$ (Γ_8) è più alto in energia del livello Γ_6, che prima era di conduzione. La situazione è esemplificata nel caso di HgTe che è schematicamente riportato nella fig. 11.3. In tal caso il livello di Fermi cade proprio a Γ_8 nel punto di contatto delle due bande e la superficie di Fermi si riduce a un punto con densità di stati nulla. Una tale situazione si presenta anche nello stagno grigio (simmetria diamante come C, Si, e Ge), e nella grafite bidimensionale come mostrato nel cap. 5.

Oltre ai semiconduttori a simmetria cubica, esistono moltissimi altri semiconduttori a simmetria uniassiale, quali il CdS a struttura della Wurzite, il PbI_2, il GaS e GaSe etc. Molti dei composti esistenti in natura hanno struttura elettronica di semiconduttore. Nelle tabelle 11.1a) e b) sono riportati i valori di E_g e della separazione spin-orbita Δ di numerosi semiconduttori, con indicazione delle relative simmetrie degli stati di valenza e di conduzione. Una conseguenza del piccolo valore della gap E_g è in tutti i semiconduttori l'elevato valore della costante dielettrica (dell'ordine di 10), per cui vedremo che l'energia coulombiana

che lega elettroni in eccesso alle impurezze presenti nei cristalli è molto piccola, e anche a basse temperature tali elettroni possono passare nella banda di conduzione. Molto importante in ogni semiconduttore è perciò il tipo di impurezze presenti. Impurezze a valenza superiore a quella dell'atomo che sostituiscono (per es. As, P in Ge) introducono elettroni in più e aumentano il numero di elettroni nella banda di conduzione, mentre impurezze a valenza inferiore (per es. Ga, Al in Si) introducono elettroni in meno e aumentano il numero delle buche nella banda di valenza. Nel primo caso il semiconduttore si dice di tipo n e nel secondo caso di tipo p, negativi e positivi nei due casi essendo i portatori di carica responsabili della corrente.

Vedremo nel seguito alcune proprietà tipiche dei semiconduttori in relazione alla loro struttura elettronica. Desideriamo per il momento segnalare che i valori di E_g dipendono sempre dalla temperatura, anzitutto perché l'aumento di temperatura accresce il parametro reticolare (diminuendo l'interazione tra gli atomi e quindi tutte le separazioni), e poi per effetto dell'accresciuto contributo dell'interazione elettrone-fonone, che abbassa la banda di conduzione. Dati sperimentali sulla dipendenza di E_g da T sono riportati nella tabella 11.2.

Tabella 11.2
Dipendenza della "gap" di energia dalla temperatura in alcuni semiconduttori del gruppo IV e III-V (energie in eV).

Semicond.	Tipo di "gap"	0 K	300 K	Dipendenza da T
Si	Indiretta	1.17	1.11	$1.17 - \frac{4.37 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 636}$
Ge	Indiretta	0.74	0.66	$0.74 - \frac{4.77 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 235}$
GaAs	Diretta	1.519	1.424	$1.519 - \frac{5.405 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 204}$
AlAs	Indiretta	2.239	2.163	$2.239 - \frac{6 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 408}$
GaP	Indiretta	2.338	2.261	$2.338 - \frac{5.771 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 372}$
InAs	Diretta	0.420	0.360	$0.420 - \frac{2.5 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 75}$
InSb	Diretta	0.236	0.172	$0.236 - \frac{2.99 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 140}$

11.2 Statistica dei portatori

Abbiamo già visto che la conducibilità elettrica è data da

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h, \tag{11.1}$$

dove n_e e n_h indicano rispettivamente il numero di elettroni per unità di volume nella banda di conduzione e il numero di buche nella banda di valenza, e in prima approssimazione

$$\mu = \frac{e\tau}{m^\star} \tag{11.2}$$

è la mobilità dei portatori. Si può osservare dalla (11.1) e (11.2) che la carica compare al quadrato nella conducibilità, e quindi elettroni e buche sono portatori di correnti che hanno la stessa direzione. La dipendenza di σ dalla temperatura, nel caso dei semiconduttori, è determinata principalmente dal numero dei portatori e per questo è di tipo esponenziale.

Allo zero assoluto n_e e n_h sono nulli perché gli elettroni sono tutti nella banda di valenza che occupano completamente. A $T \neq 0$, fissando lo zero al massimo della banda di valenza, si ha:

$$n_e = \int_{E_g}^{\infty} D_c(E) f_0(E) dE, \tag{11.3}$$

e

$$n_h = \int_{0}^{-\infty} D_v(E)[1 - f_0(E)] dE, \tag{11.4}$$

dove $D_c(E)$ e $D_v(E)$ indicano le densità di stati nella banda di conduzione e di valenza e $f_0(E)$ è la funzione di distribuzione statistica di Fermi-Dirac. La conservazione del numero totale di elettroni ci dice immediatamente che nel semiconduttore intrinseco (senza impurezze) deve essere

$$n_e = n_h. \tag{11.5}$$

Abbiamo visto inoltre che l'integrando della (11.4) si può trasformare in una funzione di occupazione per le buche pur di cambiare segno alle energie e contare l'energia delle buche da zero in giù come positiva

$$1 - f_0(E) = f_0(E_h) = \frac{1}{e^{\frac{-E_h + E_F}{kT}} + 1}; \tag{11.6}$$

la formula (11.4) diventa allora

$$n_h = \int_{0}^{\infty} f_0(E_h) D_v(E_h) dE_h. \tag{11.7}$$

Per determinare la posizione del livello di Fermi e il numero di portatori conviene sviluppare le bande di energia attorno agli estremi e limitarsi ai termini quadratici. Questa approssimazione è chiamata della "massa efficace" ed è giustificata dal fatto che i contributi rilevanti sono ad energie vicine agli estremi della banda. Si ha allora:

$$E_e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^\star} + E_g, \tag{11.8}$$

e

$$E_h = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^\star}.$$

La densità di stati è perciò data per gli elettroni (cfr. 8.80) da

$$D_c(E) = C_e \sqrt{E_e - E_g}, \tag{11.9a}$$

con

$$C_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^\star}{\hbar^2} \right)^{3/2};$$

e per le buche da

$$D_v(E_h) = C_h \sqrt{E_h}, \tag{11.9b}$$

con

$$C_h = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^\star}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Il calcolo è più semplice se si approssima la funzione di Fermi con la formula di distribuzione classica, il che è giustificato dal fatto che $E - E_F \gg kT$, come verificheremo a posteriori. Per il numero di elettroni in banda di conduzione si ottiene allora

$$\begin{aligned} n_e &= C_e \int_{E_g}^{\infty} e^{-\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \sqrt{E - E_g} dE \\ &= C_e e^{\frac{E_F}{kT}} e^{-\frac{E_g}{kT}} \int_{0}^{\infty} \sqrt{E'} e^{-\frac{E'}{kT}} dE' \\ &= 2 \left(\frac{2\pi m_e^\star kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F - E_g}{kT}}, \end{aligned} \tag{11.10}$$

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO - BICOCCA BIBLIOTECA CENTRALE

dato che l'ultimo integrale vale $\frac{kT}{2}\sqrt{\pi kT}$.

(Ricordiamo che l'integrale di Poisson $I_2(x) = \int_0^\infty x^2\, e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} I_0(x)$, $I_0(x) = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}}$). Per il numero di buche si ottiene analogamente

$$n_h = \int_0^\infty e^{\frac{-E_h - E_F}{kT}} C_h \sqrt{E_h} dE_h = 2\left(\frac{2\pi m_h^\star kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_F}{kT}}. \tag{11.11}$$

Un importante risultato, che non dipende dalla posizione del livello di Fermi, si ottiene considerando il prodotto della (11.10) e (11.11)

$$n_e n_h = 4(m_e^\star m_h^\star)^{3/2}\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 e^{-\frac{E_g}{kT}}. \tag{11.12}$$

Esso dice che il prodotto del numero di buche per il numero di elettroni ha un valore costante che dipende dalle masse efficaci e dipende da E_g tramite un fattore di Boltzmann.

Nel semiconduttore intrinseco il numero di buche è uguale al numero di elettroni. Perciò, dalla (11.12),

$$n_e = n_h = 2\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_e^\star m_h^\star)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}}. \tag{11.13}$$

Si vede quindi che il numero dei portatori varia come un fattore di Boltzmann di $E_g/2$ e così si comporta la conducibilità quando si sostituisca la (11.13) nella (11.1).

Dalla condizione $n_e = n_h$ si ottiene pure la posizione del livello di Fermi nel semiconduttore intrinseco. Uguagliando la (11.11) e la (11.10) si ottiene

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} kT \log\left(\frac{m_h^\star}{m_e^\star}\right). \tag{11.14}$$

Allo zero assoluto, o quando la massa effettiva degli elettroni è uguale a quella delle buche, si vede che il livello di Fermi nel semiconduttore intrinseco (senza impurezze) cade nel mezzo dell'intervallo di energia proibita. Si giustifica perciò a posteriori l'aver usato l'approssimazione $kT \ll E - E_F$ nella funzione di distribuzione di Fermi-Dirac.

In virtù della (11.13) l'andamento della conducibilità (11.1) è dominato dalla densità dei portatori, che può essere schematicamente rappresentata come nella curva della fig. 11.4, che è riferita al silicio, ma è tipica di tutti i semiconduttori. A basse temperature la conducibilità è molto bassa e praticamente costante, il suo valore dipende dal contenuto di impurezze. A temperature più elevate essa cresce esponenzialmente con fattore $\exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$. Il coefficiente angolare della retta in scala logaritmica ci dà il valore di $E_g/2$ mentre la posizione della retta dipende dalla mobilità e dalle masse efficaci di buche ed elettroni.

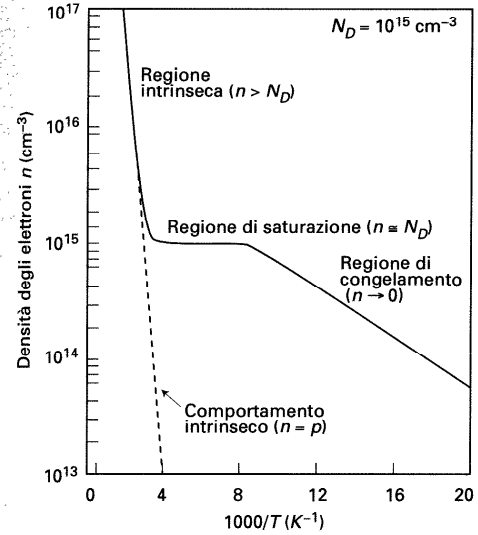


Figura 11.4
Andamento sperimentale della densità elettronica in silicio di tipo n, in funzione del reciproco della temperatura. Sono ben visibili le diverse regioni in cui prevalgono i diversi meccanismi di generazione di portatori.

11.3 Effetto delle impurezze

Per ottenere valori della conducibilità più elevati, e proprietà di trasporto più controllabili a temperatura ambiente, si introduce nel cristallo una quantità nota di impurezze con valenza diversa da quella degli atomi del cristallo, e si aumenta in tal modo il numero dei portatori liberi. In realtà le impurezze sono sempre presenti in concentrazione sufficiente ad influenzare la conducibilità del cristallo a temperatura ambiente, e il problema pratico è spesso quello di eliminarle.

La relazione (11.12) ci dice che se il semiconduttore è di tipo n, cioè se prevalgono le impurezze con valenza superiore a quella dell'atomo che sostituiscono (impurezze donatrici), non solo aumenta il numero di elettroni nella banda di conduzione, ma diminuisce il numero delle buche in banda di valenza perché il loro prodotto deve essere costante. In tal caso i portatori di corrente sono gli elettroni, e le buche si possono trascurare. La situazione opposta naturalmente si verifica per i semiconduttori di tipo p, nei quali prevalgono impurezze di valenza inferiore a quella dell'atomo che sostituiscono (impurezze accettrici) e quindi prevale il

numero di "buche" rispetto al numero di elettroni. Spesso si aggiungono di proposito impurezze di effetto opposto a quelle esistenti per compensare il campione, cioè per ottenere che gli elettroni e le buche siano in numero confrontabile. Per la (11.12), in tal caso il campione si comporta come se le impurezze non esistessero.

11.3.1 Stati di impurezze

Modello semplice. Un effetto da considerare, quando si voglia calcolare il numero di portatori in presenza di impurezze, è l'esistenza o meno di stati legati all'impurezza. Tanto le impurezze donatrici che le accettrici esercitano un'attrazione di tipo coulombiano sugli elettroni e sulle buche rispettivamente, e perciò si avranno livelli discreti di cui è essenziale conoscere la posizione relativamente agli estremi delle rispettive bande.

Un primo ragionamento intuitivo si fonda su un potenziale del tipo

$$U_i = -\frac{Z'e^2}{\varepsilon r}, \tag{11.15}$$

dove Z' è l'eccesso di valenza e la costante dielettrica ε indica lo schermo all'interazione prodotto dalla polarizzazione del cristallo. In tal caso i livelli delle impurezze sono quelli idrogenoidi pur di sostituire alla massa dell'elettrone libero la massa efficace dell'elettrone. Per i donori i livelli delle impurezze sono

$$E_n = E_g - \frac{m^\star e^4 Z'^2}{2\varepsilon^2 \hbar^2 n^2} = E_g - \left(\frac{m^\star}{m}\right)\frac{1}{\varepsilon^2}\frac{R_y Z'^2}{n^2}\,. \tag{11.16}$$

ove abbiamo indicato con R_y la costante di Rydberg, pari a 13.6 eV.

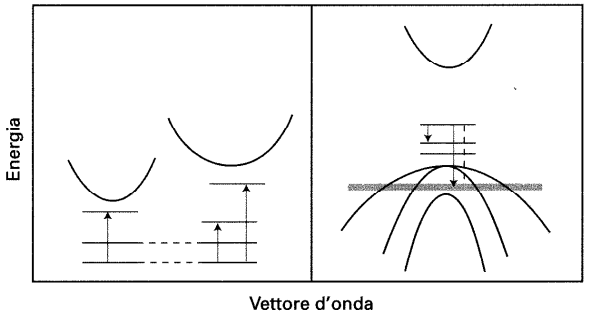


Figura 11.5
Schema dei livelli donori e accettori in un tipico semiconduttore, con indicazione dei livelli risonanti, vicini ad estremi secondari e degeneri con stati del continuo.

Per gli accettori si ha una formula simile, ma le energie sono negative e sono relative al massimo della banda di valenza; esse si trovano nella zona proibita perché ci si riferisce alle buche. Mostriamo schematicamente in fig. 11.5 la posizione di livelli di donori e di accettori in un tipico semiconduttore. Nei semiconduttori più comuni la funzione dielettrica ε è dell'ordine di 10, e $\left(\frac{m^\star}{m}\right)$ è tra 1 e 0.1, per cui i livelli hanno energie inferiori al decimo di eV. Naturalmente le situazioni sono più complesse perché le masse effettive non sono necessariamente isotrope e le bande di valenza sono degeneri. Inoltre, il potenziale vicino al nucleo è diverso dal coulombiano schermato e produce una correzione che è efficace all'interno della cella elementare in vicinanza dell'impurezza (correzione di cella centrale).

Schermo dielettrico. Abbiamo supposto nell'espressione (11.15) che il potenziale coulombiano dell'impurezza sia schermato da una costante dielettrica ϵ, ma in realtà ogni campo elettrico nel cristallo è schermato da una funzione dielettrica $\epsilon(\vec{k},\omega)$, che dipende dalla posizione attraverso $\vec{k}$ e dal tempo attraverso ω. Nel caso nostro la dipendenza dal tempo si può trascurare ($\omega = 0$), ma la dipendenza da $\vec{k}$ deve essere presa in considerazione.

Tale dipendenza nasce dal fatto che il modello a elettroni indipendenti, che abbiamo ampiamente utilizzato finora, non è sufficiente a descrivere l'interazione coulombiana con gli elettroni del cristallo. L'interazione residua (correlazione), produce una correzione di polarizzazione in presenza di un potenziale esterno, che si manifesta come funzione di schermo la cui espressione è data dalla formula di Ehrenreich e Cohen

$$\epsilon(k) = 1 + \frac{4\pi e^2}{k^2}\sum_{v,c,k'}\frac{|\langle\psi_v(k')|e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}|\psi_c(k+k')\rangle|^2}{E_c(k+k') - E_v(k')}, \tag{11.17}$$

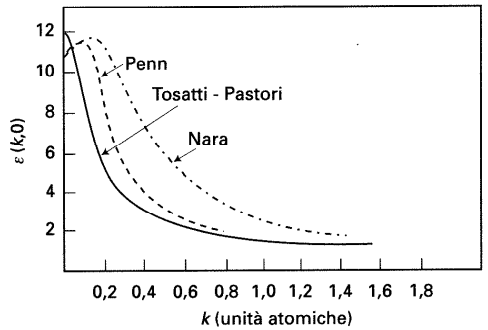


Figura 11.6
Funzione dielettrica $\varepsilon(k)$ del silicio calcolata con varie approssimazioni della formula (11.17). (Da F. Bassani, G. Iadonisi e B. Preziosi, Electronic Impurity levels in semiconductors, in Rep. Progr. in Physics **37**, 1101-1209 (1974)).

dove la somma è tra gli stati occupati v, e gli stati vuoti c, e le funzioni $\psi_v(\vec{k}', \vec{r})$ e $\psi_c(\vec{k}+\vec{k}', \vec{r})$ denotano le funzioni di Bloch a tali stati corrispondenti. Il potenziale dell'impurezza sarà quindi

$$U_i(r) \cong U_c(0) + \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{V(\vec{k})}{\varepsilon(\vec{k})} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \tag{11.18}$$

dove $U_c(0)$ è la correzione di cella centrale (diversa da impurezza a impurezza), e $V(k)$ è la trasformata di Fourier della parte coulombiana del potenziale nudo. Nel caso semplice di ε costante si ritrova l'espressione (11.15). In casi più complessi occorre tener conto dell'espressione (11.17) nello schermo dielettrico del potenziale. Tale espressione indica chiaramente la ragione per cui a E_g grandi corrispondono funzioni dielettriche poco maggiori dell'unità, e più E_g è piccola, maggiore di regola è la funzione dielettrica. Riportiamo quale esempio nella fig. 11.6 la funzione $\varepsilon(k)$, calcolata per il caso del silicio.

11.3.2 Stati legati e risonanti

Teoria generale. Può essere interessante vedere sotto quali approssimazioni il modello semplificato è valido e intuire come lo si possa estendere a casi più generali. Si consideri l'equazione di Schrödinger di un elettrone nel cristallo in presenza del potenziale periodico $U_c(r)$ e del potenziale dell'impurezza $U_i(r)$ dato dalla (11.18)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_c(r) + U_i(r)\right]\phi_i(r) = E\phi_i(r). \tag{11.19}$$

L'energia degli elettroni e la funzione d'onda (11.19) non dipendono ora da $\vec{k}$, perché la simmetria di traslazione non è più valida in presenza del potenziale dell'impurezza $U_i(\vec{r})$.

Possiamo distinguere due situazioni di interesse a seconda del valore dell'energia. Se E cade all'interno di una banda permessa, cioè esiste uno stato del cristallo $E_n(\vec{k}_0)$ tale che $E_n(\vec{k}_0) = E$, allora abbiamo il problema di diffusione di onde di Bloch da parte dell'impurezza, e l'effetto principale di quest'ultima è di contribuire alla resistività, come abbiamo visto nel cap. 10. Se l'autovalore E dell'equazione (11.19) cade nell'intervallo di energia proibita, allora la funzione $\phi_i(\vec{r})$ corrispondente è localizzata attorno all'impurezza e si hanno stati legati.

Il procedimento rigoroso per trattare gli stati dell'impurezza è di sviluppare la funzione d'onda in funzioni di Bloch di tutte le bande (sistema completo)

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_n \sum_k A_n(\vec{k})\psi_n(\vec{k}, \vec{r}). \tag{11.20}$$

Sostituendo nella (11.19) e tenendo conto del fatto che

$$\left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + U_c\right)\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi_n(\vec{k}, \vec{r}),$$

si ottiene l'equazione per le $A(\vec{k})$

$$[E_n(\vec{k}) - E]A_n(\vec{k}) + \sum_{n'} \int U_{n,n'}(\vec{k}, \vec{k}')A_{n'}(\vec{k}')d\vec{k}' = 0 \tag{11.21a}$$

con

$$U_{n,n'}(\vec{k}, \vec{k}') = \int \psi_n^\star(\vec{k}, \vec{r})U_i(\vec{r})\psi_{n'}(\vec{k}', \vec{r})d\vec{r}. \tag{11.21b}$$

Vicino al minimo della banda di conduzione o al massimo della banda di valenza si può approssimare la funzione di Bloch con un'onda piana e limitarsi ad una sola banda. Il termine dovuto all'impurezza diventa allora

$$U_{n,n'}(\vec{k}, \vec{k}') \approx U(\vec{k} - \vec{k}')\delta_{n,n'}, \tag{11.22}$$

cioè la trasformata di Fourier del potenziale dell'impurezza con lo schermo dielettrico dato dalla (11.17). Per piccoli valori di $\vec{k}$ intorno all'estremo si può inoltre sviluppare $E_n(\vec{k})$ al secondo ordine in $\vec{k}$ e, prendendo come zero di energia l'estremo della banda, si ottiene, per masse efficaci isotrope, e moltiplicando per $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^\star}\nabla^2 A(k)e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\int d\vec{k}' A(\vec{k}')U(\vec{k} - \vec{k}') = EA(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \tag{11.23}$$

con ovvia estensione al caso di masse efficaci anisotrope. Integrando nello spazio k, e usando la relazione di completezza

$$\int d\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \tag{11.24}$$

si ottiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m^\star}\nabla^2 A(\vec{r}) + U(\vec{r})A(\vec{r}) = EA(\vec{r}), \tag{11.25}$$

dove la funzione inviluppo $A(\vec{r})$ è la trasformata di Fourier della funzione $A(\vec{k})$.

$$A(\vec{r}) = \int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}A(\vec{k})d\vec{k}. \tag{11.26}$$

Se il potenziale dell'impurezza è coulombiano a schermo costante $-\frac{e^2}{\varepsilon r}$, con $\varepsilon \simeq \varepsilon(0)$, l'equazione (11.25) diventa un'equazione di Schrödinger idrogenoide e ci dà per le energie permesse la serie di Rydberg (11.16). In generale tuttavia $U(\vec{r})$ è più complesso e l'equazione (11.25) deve essere risolta caso per caso.

La funzione d'onda dell'impurezza è esprimibile con la funzione inviluppo. Dalla (11.20) si ottiene infatti:

$$\begin{aligned}\phi_i(\vec{r}) &= \int A(\vec{k})\psi(\vec{k},\vec{r})d\vec{k} \\ &\approx \int A(\vec{k}')e^{i(\vec{k}'+\vec{k}_0)\cdot\vec{r}}u(\vec{k}_0,\vec{r})d\vec{k}' \\ &\simeq A(\vec{r})\psi(\vec{k}_0,\vec{r}),\end{aligned} \tag{11.27}$$

dove $\vec{k}_0$ corrisponde al minimo della banda di conduzione. Al primo ordine quindi la funzione d'onda dell'impurezza è il prodotto della funzione inviluppo per la funzione di Bloch all'estremo della banda.

La situazione è facilmente generalizzabile, come mostreremo nelle applicazioni, al caso in cui la massa effettiva è anisotropa (si ha un termine cinetico anisotropo nella (11.25)), al caso in cui si abbiano più estremi equivalenti (k_0 non è al centro della zona di Brillouin), e al caso in cui si abbiano più bande degeneri all'estremo (l'operatore cinetico diventa una matrice e la funzione inviluppo ha una componente per ogni banda).

Esistono poi impurezze che hanno un potenziale sugli elettroni molto più attrattivo di quanto previsto dal coulombiano schermato nelle vicinanze del nucleo. Si tratta di impurezze molto diverse dagli atomi che sostituiscono, per es. O e Zn in GaAs, S in silicio etc. In tale caso gli stati sono profondi, non si possono associare ad una sola banda, e la loro energia deve essere calcolata direttamente dall'equazione integrale (11.21) perché non vale l'approssimazione della massa effettiva. Posti vacanti e impurezze isoelettroniche con potenziali rilevanti vicino ai nuclei (nella cella unitaria) producono anch'essi livelli profondi, che non possono essere calcolati con l'approssimazione della funzione inviluppo.

Applicazioni a donori e accettori nei semiconduttori. Mentre in casi come il GaAs, i livelli donori sono puramente idrogenoidi, perché il minimo della banda di conduzione è al punto Γ ($k = 0$), e quindi per $E(k)$ si può utilizzare uno sviluppo quadratico isotropo, nei casi più complessi, quali quelli di Si e Ge, occorre tenere conto dell'anisotropia dello sviluppo $E(k)$ intorno al minimo e della pluralità dei minimi. Il primo effetto produce un'equazione del tipo (11.25) per ogni minimo, con due masse efficaci, m_l nella direzione Δ ([1,0,0]) o Λ ([1,1,1]), dove il minimo è localizzato, e m_t nella direzione ad essa perpendicolare. In tal caso però l'equazione di Schrödinger sulla funzione inviluppo non ha simmetria sferica, ma cilindrica, e le soluzioni devono essere calcolate in funzione del fattore di anisotropia $\frac{m_t}{m_l}$ (nell'intervallo $0-1$). Buon numero quantico è soltanto la proiezione del momento angolare lungo l'asse $|m|$, anziché ℓ, e pertanto gli stati $np^{\pm1}$ e np^0 sono ben separati, così come gli stati $nd^{\pm2}$, $nd^{\pm1}$, e nd^0.

Per lo stato fondamentale dell'impurezza (stato s ($n = 0$, $\ell = 0$, $m = 0$)), l'interazione fra i diversi minimi produce inoltre una piccola separazione della

degenerazione ad essi dovuta. Nel caso del Si ad esempio, i sei minimi equivalenti a Δ, producono gli stati Γ_1, Γ_{15}, Γ_{12} del gruppo cubico della zincoblenda, leggermente separati in energia, dei quali lo stato fondamentale è quello totalmente simmetrico Γ_1. Per gli stati eccitati la separazione indotta dall'interazione tra i diversi minimi è praticamente nulla, perché la funzione inviluppo (11.26) è molto estesa nello spazio $\vec{r}$, e quindi localizzata nello spazio k, e l'interazione tra i diversi minimi del potenziale è praticamente trascurabile; considerando il potenziale coulombiano schermato essa è infatti

$$V_i(\vec{k}_0', \vec{k}_0'') \simeq -\frac{4\pi e^2}{\varepsilon|\vec{k}_0' - \vec{k}_0''|^2} \cdot \tag{11.28}$$

Nel caso degli stati legati accettori (B o Ga in Si per esempio), essi si staccano dal massimo della banda di valenza, che si trova in genere al punto Γ, ed è uno stato degenere (Γ_8^+ nei semiconduttori del IV gruppo). Il potenziale introdotto dall'impurezza è repulsivo per gli elettroni ed attrattivo per le "buche". Tale potenziale agisce su un operatore hamiltoniano effettivo a quattro componenti, o a sei componenti se si considera anche lo stato Γ_7^+, separato dal Γ_8^+ dall'interazione spin-orbita. La forma dell'operatore (detto di Luttinger) è stata ottenuta usando la perturbazione del tipo $\vec{k}\cdot\vec{p}$, come correzione all'energia dello stato a $\vec{k} = 0$, e non viene qui riportata. Ci basti ricordare che è esprimibile nell'approssimazione a simmetria sferica con una massa pesante (corrispondente agli stati $J = 3/2$, $J_z = 3/2$) e una massa leggera (corrispondente agli stati $J = 3/2$, $J_z = 1/2$).

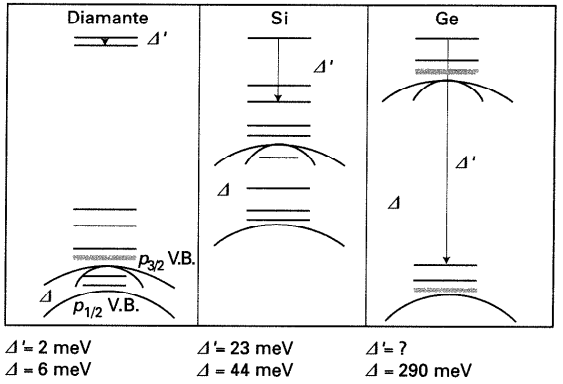


Figura 11.7
Dettaglio dei livelli accettori in C, Si, e Ge; con indicazioni della separazione spin orbita Δ' dello stato fondamentale, e della separazione spin-orbita Δ delle bande di valenza. La transizione indicata è permessa solo per effetto Raman (cap. 7) (figura gentilmente fornita da S. Rodriguez).

Tabella 11.3
Energie di legame (in meV) di impurezze con un elettrone e una buca in eccesso. Alcuni livelli accettori sono riportati nelle ultime tre colonne. Si utilizza nella teoria il potenziale coulombiano schermato. Si riportano (in parentesi) alcuni valori sperimentali relativi a impurezze con lo stesso nocciolo interno (per es. P o Al in Si). Nel caso di Si e Ge il livello donore $1s$ è separato a causa dell'interazione fra i minimi equivalenti.

Sostanza	E_{1s}	E_{2s}	E_{2p0}	$E_{2p\pm1}$	$E(S_{3/2})$ Γ_8	$E(P_{3/2})$ Γ_8	$E(P_{5/2})$ Γ_8
C	(2000)				(370)		
Si	31 (45.5-33.9-32.6)	8.8	11.5 (11.4)	6.4 (6.4)	31.6 (68)	12.1 (13.7)	8.5 (10)
Ge	9.8 (14.2-10)	3.5	4.74 (4.75)	1.7 (1.7)	9.7 (10.97)	4.3 (4.23)	2.7 (2.95)
GaAs	5.7 (6.08)	1.4 (1.44)	1.4 (1.44)	1.4 (1.44)	25.7	11.4	7.2
InP	6.8 (7.28)	1.7	1.7	1.7	35.2	15.9	9.9
GaP	59 (105)				45.3 (69)	19.5 (19.5)	11.1 (12.7)
CdTe	12.96 (13.78)	3.24	3.24	3.24	87.26	41.4	25.8
ZnS	40				176	78	50

In questo caso l'equazione differenziale del tipo (11.25) diventa un insieme di quattro equazioni differenziali accoppiate, due nell'approssimazione sferica, e il potenziale $U(r)$ appare nel termine diagonale della matrice corrispondente. A titolo di esemplificazione riportiamo nella fig. 11.7 lo schema dei livelli accettori in C, Si, e Ge.

Riportiamo anche nella tabella 11.3 i valori calcolati delle energie di legame e dei primi stati eccitati delle impurezze donatrici e accettrici in alcuni semiconduttori. Alcuni valori sperimentali sono anche riportati. Essi differiscono dai valori teorici per la correzione al potenziale, e dipendono dalle masse efficaci. Un modo di ottenere il valore di tali masse è perciò quello di confrontare valori teorici e sperimentali dei livelli delle impurezze, questi ultimi ottenibili da misure spettroscopiche di assorbimento a bassa temperatura, del tipo esemplificato in fig. 11.8 per il B in Si.

Un'ultima considerazione sui livelli di impurezze riguarda l'esistenza di stati risonanti, associati a minimi secondari nella banda di conduzione (per esempio il minimo X, nel GaAs, come indicato in fig. 11.1), o a massimi secondari nella banda di valenza (per esempio lo stato Γ_7 in tutti i semiconduttori del gruppo IV o III-V). Tali stati risonanti sono degeneri con il continuo, ma hanno una densità localizzata all'impurezza, che deriva dal trattare l'estremo di banda come

precedentemente indicato. Questi stati non sono esattamente localizzati; sono detti risonanti perché l'elettrone ha una sua probabilità di dissociarsi dall'impurezza ed esistere come stato libero alla stessa energia. Tuttavia essi sono manifesti nell'assorbimento ottico, come si può osservare nella fig. 11.8, e nelle proprietà di trasporto in condizioni opportune.

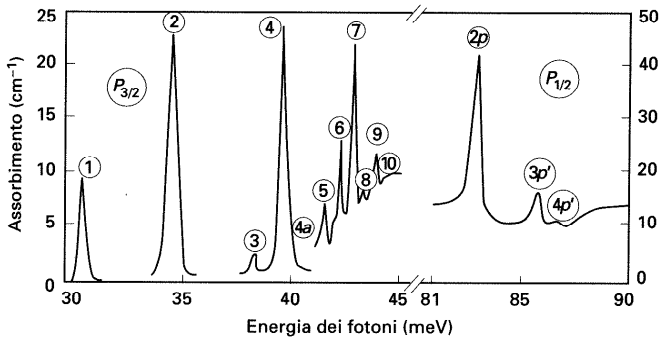


Figura 11.8
Spettro di assorbimento di impurezze di B in Si. (Da P. Fisher e A.K. Ramdas, Phys. Rev. **163**, 867 (1967)). Si mostrano le transizioni a livelli discreti associati al massimo Γ_8 ($J = 3/2$) e a livelli risonanti associati al massimo Γ_7 ($J = 1/2$).

11.3.3 Numero dei portatori

L'esistenza di stati legati alle impurezze influisce sul numero dei portatori. Nel caso di impurezze donatrici in concentrazione sufficiente a rendere trascurabili al confronto i portatori intrinseci (11.13) si può pensare che tutti i portatori siano elettroni e il loro numero nella banda di conduzione sia praticamente uguale al numero delle impurezze ionizzate. Allora:

$$\begin{aligned} n_e = N_d^+ = N_d - N_d^0 &= N_d\left(1 - \frac{1}{e^{(E_g - E_d - E_F)/kT} + 1}\right) \\ &= \frac{N_d}{1 + e^{-(E_g - E_d - E_F)/kT}}, \end{aligned} \tag{11.29}$$

dove N_d è il numero totale di impurezze e N_d^0 il numero di impurezze con l'elettrone legato nello stato fondamentale E_d. Gli stati eccitati non vengono presi in considerazione perché vicinissimi al continuo e termicamente ionizzati. Poiché abbiamo visto che in generale il numero di elettroni nella banda di conduzione

dipende solo dal livello di Fermi e dalle bande, si può ancora usare la formula (11.10) per esprimere il numero di elettroni nella banda di conduzione

$$n_e = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{E_F - E_g}{kT}}, \tag{11.30}$$

dove ora è mutata la posizione del livello di Fermi. Uguagliando la (11.30) e la (11.29), e risolvendo tale equazione, si può ottenere il valore del livello di Fermi nel caso di impurezze donatrici in una certa concentrazione, e quindi il numero dei portatori.

L'equazione è

$$2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{E_F - E_g}{kT}} = \frac{N_d}{1 + e^{-(E_g - E_d - E_F)/kT}}, \tag{11.31}$$

e si può scrivere come

$$Ax = \frac{N_d}{1 + xe^{\frac{E_d}{kT}}}, \tag{11.32}$$

dove A è la costante numerica $2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$, e

$$x = e^{\frac{E_F - E_g}{kT}}. \tag{11.33}$$

A basse temperature ($kT \ll E_d$) si può risolvere semplicemente la (11.32), trascurando il termine 1 al denominatore, e si ottiene

$$x \approx \frac{\sqrt{N_d}}{\sqrt{A}} e^{-\frac{E_d}{2kT}}, \tag{11.34a}$$

da cui il numero di elettroni

$$n_e = Ax \approx \sqrt{AN_d} e^{-\frac{E_d}{2kT}}. \tag{11.34b}$$

A temperature più elevate ($kT \geq E_d$) si ottiene dalla (11.32)

$$x^2 + xe^{-\frac{E_d}{kT}} - \frac{N_d}{A} e^{-\frac{E_d}{kT}} = 0, \tag{11.35}$$

da cui si ricava la concentrazione di elettroni ad ogni temperatura.

La posizione del livello di Fermi si può ottenere uguagliando la (11.34a) e (11.33), e risulta

$$E_F = \left(E_g - \frac{E_d}{2}\right) + \frac{kT}{2} \log\left(\frac{N_d}{2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}}\right). \tag{11.36}$$

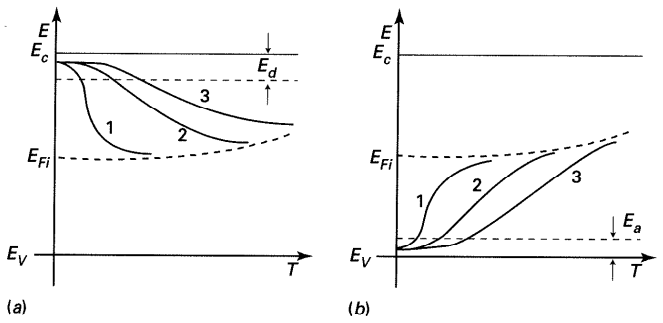


Figura 11.9
Schema della posizione del livello di Fermi in funzione della temperatura (linea continua) in campioni di tipo n (*a*), e di tipo p (*b*), diversamente drogati (la densità di impurezze è crescente da 1 a 3). La linea tratteggiata si riferisce al campione privo di impurezze (livello di Fermi intrinseco E_{Fi}). Si osservi che allo zero assoluto E_F è a metà tra il livello di impurezza e l'estremo di banda.

Si può notare che il livello di Fermi si trova tra il livello delle impurezze e il minimo della banda di conduzione nei semiconduttori di tipo n.

Lo stesso ragionamento si può fare quando vi è prevalenza di impurezze accettrici, e si ottiene che il livello di Fermi in tale caso giace tra i livelli degli accettori e la banda di valenza. In entrambi i casi il numero dei portatori aumenta come $\sqrt{N}$ a basse temperature come indicato nella (11.34b) e diventa proporzionale a N ad alte temperature, in base alla (11.35).

Nella fig. 11.9 mostriamo schematicamente le posizioni dei livelli di impurezze e del livello di Fermi per il caso di semiconduttori contenenti donori e accettori, al variare della temperatura.

11.4 Misure della carica e del numero dei portatori (Effetto Hall)

Nei semiconduttori, come del resto nei metalli, la tecnica sperimentale per determinare il segno della carica elettrica e il numero dei portatori è l'effetto Hall. È importante sapere se si tratta di elettroni o di buche indipendentemente dalle misure di conduttività che non distinguono tra i tipi diversi di portatori.

L'effetto Hall consiste in una differenza di potenziale elettrico che si stabilisce perpendicolarmente al flusso di portatori, quando perpendicolarmente ad esso sia applicato un campo magnetico costante. Il campo elettrico di Hall è perpendicolare sia alla direzione della corrente che a quella del campo magnetico come schematicamente indicato in fig. 11.10.

Il campo elettrico E_y è dovuto al fatto che portatori vengono deviati dal loro cammino per effetto della forza di Lorentz prodotta dal campo magnetico B_z. In condizioni di equilibrio il campo elettrico che si crea per il fatto che i portatori non possono uscire dal campione sarà tale da opporsi e compensare la forza di Lorentz, perciò

$$F = eE_y - \frac{e}{c} v_x B_z = 0. \tag{11.37}$$

La velocità dei portatori è legata alla densità di corrente e alla densità dei portatori, dalla relazione

$$J_x = n v_x e,$$

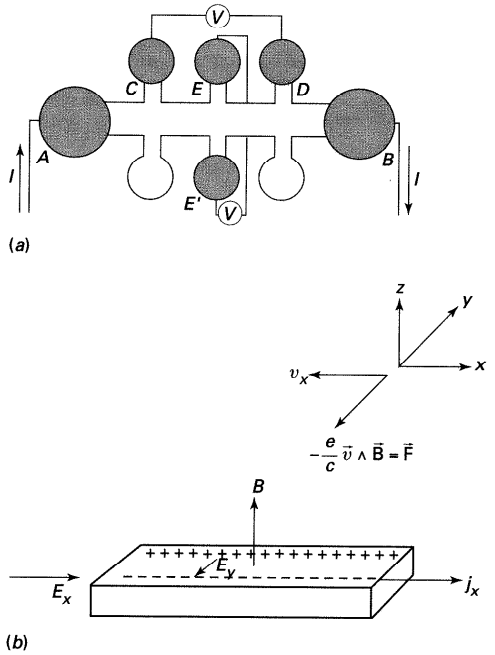


Figura 11.10
Schema di dispositivi per misure di effetto Hall. (*a*) Campione con posizionamento dei contatti (la direzione del campo magnetico è perpendicolare al piano del foglio, $A - B$ dà la corrente I_x, $E - E'$ il potenziale di Hall). (*b*) Schema prospettico delle direzioni dei campi e della corrente per un semiconduttore di tipo n.

perciò si ottiene la seguente relazione tra il campo di Hall misurato, la densità di corrente e il campo magnetico

$$E_y = \frac{B_z J_x}{nec} = R_H J_x B_z, \tag{11.38a}$$

con la seguente espressione per la costante di Hall

$$R_H = \frac{1}{nec}. \tag{11.38b}$$

Il segno della costante di Hall ci dà il segno dei portatori liberi (gli elettroni danno costante di Hall negativa), e il suo valore ci consente di ottenere la loro densità. Nei metalli il campo di Hall è molto piccolo, ma nei semiconduttori è ordini di grandezza maggiore per la più piccola densità di portatori. Per questo la misura dell'effetto Hall è agevole nei semiconduttori e viene usata per misurare il numero dei portatori.

È interessante osservare che già nel 1911 Karl Baedeker e Orso Maria Corbino avevano misurato valori positivi di costanti di Hall, e questo aveva suscitato grande perplessità, perché non si sapeva come interpretare le cariche positive portatrici di corrente. Solo con l'uso del principio di esclusione di Pauli, e il concetto di "buca" di elettrone introdotto da Peierls nel 1929 e da noi discusso nel capitolo 9, il valore positivo della costante di Hall in molti metalli e nei semiconduttori di tipo p trova la sua naturale spiegazione.

La semplice formula (11.38b) vale quando il semiconduttore ha sostanzialmente portatori di un solo tipo, cioè per semiconduttori con prevalenti impurezze donatrici (tipo n) o per semiconduttori con prevalenti impurezze accettrici (tipo p). Nel caso in cui elettroni e buche siano in numero confrontabile vale ancora la relazione

$$E_y = R_H J_x B_z, \tag{11.39}$$

ma la costante di Hall è data da

$$R_H = -\frac{n_e b^2 - n_h}{|e|c\,(n_e b + n_h)^2}, \tag{11.40}$$

dove $b = \mu_e/\mu_h$ denota il rapporto delle mobilità. Questo risultato si può ottenere allo stesso modo di prima tenendo conto del fatto che due flussi di carica con velocità in direzioni opposte e mobilità diverse contribuiscono alla densità di corrente.

11.5 Effetto Hall Quantistico

L'effetto Hall consente di rivelare effetti dovuti alla quantizzazione dei livelli di Landau, quando il moto delle particelle è confinato a una superficie perpendicolare al campo magnetico. Questo accade per esempio per elettroni confinati all'interfaccia tra un ossido e un semiconduttore come in un transistor a effetto

di campo (MOSFET) quale riporteremo nel paragrafo 11.7, o in eterogiunzioni particolari. In tal caso i livelli energetici sono quantizzati in valori discreti E_j, per effetto di confinamento spaziale nella direzione del campo magnetico; perciò le energie sono

$$E_{n,j} = E_j + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c, \tag{11.41}$$

ogni livello $E_{n,j}$ avendo degenerazione eB/hc per unità di area, come mostrato al cap. 9. Questa degenerazione consente trasporto di corrente lungo la direzione x come nel caso classico.

Poiché le cariche sono distribuite in due dimensioni si deve considerare la loro densità per unità di superficie N_s, e la legge di Hall (11.38a) stabilisce un legame tra potenziale di Hall $U_H \equiv U_y$ e corrente i_x:

$$U_y = \left(\frac{B}{N_s ec}\right) i_x = \rho_H i_x, \tag{11.42}$$

come si può verificare considerando al posto della densità superficiale di corrente la densità lineare $\frac{i_x}{y}$, e introducendo il potenziale $E_y y = U_y$. Si vede allora che la resistenza di Hall ρ_H misura il segno e la densità superficiale dei portatori.

La quantizzazione dei livelli, con la relativa degenerazione, fa sì che, quando un livello n è completamente occupato e il successivo è completamente vuoto, la resistenza di Hall non dipenda più dalle proprietà del materiale (densità e segno delle cariche), ma solo da costanti universali. Se infatti il numero di elettroni per unità di area è tale da occupare completamente m livelli di Landau, si avrà

$$m\frac{eB}{hc} = N_s, \tag{11.43}$$

che, sostituita nell'espressione (11.42) della resistenza di Hall dà

$$\rho_H = \frac{B}{N_s ec} = \left(\frac{h}{e^2}\right)\left(\frac{1}{m}\right). \tag{11.44}$$

Questa condizione si verifica per valori discreti del campo magnetico B, però quando il valore di B è vicino a quello che corrisponde a tali valori discreti, gli elettroni o le buche che potrebbero generare corrente sono in piccolo numero, risultano completamente localizzati in stati dovuti alle impurezze o al disordine reticolare e non contribuiscono al trasporto. Perciò, misurando la resistenza di Hall ρ_H in funzione del campo magnetico, si trovano gradini ai valori che sono sottomultipli interi della grandezza universale (h/e^2). Un risultato sperimentale, ottenuto in un'eterogiunzione $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs$, è riportato nella figura 11.11. I gradini nel potenziale di Hall a corrente costante ($10\mu A$) sono bene evidenziati in corrispondenza alle occupazioni di 1, 2, 4, e più livelli di Landau. Si può anche osservare che, in corrispondenza a tali gradini, la resistenza ρ_{xx} nella direzione

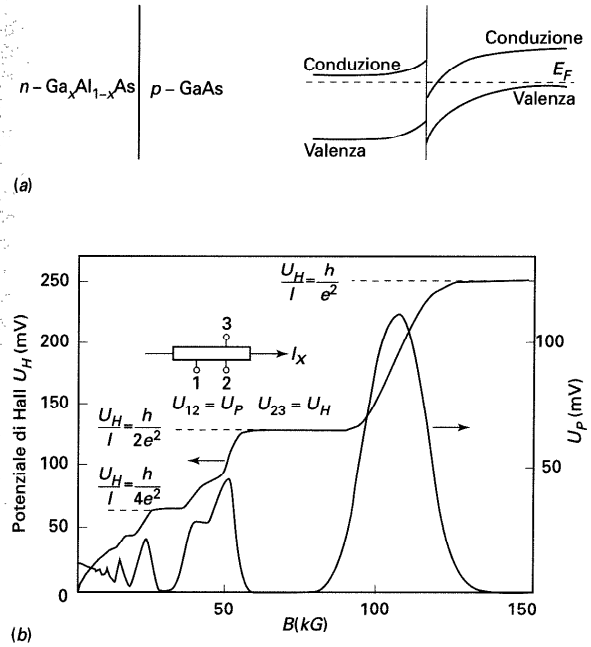


Figura 11.11
(*a*) Indicazione schematica della giunzione con campo elettrico, che produce stati con mobilità alla superficie della giunzione. (*b*) Misure di effetto Hall quantizzato, con i caratteristici gradini dove il potenziale di Hall è costante, e il potenziale nella direzione della corrente è nullo. (Da K. von Klitzing, Europhysics News **13**, 2 (Aprile 1982)).

della corrente (misurata dalla differenza di potenziale U_p) si annulla perché i fononi hanno energia $(\hbar\omega_{ph})$ insufficiente per portare elettroni al successivo livello di Landau $(\hbar\omega_{ph} \ll \hbar\omega_c)$.

Un risultato importante dell'effetto Hall quantistico è l'aver ottenuto una misura della costante di struttura fine $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ con precisione 10^{-7} (il limite di tale accuratezza è nel rapporto $\frac{e^2}{\hbar}$ perché la velocità della luce è nota da misure astronomiche e spettroscopiche con precisione di $\approx 10^{-13}$). Un'altra utilità pratica è l'avere introdotto uno standard assoluto di resistenza elettrica.

Un'ulteriore quantizzazione è stata poi osservata in corrispondenza all'occupazione frazionaria di livelli di Landau, con sottomultipli di $\frac{h}{e^2}$ frazionari a deno-

minatori dispari $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \ldots, \frac{2}{5}, \frac{3}{5}, \ldots \frac{2}{7}, \frac{3}{7}$. Questo pone il problema di cambiamenti di fase del gas bidimensionale dovuti all'interazione coulombiana.

11.6 Misura delle masse effettive di buche ed elettroni (Risonanza di ciclotrone)

Le masse efficaci agli estremi delle bande di energia si misurano principalmente con esperienze di risonanza di ciclotrone, inducendo transizioni tra livelli elettronici in un campo magnetico.

Ricordiamo che si possono considerare gli elettroni nella banda di conduzione o le buche nella banda di valenza come particelle libere con massa efficace $m_e^\star$ e $m_h^\star$ rispettivamente. In tal caso, come mostrato nel cap. 9, $E(\vec{k})$ agisce come hamiltoniana libera del cristallo. Ricordiamo che introdurre il campo magnetico corrisponde a sostituire l'impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ con $\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)$, dove $\vec{A}$ è il potenziale vettore. Le equazioni del moto cui ubbidisce la particella carica in campo magnetico nel cristallo sono pertanto fissate dall'hamiltoniana

$$H(\vec{p}, \vec{B}) = E\left(\hbar\vec{k} - \frac{e}{c}\vec{A}\right). \tag{11.45}$$

Abbiamo dimostrato nel cap. 9 che, sviluppando al secondo ordine le bande di energia vicino agli estremi, e sostituendo ad $\hbar\vec{k}$ l'espressione $-i\hbar\vec{\nabla}_r$, si ottengono equazioni di Schrödinger esattamente risolubili per tutti i tipi di estremi, e per tutti i punti critici delle bande.

Nel caso l'estremo della banda sia al centro della zona di Brillouin in un cristallo cubico, il problema è ricondotto a quello della particella libera in campo magnetico con massa effettiva $m^\star$, e ammette come autovalori i livelli di Landau (9.52), con la frequenza di ciclotrone data da

$$\omega_c = \frac{eB}{m^\star c}. \tag{11.46}$$

Se l'estremo della banda è sulla linea Δ, o Λ, attorno alla quale c'è simmetria di rotazione, o se il cristallo è anisotropo con simmetria uniassiale, lo sviluppo quadratico di $E(k)$ implica, come abbiamo già osservato, due valori della massa, $m_l^\star$ (massa efficace nella direzione dell'asse di simmetria) e $m_t^\star$ (massa efficace nella direzione perpendicolare all'asse). Come abbiamo visto al §9.7, in tale caso vale ancora una formula simile a quella di Landau, ma la frequenza angolare di ciclotrone ora dipende dalla direzione del campo magnetico

$$\omega_c(\theta) = \frac{eB}{c}\sqrt{\frac{\cos^2\theta}{m_t^2} + \frac{\sin^2\theta}{m_l m_t}}, \tag{11.47}$$

dove θ è l'angolo che il campo forma con l'asse di simmetria.

Le funzioni d'onda, come abbiamo visto, sono quelle di oscillatori armonici rispetto alla variabile y, perpendicolare al campo magnetico, moltiplicate per onde piane nelle due direzioni x e z.

Esperimenti di risonanza di ciclotrone nei semiconduttori vengono eseguiti producendo transizioni tra livelli di Landau successivi ($\Delta n = 1$) con microonde di lunghezza d'onda opportuna (tra 1 mm e 2 cm). A causa del piccolo valore della massa effettiva, con campi magnetici abbastanza intensi si può ottenere una separazione $\hbar\omega_c$ superiore all'allargamento naturale delle righe, e quindi una condizione di assorbimento risonante. Naturalmente il dipolo elettrico delle microonde deve essere perpendicolare alla direzione del campo magnetico per potere indurre transizioni tra livelli dell'oscillatore armonico e, inoltre, per le proprietà delle autofunzioni, solo le transizioni con $\Delta n = 1$ sono possibili.

In pratica si fissa la frequenza delle microonde ω e si fa variare il campo magnetico. Quando si è in condizioni di risonanza, $\omega = \omega_c$, si ha un assorbimento di microonde, misurabile con tecniche opportune. Uno schema di apparato sperimentale per la misura della risonanza di ciclotrone nei semiconduttori è riportato in fig. 11.12. Nei semiconduttori tipici si osservano più picchi di assorbimento corrispondenti alle buche al massimo della banda di valenza e agli elettroni al minimo della banda di conduzione.

In tutti i semiconduttori cubici ci si aspetta di osservare due picchi dovuti alle buche perché il massimo della banda di valenza è lo stato Γ_8, da cui si dipartono due bande con curvatura diversa (buche pesanti e buche leggere).

I picchi dovuti agli elettroni possono essere uno solo o in numero superiore, e possono dipendere dalla direzione del campo magnetico. Si ha un solo picco nei semiconduttori cubici con minimo della banda di conduzione Γ_1, come nel caso del GaAs, o del InSb, o nei semiconduttori a simmetria assiale con minimo Γ_1, come il CdS esagonale. Nel primo caso però la massa effettiva è isotropa, e la posizione del picco non dipende dalla direzione del campo magnetico, mentre nel caso del CdS la direzione di $\vec{B}$ rispetto all'asse c sposta il picco di risonanza come previsto dalla (11.47). Quando il minimo è in punti della zona di Brillouin diversi da $\vec{k} = 0$ si hanno più picchi di assorbimento, perché il campo magnetico è diversamente orientato rispetto ai vari minimi e come conseguenza si hanno diversi valori di ω_c, sempre in virtù della (11.47), perché il valore di θ è diverso per i minimi equivalenti.

A titolo esemplificativo riportiamo nella fig. 11.13 una misura di risonanza di ciclotrone nel Ge, con una certa direzione del campo magnetico (60° nel piano (110) rispetto all'asse z). Si possono osservare 5 picchi, dei quali due sono dovuti alle buche e tre agli elettroni. I picchi delle buche corrispondono ai valori delle masse effettive ($m_{hl} = 0.04$ e $m_{hh} \simeq 0.3$). Si verifica l'attribuzione dei picchi agli

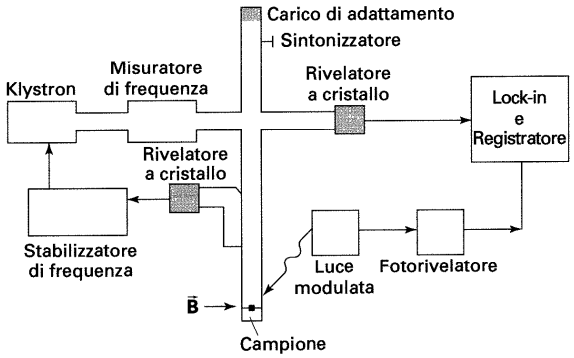


Figura 11.12
Dispositivo sperimentale per la misura della risonanza di ciclotrone nei semiconduttori, con il Klystron per produrre microonde e opportuni rivelatori. La luce serve a generare elettroni e buche e la modulazione consente di rivelare la risonanza nell'amplificatore "lock-in" con un segnale ad essa sincrono.

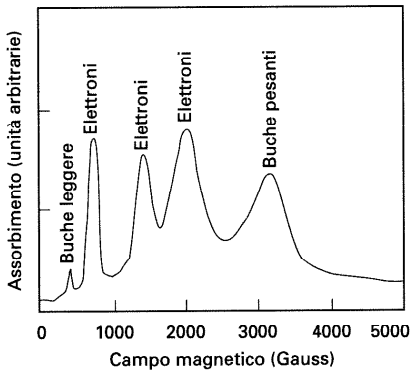


Figura 11.13
Esempio di curve di risonanza di ciclotrone nel Ge, con onde di 24 GHz (elaborato dai dati di G. Dresselhaus, A.F. Kip, e C. Kittel, Phys. Rev. **98**, 368 (1955)).

Tabella 11.4
Costanti fisiche di alcuni semiconduttori. Le masse efficaci delle buche sono indicate con m_h, il secondo indice h o l indica rispettivamente la massa pesante e la massa leggera; la terza massa si riferisce alla banda separata da interazione spin-orbita. Sono anche riportate le costanti dielettriche statiche $\varepsilon(0)$ e le $\varepsilon(\infty)$, a frequenza superiore a quella delle vibrazioni reticolari.

Sost.	a (Å)	$\varepsilon(0)$	$\varepsilon(\infty)$	elettroni m_l	elettroni m_t	buche m_{hh}	buche m_{hl}	buche $m_{s.o.}$
C	3.567	5.66	5.66			2.18	0.7	1.06
Si	5.431	11.4	11.4	0.916	0.190	0.537	0.153	0.234
Ge	5.658	15.8	15.8	1.58	0.081	0.324	0.043	0.084
α-Sn	6.489	24	24	0.023 (Γ_8^+)	0.21 (L_6^+)	0.195 (Γ_8^+)	0.058 (Γ_7^-)	0.04 (Γ_7^+)
AlAs	5.66	10.6	8.16	5.8	0.19	0.5	0.26	0.37
GaAs	5.653	12.56	10.9	0.0665	0.0665	0.5	0.068	0.133
GaP	5.451	11.02	9.07	7.25	0.33	0.67	0.17	
InP	5.869	12.6	9.6	0.073	0.073	0.58	0.12	0.12
InSb	6.479	17.9	15.68	0.0145	0.0145	0.42	0.021	
CdTe	6.481	9.7	7.2	0.090	0.090	0.63	-	-
ZnS	5.410	8.9	5.7	0.34	0.34	0.58	-	-
γ-CuCl	5.4057	7.9	3.6	0.415	0.415	3.6	3.6	
CuBr	5.6905	7.9	4.052	0.28	0.28	23.2	?	

elettroni osservandone le posizioni in funzione della direzione del campo magnetico rispetto agli assi. Si osserva che questo è compatibile con 4 minimi equivalenti in L_1, ai centri delle facce esagonali della zona di Brillouin. In tale caso infatti le masse anisotrope e i minimi a (1, 1, 1), (1, $\bar{1}$, 1), (1, 1, $\bar{1}$) e (1, $\bar{1}$, $\bar{1}$) producono picchi che sono funzione dell'angolo che la direzione del campo magnetico forma con le direzioni degli assi principali cui è riferita la massa longitudinale (ricordiamo che i minimi sono quattro anziché otto perché due minimi opposti differiscono di un vettore del reticolo reciproco, e uno solo appartiene alla zona di Brillouin). Fissata la direzione del campo magnetico per mezzo dell'angolo α che esso forma con l'asse $[0,0,1]$ si ricavano le sue componenti $\left(\frac{\sin\alpha}{\sqrt{2}}, \frac{\sin\alpha}{\sqrt{2}}, \cos\alpha\right)$ quando esso ruota nel piano (1,1,0). Il valore dell'angolo formato dal campo magnetico con gli assi principali è per i vari minimi

$$\cos\theta = \frac{(1, \overset{\pm}{1}, \overset{\pm}{1}) \cdot \left(\frac{\sin\alpha}{\sqrt{2}}, \frac{\sin\alpha}{\sqrt{2}}, \cos\alpha\right)}{\sqrt{3}},$$

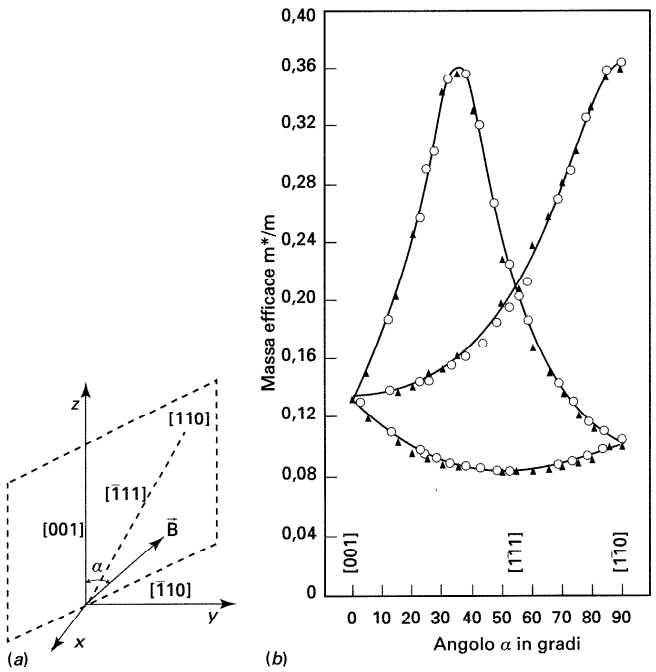


Figura 11.14
Risonanza di ciclotrone in Ge. (*a*) Schema della direzione del campo magnetico individuata dall'angolo α nel piano (110); (*b*) masse efficaci misurate in funzione dell'angolo α. I valori sperimentali di due diverse misure (Δ e $\circ$) sono interpretati dalla curva teorica calcolata per $m_l = 1.58$ e $m_t = 0.082$ (in unità di m_e) con gli assi dei quattro minimi equivalenti agli estremi delle direzioni [111]. (Da G. Dresselhaus, A.F. Kip e C. Kittel Phys. Rev. **98**, 368 (1955)).

con le possibili scelte di segno per i quattro punti considerati. Il confronto fra teoria ed esperienza è riportato nella fig. 11.14 per il Ge. L'accordo mostra che i minimi sono proprio gli stati L_1 nel caso del Ge.

L'analisi delle esperienze di risonanza di ciclotrone consente quindi di determinare le posizioni degli estremi di banda ed i valori delle masse efficaci di elettroni e buche. Riportiamo in tabella 11.4 i valori di parametri fisici importanti di un considerevole numero di semiconduttori, includendo in particolare i valori delle masse efficaci.

11.7 Dispositivi a semiconduttore

Accenniamo brevemente ad alcune proprietà tipiche dei semiconduttori che ne rendono interessanti le applicazioni e rendono possibili alcuni specifici dispositivi.

11.7.1 Giunzioni

Come menzionato nelle considerazioni generali, è nota dal secolo scorso la proprietà rettificante della giunzione metallo-semiconduttore. Poiché è di maggiore uso una simile proprietà della giunzione tra due diversi semiconduttori, e la spiegazione è analoga, a queste tipiche giunzioni faremo specifico riferimento.

Una giunzione di un semiconduttore p con un semiconduttore n costituisce un tipico rettificatore a cristallo (la corrente è fortemente asimmetrica rispetto al segno del potenziale applicato). Ci si può rendere ragione di questo osservando anzitutto che nei due semiconduttori il livello di Fermi deve coincidere. Infatti il livello di Fermi può essere definito come il potenziale chimico μ, e in due fasi chimiche in equilibrio l'energia libera deve essere minima, e quindi i potenziali chimici devono coincidere. Si ha infatti

$$dF = +\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0, \tag{11.48}$$

e poiché $dn_1 = -dn_2$ per la conservazione del numero di particelle, $\mu_1 = \mu_2$. Si produce allora in una giunzione una barriera di potenziale come indicato nella fig. 11.15 (lo spessore della barriera è considerato trascurabile rispetto al libero cammino medio delle particelle).

In condizioni di equilibrio due correnti uguali di elettroni fluiscono attraverso la giunzione in senso opposto; una di generazione che va dalla regione p alla regione n dovuta al fatto che nella zona di contatto il campo elettrico sposta le cariche, che si devono riformare per ragioni statistiche (corrente di generazione), e l'altra che va dalla regione n alla p per effetto delle leggi di Fick descritte al cap. 10, in quanto la distribuzione statistica nel semiconduttore n produce più elettroni di energia superiore alla barriera di quanti ne siano permessi nel semiconduttore p, determinando un gradiente di concentrazione tra il semiconduttore n e il semiconduttore p. Quest'ultima corrente è anche detta di ricombinazione perché gli elettroni una volta passati nel semiconduttore p si ricombinano con le buche per ristabilire l'equilibrio statistico. In equilibrio si ha

$$I_g^\circ = I_r^\circ. \tag{11.49}$$

Naturalmente oltre alle correnti di elettroni ci sono due correnti di buche per le quali valgono considerazioni analoghe.

Se si applica un potenziale esterno $V > 0$ che abbassa la barriera di potenziale, come indicato nella fig. 11.15a, e si raccolgono gli elettroni agli estremi, si vede

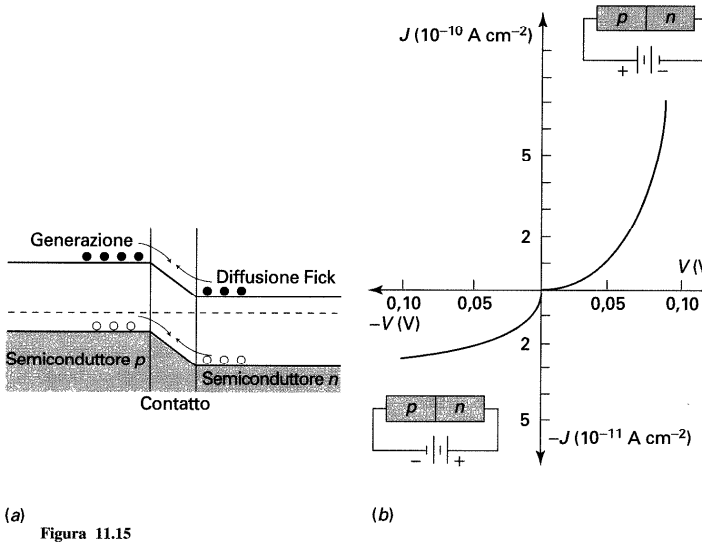


Figura 11.15
(*a*) Giunzione $p-n$ che raddrizza la corrente, quando il potenziale positivo applicato abbassa la barriera tra n e p. (*b*) Caratteristica di rettificazione di una giunzione $p-n$ in silicio. Si noti il cambiamento di scala per la corrente inversa. (Elaborato dai dati di Dalven).

che la corrente di generazione rimane costante perché è di origine diffusiva mentre la corrente di ricombinazione è modificata dal fattore statistico $\exp(+eV/kT)$, che corrisponde alla variazione dell'energia della barriera perché di tale fattore aumenta la concentrazione di elettroni che supera la barriera. Si ha allora

$$I_r = I_r^\circ e^{+eV/kT}, \tag{11.50}$$

e poiché $I_r^0 = I_g^0$ si avrà una corrente netta

$$i = I_r - I_g = I_g^\circ(e^{+eV/kT} - 1). \tag{11.51}$$

Nel caso il potenziale sia negativo la barriera di potenziale aumenta e vale ancora la (11.51) con V negativo e limite $i \simeq -I_g^0$. Per V positivo o negativo la curva è fortemente asimmetrica e quindi la giunzione agisce da raddrizzatore come mostrato nella fig. 11.15b.

Effetti simili si ottengono alle eterogiunzioni, dove la differenza nella posizione dei livelli di Fermi, e quindi la barriera di potenziale, è dovuta al diverso valore di E_g, anziché al tipo di impurezze.

11.7.2 Origine della corrente di generazione

La teoria della giunzione sviluppata nel precedente paragrafo non dà alcuna informazione sul fattore preesponenziale $I_g^\circ = I_{eg}(0)+I_{hg}(0)$. Per studiare le correnti di generazione di elettroni e buche consideriamo il moto di un tipo di particelle in presenza di un campo elettrico E e di un gradiente di densità di portatori

$$J_e = -\mu_n n E - D_n \frac{dn}{dx}, \tag{11.52}$$

ove J_e è la corrente di particelle, che moltiplicata per la carica fornisce la densità di corrente elettrica, e la mobilità μ_n è definita positiva come pure il coefficiente di diffusione D_n. Il primo termine nella (11.52) rappresenta la corrente di "drift" che nell'ipotesi siano presenti solo elettroni con densità uniforme è data da $\sigma E = -eJ_e = e\mu_n n E$, con $\mu_n = e\dfrac{\tau_n^{\text{coll}}}{m_e^\star}$, dove τ^{coll} è il tempo medio tra due collisioni. Il secondo termine della (11.52) rappresenta, come visto al cap. 10, una corrente di diffusione che fa muovere le particelle verso i punti in cui la loro densità è minore.

In equilibrio si ha

$$\mu_n n E + D_n \frac{dn}{dx} = 0, \tag{11.53}$$

da cui si ricava

$$n(x) = n_0 e^{-\frac{\mu_n E x}{D_n}}. \tag{11.54}$$

D'altra parte gli elettroni in un campo elettrico E costante hanno una concentrazione $n(x)$ che dipende dalla statistica di Boltzmann

$$n(x) = n_0 e^{-\frac{eEx}{kT}}. \tag{11.55}$$

Uguagliando la (11.54) con la (11.55) si ottiene la relazione di Einstein fra il coefficiente di diffusione D e la mobilità

$$\mu_n = \frac{eD_n}{kT}. \tag{11.56}$$

In condizioni di non equilibrio, e quindi con correnti $J \neq 0$, supponendo inoltre che non si conservino i portatori, ma che vengano generati e che si ricombinino, si può scrivere l'equazione di continuità per gli elettroni nella banda di conduzione

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{\text{gen-ric}} - \frac{\partial J_e}{\partial x}. \tag{11.57}$$

La variazione della concentrazione dei portatori dipende dalla differenza fra quanti vengono generati e quanti si ricombinano e dal numero di quelli che finiscono fuori della regione considerata.

Il termine di generazione-ricombinazione può essere espresso in funzione della concentrazione di equilibrio n_c^0 e del tempo di vita o di ricombinazione τ_n

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{\text{gen-ric}} = -\frac{n_c - n_c^0}{\tau_n} \,. \tag{11.58}$$

I valori dei tempi di ricombinazione sono legati alle transizioni interbanda e sono dell'ordine di 10^{-8} s, mentre i tempi di vita fra due collisioni sono legati allo scattering intrabanda e sono molto più brevi, dell'ordine di $10^{-12} \div 10^{-13}$s, come si mostrerà nel capitolo seguente. In condizioni stazionarie, seppure non di equilibrio termico, $\frac{dn_c}{dt} = 0$, per cui dalla (11.57) si ottiene

$$\frac{dJ_e}{dx} + \frac{n_c - n_c^\circ}{\tau_n} = 0. \tag{11.59}$$

Se il campo elettrico è molto piccolo, tanto da poterlo trascurare nella (11.52), derivando la (11.52) e sostituendo nella (11.59) si ottiene

$$D_n \frac{d^2 n_c}{dx^2} = \frac{n_c - n_c^\circ}{\tau_n}, \tag{11.60}$$

la cui soluzione è del tipo

$$n_c(x) = n_c^0 e^{-\frac{x}{L_n}}, \tag{11.61a}$$

dove

$$L_n = (D_n \tau_n)^{1/2} \tag{11.61b}$$

rappresenta la lunghezza di diffusione, ossia la distanza percorsa dai portatori prima della ricombinazione.

Riscrivendo l'eq. (11.61b) con la relazione di Einstein (11.56), l'espressione per la mobilità in funzione del tempo tra collisioni τ^{coll} e la definizione di libero cammino fra due urti $\ell = v_{\text{termica}} \tau^{\text{coll}}$ si trova

$$L_n = \left(\frac{\tau_n}{3\tau_n^{\text{coll}}}\right)^{1/2} \ell_n = N^{1/2} \ell_n, \tag{11.62}$$

da cui si osserva che la lunghezza di diffusione è il libero cammino tra due urti, moltiplicata per la radice del numero di urti (tempo di vita/tempo di collisione).

Possiamo ora stimare l'ordine di grandezza delle correnti di generazione che compaiono nell'eq. (11.51) per la giunzione $p - n$. Dalla definizione del termine di generazione e ricombinazione si vede che gli elettroni sono termicamente

generati al ritmo di $\frac{n_c^0}{\tau_n}$ per unità di volume, per secondo. Questi portatori entrano nella giunzione prima di ricombinarsi se sono creati entro una distanza L_n dalla giunzione. Il flusso di elettroni sarà allora $\frac{L_n n_c^0}{\tau_n}$, e analogamente per le buche di densità p_v^0. Poiché per la legge di azione di massa $n_c^0 p_v^0 = n_i^2$ si ha $n_c^0 = n_i^2/N_a^+$ e $p_v^0 = n_i^2/N_d^+$ ove N_a^+ è la concentrazione degli accettori ionizzati e N_d^+ quella dei donori ionizzati ed n_i quella dei portatori intrinseci, la cui dipendenza dalla temperatura è data dalla (11.13) e dalla (11.30). In totale si ha

$$J_c^{\text{gen}} = \frac{n_i^2}{N_a^+}\left(\frac{L_n}{\tau_n}\right), \text{ e } J_h^{\text{gen}} = \frac{n_i^2}{N_d^+}\left(\frac{L_p}{\tau_p}\right). \tag{11.63}$$

Dalla somma di queste due correnti di generazione si ottiene il valore I_g^0 che compare nella (11.51).

Sostituendo valori tipici: $n_i^2 = 5.10^{+19}\text{cm}^{-6}$, $\tau_n \simeq 10^{-7}$s, $\tau^{\text{coll}} \simeq 10^{-12}$s, $N_a \simeq N_d \simeq 10^{16}\text{cm}^{-3}$, $\ell_n = v.\tau^{\text{coll}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}\tau^{\text{coll}} \simeq 10^{-3}$cm si ottiene una corrente dell'ordine di 10^8 part./cm^2, corrispondente a una corrente di saturazione di circa 10^{-11}A/cm^2, come si può osservare nella Fig. 11.15.

11.7.3 Transistor a giunzione

Come nelle valvole termoioniche, dal principio base del diodo si può ottenere il triodo amplificatore aggiungendo una griglia, così dal diodo a giunzione rettificante si può ottenere un amplificatore, cioè un "transistor". Il più semplice "transistor" è costituito da due giunzioni $n - p - n$ con lo schema indicato nella fig. 11.16. Ovviamente i risultati descritti più sotto sono validi (con le opportune modifiche) anche per un transistor formato da due giunzioni $p - n - p$.

In un transistor $n - p - n$ si ha ad un estremo l'emettitore di elettroni, i quali entrano dal contatto nel semiconduttore n e all'altro estremo del secondo semiconduttore n vi è il collettore, mentre il semiconduttore p intermedio, molto più sottile degli altri, è chiamato base. All'equilibrio senza polarizzazione non si ha passaggio di corrente perché $I_g^0 = I_r^0$ a entrambe le giunzioni. Basta però applicare una differenza di potenziale tra il collettore e l'emettitore e controllare il potenziale della base per ottenere un'amplificazione di tensione. Illustriamo il funzionamento di tale transistor riferendoci alla fig. 11.16. In questo schema si hanno due circuiti. Uno è il circuito $e - b$ (emettitore-base) che è rettificante per le ragioni esposte precedentemente a proposito del diodo. L'altro è un circuito $b - c$ (base-collettore) che da solo lascerebbe passare poca corrente perché il potenziale è tale da aumentare la barriera di potenziale. In presenza del circuito precedente però molti più elettroni arrivano al semiconduttore p per l'effetto dell'abbassamento

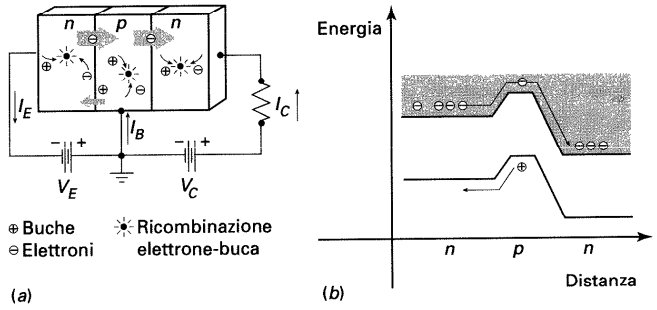


Figura 11.16
Transistor $n-p-n$, con i relativi simboli per indicare la corrente di emettitore (I_E), di collettore (I_C), e la corrente di base (I_B). (*a*) Indicazione degli stati di polarizzazione e dei flussi di corrente (buche ed elettroni). (*b*) Posizionamento delle bande in presenza di un campo (diretto per la giunzione $n-p$).

della barriera al confine $n-p$ e tali elettroni non trovano ostacoli a proseguire attraverso la zona n ed arrivare al collettore. Questo produce perciò amplificazione di potenza nel circuito $b-c$ rispetto al circuito $e-b$.

La corrente che passa per $n-p$ è I_e:

$$I_e = I_g^0(c^{\frac{eV_e}{kT}} \quad 1), \tag{11.64}$$

dove V_e è il potenziale dell'emettitore. La corrente che passa al collettore I_c sarà

$$I_c = I_e - I_b, \tag{11.65}$$

dove I_b, corrente di base, è piccola in ogni caso. Se la base è a terra si può ritenere $I_b \simeq 0$ e la corrente raccolta al collettore sarà data dalla (11.64). Non c'è in questo caso amplificazione di corrente tra emettitore e collettore, ma c'è grande amplificazione di tensione (o di potenza), perché la stessa corrente passa da un circuito d'ingresso a bassa impedenza (giunzione con polarizzazione diretta) ad un circuito d'uscita a grande impedenza (giunzione con polarizzazione inversa) e qui scorre attraverso una grande resistenza R_L. Dunque un transistor a base comune si comporta come un amplificatore di tensione (o di potenza).

Se il transistor è collegato con emettitore comune (a terra), si comporta come un amplificatore di corrente (vedi fig. 11.17). Come si è visto prima, quasi tutta la corrente I_e della giunzione emettitore-base (polarizzata direttamente) raggiunge il collettore, così si può scrivere

$$I_c = \alpha I_e \tag{11.66a}$$

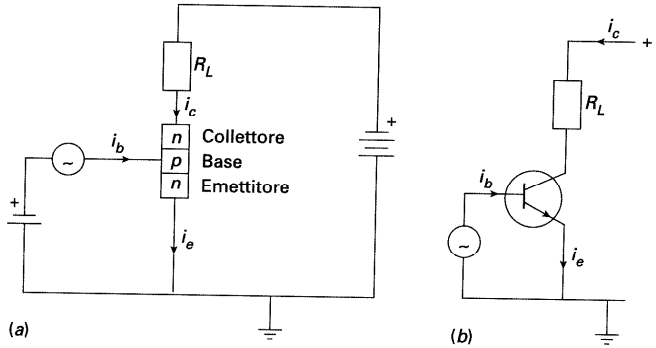


Figura 11.17
Transistor $n-p-n$ con indicazione delle correnti di iniezione i_e, di base i_b, e di raccolta i_c. (*a*) Disposizione del circuito. (*b*) Diagramma simbolico.

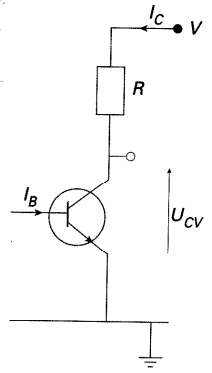


Figura 11.18
Il transistore come elemento di logica.

ove $\alpha \approx 1$. Essendo sempre valida la (11.65) si ha

$$I_c = \frac{\alpha}{1-\alpha} I_b = hI_b. \tag{11.66b}$$

Il fattore di amplificazione h è generalmente molto più grande dell'unità e così la corrente di collettore, ossia la corrente d'uscita è h volte più grande della corrente di base, ossia della corrente d'ingresso. La descrizione precedente ha messo in

evidenza le applicazioni del transistor come amplificatore analogico e quindi come dispositivo che ha sostituito e miniaturizzato il vecchio triodo.

In tempi più recenti, sopratutto nelle applicazioni ai calcolatori, il transistor è usato come elemento digitale caratterizzato da due stati: acceso e spento. Ciò si può capire con l'aiuto dello schema della fig. 11.18. Se $I_b = 0$ non ci sarà corrente di collettore $I_c = 0$ e $U_{CV} = V$. Se la polarizzazione alla base permette un passaggio di corrente di base, si produrrà anche una corrente di collettore con $U_{CV} \cong 0$. Dunque vi saranno due distinti valori delle tensioni di uscita "alta" e "bassa" che possono essere identificati con due stati logici "1" e "0" (o viceversa).

11.7.4 Transistor a effetto campo

Una differente classe di transistor non si basa solo sul comportamento delle correnti alle giunzioni ($n - p - n$ o $p - n - p$) ma anche sul controllo delle dimensioni spaziali delle regioni in cui si muovono i portatori, ottenuto mediante l'effetto campo. Con opportune tensioni di polarizzazione si controllano le regioni di svuotamento che sono presenti alle giunzioni. Questi transistor sono anche detti unipolari perché coinvolgono un solo tipo di portatori.

Una rappresentazione schematica di un transistor ad effetto campo FET (Field Effect Transistor) è mostrata in fig. 11.19. Un FET consiste in un pezzo di semiconduttore, supponiamo, per fissare le idee, di tipo n, con due contatti ohmici chiamati sorgente (source) e uscita o raccolta (drain). L'uscita è positiva rispetto alla sorgente e dunque gli elettroni fluiscono dalla sorgente all'uscita. Vi sono, inoltre, degli elettrodi di controllo chiamati porte (gates) che consistono

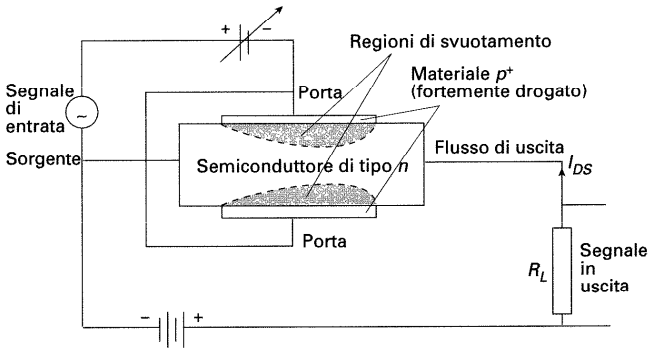


Figura 11.19
Rappresentazione schematica di un transistor a effetto campo (FET). La corrente tra la sorgente e l'uscita è controllata dal potenziale sugli elettrodi Porta.

in regioni pesantemente drogate p (indicate con p^+). La giunzione p^+n fra la porta e il semiconduttore n è sempre polarizzata inversamente, essendo la porta a potenziale negativo rispetto alla sorgente ed il semiconduttore n a potenziale positivo crescente dalla sorgente verso il collettore. La giunzione p^+n genera nelle sue vicinanze una regione di svuotamento asimmetrica in cui comunque non possono esserci i portatori n del semiconduttore. La corrente deve quindi fluire nel canale fra le regioni di svuotamento. Se il potenziale negativo della porta aumenta, con la polarizzazione inversa cresce anche la regione di svuotamento, obbligando così la corrente a fluire in una regione più stretta, ossia attraverso una resistenza più alta. In questo modo la corrente diminuisce finché, quando le regioni di svuotamento si toccano, il canale si strozza e la corrente si annulla. Il comportamento del FET, anche se dovuto a diversi meccanismi, ricorda da vicino quello del triodo. Una piccola variazione della tensione porta-sorgente produce una grande variazione della corrente sorgente-uscita. La porta si comporta come la griglia di un triodo e a causa della polarizzazione inversa dà al FET una grande impedenza d'ingresso (a differenza del transistor a giunzione).

Una variante del FET di notevole interesse tecnologico per la facilità di costruzione con le tecniche di deposizione planare e di attacco chimico selettivo è il Metal-Oxide-Semiconductor-Field-Effect Transistor: MOSFET, il cui schema è presentato nella fig. 11.20. In un MOSFET sono presenti un substrato (ad es. un semiconduttore n), e la sorgente e il collettore sono drogati p^+, questi due terminali sono coperti da uno strato di isolante (SiO_2) sopra il quale è depositato un contatto metallico che costituisce la porta. Senza polarizzazione alla porta, non fluisce corrente fra sorgente e collettore perché una delle due giunzioni p^+n o np^+ è necessariamente polarizzata inversamente. Se si applica alla porta una tensione negativa si può creare uno strato di inversione sotto l'elettrodo ed il materiale sotto l'isolante diventa un semiconduttore di tipo p. I portatori minoritari, attratti dal campo, creano un canale p che collega sorgente e collettore fra i quali può così scorrere corrente. Il MOSFET sopra descritto funziona ad esaltazione (il canale condut-

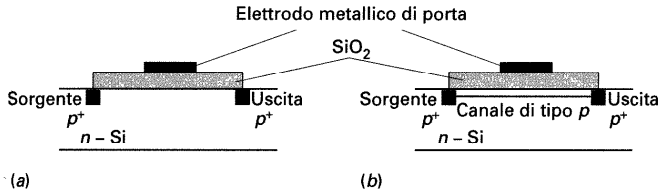


Figura 11.20
Rappresentazione schematica di un transistor a effetto campo con metallo e ossido (MOSFET). (*a*) Senza potenziale di porta. (*b*) Con potenziale di porta negativo, che introduce un canale di tipo p nel silicio n.

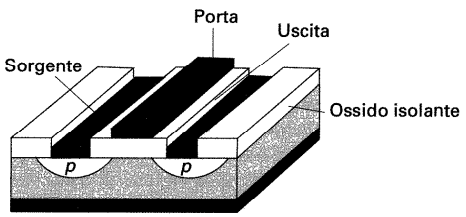


Figura 11.21
Transistore MOSFET alla superficie del silicio n, con indicazione dell'ossido isolante e dei canaletti metallici di porta, sorgente, e uscita (drain). Gli elettrodi sono costituiti da metallo evaporato, sullo strato di ossido (Base), e sui canali scavati nell'ossido con tecniche di fotolitografia (Sorgente e uscita).

tore non c'è a tensione nulla ed è creato dalla tensione). Si può costruire anche un MOSFET a svuotamento in cui il canale è presente a tensione nulla, ma è svuotato dalla repulsione creata dalla tensione (in questo caso positiva). Sono ovviamente possibili le varianti con sorgenti e collettori n^+ e substrato p.

Nelle realizzazioni pratiche si usano come contatti di sorgente e di uscita canaletti scavati nell'ossido con tecniche litografiche e opportunamente colmati con metalli, come mostrato nella fig. 11.21.

Il MOSFET funziona anche da memoria a semiconduttore quando sotto la porta metallica, e separata da essa dallo strato di ossido, c'è una seconda porta (fluttuante), che può essere vuota o occupata da elettroni mediante un campo elettrico applicato. In questo secondo caso il funzionamento del MOSFET è inibito, e in tal modo si rivela che è stato applicato il campo che ha popolato la porta fluttuante.

11.7.5 Celle fotovoltaiche o solari

Le celle solari sono essenzialmente diodi a giunzione del tipo descritto precedentemente (v. § 11.7.1), o anche costituite da un semiconduttore di tipo n a grande intervallo di energia e un semiconduttore diverso dal primo e di tipo p a diverso intervallo di energia (eterogiunzione). Su di esse incide la radiazione, che, assorbita, produce elettroni nella banda di conduzione e buche nella banda di valenza. La presenza di una sorgente di elettroni disturba l'equilibrio statistico e produce un aumento della corrente I_g che per gli elettroni va dalla regione p alla regione n.

A circuito aperto si ottiene così una differenza di potenziale prodotta dagli elettroni in eccesso nel semiconduttore n e dalle lacune in eccesso nel semiconduttore p. Questo effetto è chiamato comunemente effetto fotovoltaico. Chiudendo

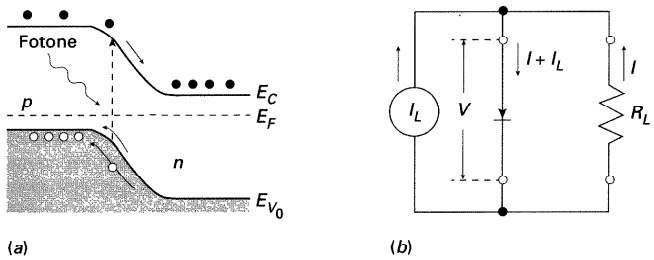


Figura 11.22
Schema di rivelatore fotovoltaico. (*a*) Giunzione, con indicazione dell'assorbimento di fotoni, che produce elettroni e buche in eccesso che migrano in modo da produrre corrente. (*b*) Schema del circuito di misura con una resistenza esterna R_L. Si noti che la corrente circola in direzione inversa a quella del diodo corrispondente.

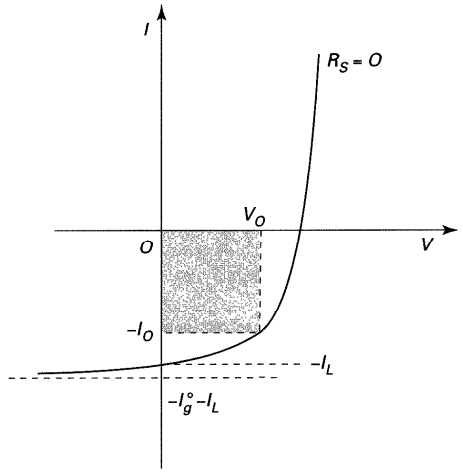


Figura 11.23
Caratteristica I-V di una cella solare senza resistenza in serie. L'area tratteggiata mostra il rettangolo di massima potenza.

il circuito, si produce nel circuito esterno una corrente di elettroni da n a p che tende ad eliminare la differenza di potenziale, e di conseguenza il flusso I_L continua fino a quando dura l'illuminazione.

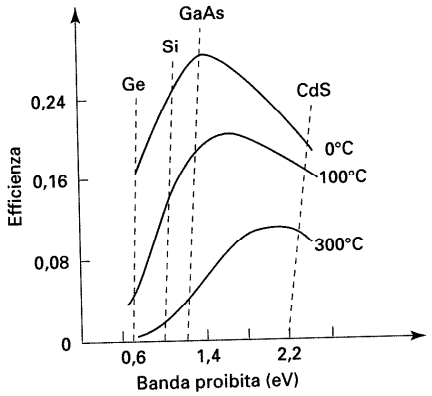


Figura 11.24
Efficienze ideali di conversione dell'energia solare a tre diverse temperature. Si può vedere che il miglior convertitore è il GaAs.

La situazione è schematizzata nella fig. 11.22; è interessante osservare che in questo caso la corrente I_g fluisce in direzione opposta alla direzione della corrente principale nel diodo a giunzione. La corrente I_L generata dall'assorbimento di luce è quindi una corrente inversa.

La corrente totale sarà data da

$$I = I_g^0(e^{\frac{eV}{kT}} - 1) - I_L. \tag{11.67}$$

Essa è rappresentata nel diagramma I-V di fig. 11.23. Si nota la presenza di un tratto di curva in cui $I < 0$ per $V > 0$ e quindi in cui si ha generazione di potenza. La potenza massima, che si può ottenere se la resistenza esterna è trascurabile, è data dall'area tratteggiata $-I_0V_0$.

L'efficienza di conversione dell'energia luminosa in energia elettrica dipende, oltre che dalla temperatura, anche dalla E_{gap}. Infatti da E_{gap} dipende sia la corrente di saturazione I_g^0 (tramite il numero di portatori intrinseci (11.63)) che la corrente I_L la quale dipende dall'efficienza con cui il semiconduttore illuminato genera la coppia $e - h$.

L'andamento dell'efficienza di conversione $\left(\frac{\text{Energia elettrica}}{\text{Energia luminosa}}\right)$ in funzione di E_g è riportato in fig. 11.24.

11.8 Diodi laser

Una importantissima applicazione delle giunzioni $p - n$ è la realizzazione dei diodi laser. Questa classe di laser presenta proprietà ottiche, coerenza spaziale e temporale, forma degli impulsi, analoghe a quelle dei laser a gas, a ioni o a coloranti, ma presenta caratteristiche costruttive e di funzionamento assai diverse, a cominciare dalle dimensioni fisiche assai ridotte e dalla possibilità di "pompare" il sistema non attraverso una eccitazione ottica (con lampade a flash o con laser ausiliari) ma mediante il passaggio della corrente elettrica. Sebbene l'intensità luminosa dei diodi laser sia inferiore a quella degli altri laser sopra citati, la loro maneggevolezza ne ha reso possibile l'impiego in numerose apparecchiature di uso quotidiano (dai lettori di "compact disc" a quelli dei codici a barre nelle casse dei supermercati). Inoltre la facilità di modulare gli impulsi laser modulando la corrente di eccitazione fa prevedere un ampio uso di questi diodi nel campo delle comunicazioni in fibra ottica.

Prima di descrivere il funzionamento dei diodi laser ricordiamo alcune nozioni di base sull'emissione spontanea e stimolata e sulle amplificazioni laser.

11.8.1 Sistema a due livelli

In un sistema atomico a due livelli energetici indichiamo con N_1 e N_2 le popolazioni di atomi che si trovano rispettivamente nello stato fondamentale 1 o in quello eccitato 2. In presenza di radiazioni possono avvenire tre diversi processi (vedi fig. 11.25a e b), che descriviamo in condizioni di equilibri per la radiazione:

a) assorbimento dal livello 1 al livello 2 proporzionale al numero di atomi nel livello 1 ed al numero di fotoni presenti ad una certa temperatura e atti a produrre la transizione. Il numero delle transizioni sarà quindi:

$$P_{1\to 2} = N_1 B_{12}\rho(\nu_{12})d\nu \tag{11.68a}$$

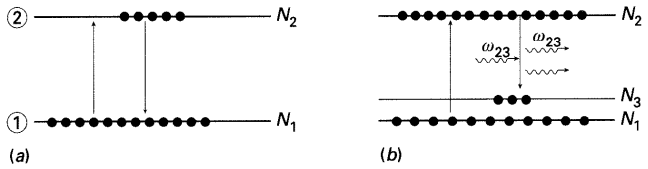


Figura 11.25
Schema di un sistema a due livelli (*a*) e a tre livelli (*b*), con possibilità di inversione di popolazione ($N_2 > N_3$) e di conseguente amplificazione di luce per emissione stimolata.

ove B_{12} è il coefficiente di Einstein dell'assorbimento stimolato e

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3}\frac{d\nu}{\exp(h\nu/kT)-1} \tag{11.68b}$$

è la densità di radiazione del corpo nero alla temperatura T nell'intervallo di frequenza $d\nu$ in un mezzo di indice di rifrazione n.

b) emissione stimolata dalla radiazione, dal livello 2 al livello 1, con creazione di un fotone

$$P_{2\to 1} = N_2 B_{21}\rho(\nu_{12})d\nu \tag{11.69}$$

ove B_{21} è il coefficiente di Einstein dell'emissione stimolata e gli altri simboli hanno il significato sopra descritto.

c) emissione spontanea con creazione di un fotone, e proporzionale solo al numero di atomi nel livello 2 e al coefficiente di emissione spontanea A_{21}:

$$P^s_{2\to 1} = N_2 A_{21} d\nu. \tag{11.70}$$

All'equilibrio i tre processi devono essere stazionari e quindi

$$P_{1\to 2} = P_{2\to 1} + P^s_{2\to 1} \tag{11.71}$$

ossia

$$N_1 B_{12}\rho(\nu_{12})d\nu = N_2\{A_{21} + B_{21}\rho(\nu_{12})\}d\nu. \tag{11.72}$$

All'equilibrio termico inoltre le popolazioni N_1 e N_2 dei livelli di energia E_1 ed E_2 sono legate da

$$N_2 = N_1 \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right). \tag{11.73}$$

Sostituendo la (11.73) nella (11.72) si ricava

$$\rho(\nu_{12})d\nu = \frac{A_{21}d\nu}{B_{12}\exp\left(\frac{h\nu_{12}}{kT}\right) - B_{21}}. \tag{11.74}$$

Paragonando la (11.74) con l'equazione di Planck per la densità di energia del corpo nero (11.68b) si ricavano le seguenti relazioni:

a)

$$B_{12} = B_{21}, \tag{11.75}$$

ossia la probabilità dei processi stimolati di assorbimento e di emissione sono uguali (le diverse intensità dei processi dipendono solo dalle popolazioni dei livelli di partenza)

b)

$$A_{21} = B_{21}\frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} \tag{11.76}$$

ossia i processi di emissione spontanea sono legati a quelli di emissione stimolata, e sono tanto più rilevanti quanto maggiore è la frequenza.

Il coefficiente di emissione spontanea descrive lo spopolamento del livello 2. Anche in assenza di radiazione la variazione di popolazione N_2 sarà descritta da:

$$-\frac{dN_2}{dt} = A_{21}N_2 \tag{11.77}$$

che per integrazione dà:

$$N_2 = N_2^0 e^{-A_{21}t}. \tag{11.78}$$

La (11.78) indica che il tempo di decadimento, o tempo di vita media, ossia quello in cui la popolazione dello stato 2 si riduce a $1/e$, è:

$$t_{\text{spont.}} = \frac{1}{A_{21}}, \tag{11.79}$$

ossia la probabilità di emissione spontanea è l'inverso del tempo di vita media.

11.8.2 Sistema a tre livelli e inversione di popolazione

I processi di emissione stimolata in un sistema a due livelli sono sempre meno probabili di quelli di assorbimento perché $N_2 < N_1$ e solo per un pompaggio molto intenso si ottiene al limite uno stato di non equilibrio con gli stati ugualmente popolati: $N_1^\star = N_2^\star$. Se però è presente un terzo livello vicino al livello 1, ma non interessato dal processo di assorbimento, si può ottenere mediante assorbimento intenso $1 \to 2$ una popolazione del livello 2 maggiore di quella del livello 3 (v. fig. 11.25b).

In questo caso, poiché i coefficienti di assorbimento e di emissione stimolata sono sempre uguali, si verifica che il processo di emissione stimolata è più probabile di quello di assorbimento, e una radiazione di energia $E_2 - E_3$ non è assorbita, ma amplificata dal mezzo.

La probabilità di transizione stimolata fra i livelli 2 e 3 sarà (cf. eq. 11.69, 11.76 e 11.79)

$$W_{23} = B_{23}\rho(\nu) = \frac{c^3\rho(\nu)}{8\pi n^3 h\nu^3 t_{\text{spont.}}}. \tag{11.80}$$

Nel caso di livelli non monocromatici si deve moltiplicare per una funzione $g(\nu)$ che dà la forma di riga della transizione normalmente approssimata con una funzione lorentziana o gaussiana.

Introducendo il flusso della potenza incidente $I(W/m^2)$ invece della densità di

energia di radiazione $\rho(J/m^3)$ ossia

$$I = \frac{c}{n}\rho \tag{11.81}$$

si ottiene

$$B_{23}\rho(\nu) = \frac{c^2 I g(\nu)}{8\pi n^2 h\nu^3 t_{\text{spont.}}} \cdot \tag{11.82}$$

Il numero di transizioni stimolate al secondo sarà $N_2 B_{23}\rho(\nu)$ per unità di volume. All'energia emessa si deve sottrarre quella dovuta all'assorbimento $N_3 B_{23}\rho h\nu$. In totale la variazione del flusso di potenza nell'attraversare uno spessore dz di materiale sarà

$$dI = B_{23}\rho(\nu)(N_2 - N_3)h\nu dz. \tag{11.83}$$

Usando la relazione (11.82) si può scrivere:

$$\frac{dI}{dz} = \gamma(\nu)I, \tag{11.84}$$

ove

$$\gamma(\nu) = (N_2 - N_3)\frac{c^2 g(\nu)}{8\pi n^2 \nu^2 t_{\text{spont.}}} \cdot \tag{11.85}$$

In condizioni di equilibrio termico $N_3 > N_2$, ossia $\gamma(\nu) < 0$ ed il sistema assorbe la radiazione, ma in caso di pompaggio con *inversione di popolazione*, ossia quando $N_2 > N_3$, $\gamma(\nu) > 0$ e la luce incidente è amplificata quando attraversa il mezzo attivo.

11.8.3 Cavità ottiche e condizioni di soglia

In un mezzo laser attivo l'emissione stimolata cresce poiché l'onda elettromagnetica nell'attraversamento del mezzo attivo stimola coerentemente l'emissione da parte di nuovi atomi. Se si pone il mezzo attivo in una cavità ottica formata da due specchi a distanza l (cavità di Fabry-Perot), l'onda si riflette avanti ed indietro e per opportune lunghezze d'onda si forma un sistema di onde stazionarie.

Per trovare le condizioni di soglia in cui il laser comincia ad amplificare si devono considerare tutte le perdite. Per sapere, però, se in totale il guadagno è superiore alle perdite bisogna considerare ogni assorbimento ottico presente oltre a quello considerato della transizione $3 \to 2$ e ogni altra causa di perdite. Per semplificare indichiamo con α le perdite del mezzo dovute ad altri assorbimenti (i più comuni nel caso di semiconduttori sono gli assorbimenti dovuti ai portatori liberi:

elettroni nella banda di conduzione o buche in quelle di valenza), a perdite per diffrazione nella cavità o ad emissioni spontanee. Tra le perdite della cavità si devono includere quelle dovute alla riflettività R_1 ed R_2 dei due specchi diversa da 1. Se gli specchi sono applicati all'estremità del mezzo attivo la condizione di soglia sarà

$$R_1 R_2 \exp[(\gamma - \alpha)2l] = 1. \tag{11.86}$$

All'aumentare del pompaggio, γ crescerà ed il laser funzionerà sopra soglia con uno o più modi della cavità ottica presenti nel fascio laser di uscita, grandemente amplificati.

11.8.4 Laser a semiconduttore

L'idea base nel laser a semiconduttore è la creazione di un'inversione di popolazione fra la banda di conduzione e quella di valenza in un semiconduttore a gap diretta (le transizioni indirette non si considerano perché, come vedremo al cap. 12, sono dovute a processi del 2° ordine e quindi assai meno probabili). Per ottenere una grande popolazione di elettroni nella banda di conduzione e di stati vuoti (ossia di buche) in quelle di valenza si costruisce una giunzione fra due semiconduttori degeneri, rispettivamente n e p (v. fig. 11.26a). In un semiconduttore degenere la densità di donori (o di accettori) è così grande che il livello di Fermi entra nella banda di conduzione (o di valenza). In equilibrio la barriera di potenziale che si instaura alla giunzione tiene separati gli elettroni e le buche che non possono così ricombinarsi. L'applicazione di una tensione diretta alla giunzione (eV_1) quasi uguale al gap di energia proibita E_g annulla la barriera

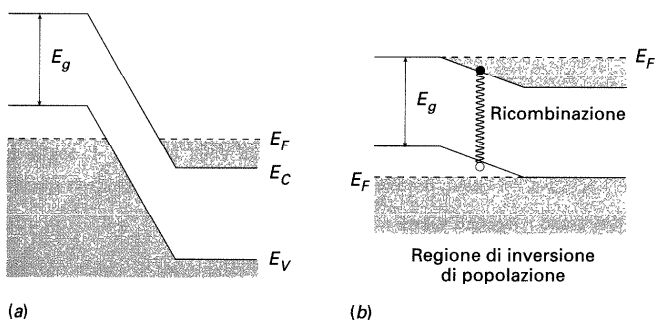


Figura 11.26
Diodo emettitore di luce (LED). (*a*) giunzione degenere (con molti portatori) in equilibrio termico. (*b*) con potenziale esterno che porta a sovrapporsi la regione con inversione di popolazione, producendo la ricombinazione tra elettroni e buche.

di potenziale e permette la diffusione dei due tipi di portatori nella regione della giunzione (regione attiva). Si crea così un'inversione di popolazione dove elettroni e buche si ricombinano, emettendo fotoni (v. fig. 11.26b). La ricombinazione fa sparire i due portatori ed il sistema funziona continuando ad iniettare nuovi portatori nella regione attiva mediante il circuito elettrico esterno che mantiene la polarizzazione diretta della giunzione.

Indichiamo il numero totale di elettroni nella regione attiva con la loro densità N_e nel volume $l \cdot b \cdot d$ ove d è lo spessore della regione attiva e $l \cdot b$ l'area della giunzione. La variazione del numero di elettroni dovuta alla ricombinazione (spontanea) è: $N_e lbd/t_{\text{ric}}$ e questa perdita deve essere compensata dall'iniezione di elettroni mediante la corrente elettrica che fluisce nella giunzione I_i. Se η è l'efficienza quantistica di ricombinazione radiativa degli elettroni si avrà:

$$\frac{N_e lbd}{t_{\text{ric}}} = \frac{I_i \eta}{e} . \tag{11.87}$$

Osservando che il tempo di ricombinazione nella (11.87) corrisponde a $t_{\text{spont.}}$ si può riscrivere la (11.85) (trascurando la popolazione del livello inferiore) con

$$\gamma(\nu) = \frac{c^2 g(\nu)\eta}{8\pi n^2 \nu^2 elbd} I_i . \tag{11.88}$$

La condizione di soglia con una cavità ottica con due specchi uguali diventa

$$R \exp(\gamma - \alpha) l = 1 . \tag{11.89}$$

Da questa si può ricavare la densità di corrente di soglia

$$\frac{I_i}{bl} = \frac{8\pi n^2 \nu^2 ed}{c^2 \eta g(\nu)} \left(\alpha - \frac{1}{l} \ln R \right) . \tag{11.90}$$

Calcoliamo, per esempio l'ordine di grandezza della corrente di soglia I_i/lb (A/cm^2) nel caso del GaAs, dove le pareti del cristallo stesso fungono da specchi, e per cui si usano i seguenti valori: $n = 3.35$; $\eta = 1$; $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 = 0.292$; $d = 2\mu m$; $\ell = 0.2$ mm; $\alpha = 10$ cm^{-1}; $\nu = \frac{E_g}{h} = 3.4 \cdot 10^{14}$ Hz; $g(\nu_0) = \frac{1}{\Delta\nu} = 10^{-13}$ Hz. Abbiamo supposto che la riflettività degli specchi della cavità sia quella del mezzo con indice di rifrazione $n = 3.35$ quale è quella del GaAs, che la frequenza dei fotoni emessi sia quella della gap $E_g = h\nu$ e che la forma di riga sia gaussiana e quindi abbia un valore di picco inversamente proporzionale alla larghezza a mezza altezza. Dalla (11.90) si ricava una corrente di iniezione alla soglia di 820 A/cm^2.

Questo valore è assai elevato e per questo motivo i primi laser a semiconduttore funzionavano solo a basse temperature e ad impulsi in modo da poter sopportare una corrente che in media era assai più bassa del valore di picco.

11.8.5 Laser ad eterogiunzione

La causa principale dell'alta corrente di soglia nei normali diodi laser, soprattutto a temperatura ambiente, nasce dalla difficoltà di confinare gli elettroni e le buche nella regione della giunzione. A causa del coefficiente di diffusione dei portatori iniettati che cresce con T è difficile mantenere nella regione della giunzione una apprezzabile inversione di popolazione a meno di un continuo ricambio di cariche iniettate dalla corrente. Un geniale rimedio allo sparpagliamento dei portatori è stato ottenuto con il laser ad eterogiunzione (fig. 11.27) nel quale la corrente di soglia è di oltre un ordine di grandezza più bassa di quella del laser ad omogiunzione finora descritto. Nel laser ad eterogiunzione le regioni drogate p e n sono costituite da due semiconduttori ternari misti $Ga_{1-x}Al_xAs$ drogati p ed n rispettivamente, separati da una zona sottile ($d \equiv 1000$ Å) di GaAs. Il gap di energia proibita di quest'ultimo semiconduttore è 1.43 eV mentre quello del $Ga_{1-x}Al_xAs$ varia con x fino ad arrivare a 2.16 eV nell'AlAs. In teoria si possono crescere cristalli misti di qualsiasi composizione poiché GaAs e AlAs hanno quasi lo stesso parametro reticolare (5.65 Å e 5.66 Å rispettivamente), ma in pratica per $x > 0.45$ la lega si trasforma da un semiconduttore a gap diretta (come il GaAs) in uno a gap indiretta (come il AlAs) e quindi inadatto ad applicazioni laser.

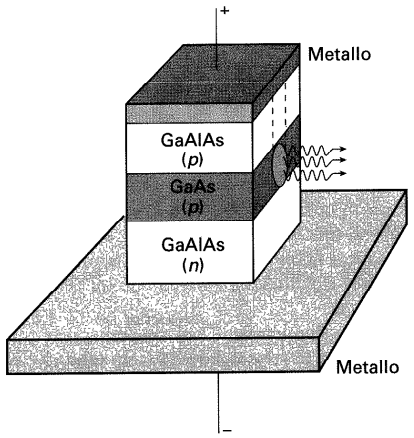


Figura 11.27
Visualizzazione di un laser a doppia giunzione, con indicazione della regione attiva.

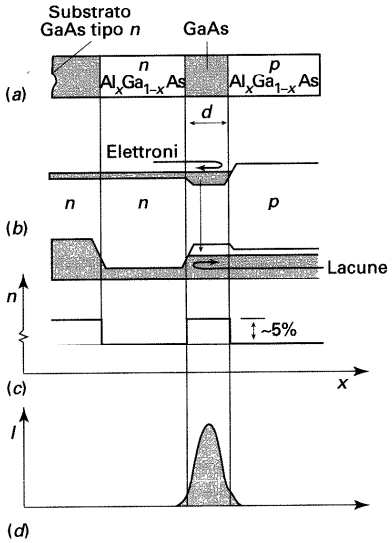


Figura 11.28
Schema di laser a doppia eterogiunzione. (*a*) Dispositivo. (*b*) Bande di energia (E_g inferiore nel GaAs). (*c*) Indice di rifrazione. (*d*) Distribuzione dell'intensità luminosa.

Per valori di $x < 0.45$ si forma invece una struttura a bande della giunzione come quella descritta in fig. 11.28 in cui si vede come i portatori, a causa delle differenti ampiezze di gap, siano intrappolati nello strato di GaAs e quindi localizzati in modo da facilitare in questa zona l'inversione di popolazione. In questa zona si instaura l'azione laser ed il campo e.m. del laser si propaga nello strato GaAs. Una fortunata coincidenza localizza in questo strato non solo i portatori di carica ma anche i fotoni, perché l'indice di rifrazione del GaAs $n = 3.35$ è superiore a quello del $Al_x\ Ga_{1-x}As$($n \cong 3$) e la luce emessa è confinata per un meccanismo di riflessione totale sulle superfici dello strato di GaAs, rendendo quindi più efficiente il meccanismo dell'emissione stimolata.

Un diodo laser a GaAs del tipo descritto emette a 840 nm, ma con opportune variazioni di composizione di AlAs e GaAs si possono realizzare laser che emettono ad altre lunghezze d'onda. Variando i materiali si è ora in grado di avere laser che emettono radiazione dal visibile fino a circa 30 μm (vedi tab. 11.5).

Usando altre soluzioni tecniche come strutture multiple di pozzi quantici, che descriveremo nel prossimo paragrafo, si possono ulteriormente variare i valori dei livelli energetici tra cui avviene l'emissione.

Tabella 11.5
Materiali semiconduttori per laser a iniezione e lunghezze d'onda tipiche. Gli elementi in parentesi indicano cristalli misti in tutte le possibili concentrazioni di uno dei componenti.

Materiale	Lunghezza d'onda (μm)
GaAs	0.84
Ga(AsP)	0.64–0.84
(Ga,In)As	0.84–3.11
(Ga,Al)As	0.64–0.84
InAs	3.11
In(As,P)	0.90–3.11
InP	0.90
In(As,Sb)	3.11 5.18
InSb	5.18
GaSb	1,56
PbS	4.32
PbTe	6.5 (a 12°K)
PbSe	8.5 (a 12°K) 7.3 (a 77°K)
(Pb,Sn)Te	6–28
(Pb,Sn)Se	8–31

La potenza di uscita del laser può invece essere aumentata costruendo una schiera di diodi laser indipendenti sullo stesso substrato. L'emissione può così raggiungere potenze di diversi watt, ma le caratteristiche ottiche dell'emissione sono un po' degradate perché non è facile mantenere una coerenza di fase fra i vari diodi.

11.9 Nuovi materiali. Superreticoli e nanostrutture

11.9.1 Nuovi materiali

Negli ultimi decenni si è avuta una ricerca continua di nuovi materiali semiconduttori, sia naturali che di costruzione artificiale, con l'obiettivo di ottenere nuove proprietà fisiche e proprietà specifiche per le più varie applicazioni.

Per quanto riguarda l'elettronica a stato solido il materiale principale è sempre il silicio, perché i circuiti a grande integrazione e le memorie a semiconduttore hanno trovato la loro più naturale realizzazione sulla supeficie del silicio, anzitutto

in quanto l'ossido di silicio è un ottimo isolante e non è solubile in acqua, ma anche perché il silicio è tra le sostanze che più abbondano sulla terra.

Tra le strutture più semplici menzioniamo i cristalli amorfi, costituiti da microcristalli piccolissimi e diversamente orientati, per i quali non vale più la simmetria di traslazione, e tutti i concetti usati per i cristalli non sono rigorosamente validi. Questi si ottengono principalmente per raffreddamento rapido del fuso o deposizione da vapore, in condizioni che impediscono il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico in tutte le fasi di preparazione. Il loro uso in elettronica è ostacolato dalla scarsa mobilità, a causa della grande diffusione dei portatori prodotta dalle fluttuazioni del potenziale. Tali fluttuazioni possono essere così rilevanti da produrre una localizzazione degli elettroni (localizzazione di Anderson); in tal caso non si ha conduzione elettrica, a meno che il campo elettrico sia sufficientemente elevato. L'esistenza di un campo critico per la mobilità consente di ipotizzare il loro uso come interruttori.

Una sostanza interessante è anche il silicio poroso, costituito da filamenti di atomi di silicio di tipo polimerico, accostati nello spazio con ampie zone vuote.

Sia i materiali amorfi che il silicio poroso presentano proprietà ottiche interessanti, perché, come vedremo nel capitolo 12, la regola di selezione $\Delta \vec{k} \simeq 0$ tipica dei cristalli, nelle transizioni ottiche non è più valida, e quindi si possono avere assorbimenti cospicui di luce anche di bassa frequenza, in strati sottilissimi di materiale, il che è certamente vantaggioso nel caso delle celle solari descritte nel § 11.7 (con sottili deposizioni di silicio amorfo si è ottenuto un rendimento superiore al 15% per la conversione diretta dell'energia solare in energia elettrica).

Un altro tipo di materiali semiconduttori è costituito dai cristalli organici (poliacetilene, per esempio, e da una grande varietà di materiali a base di C e H). Essi hanno proprietà ottiche molto interessanti per la loro efficienza nell'assorbire ed emettere la luce, ma non sono molto utili per l'elettronica a causa della scarsa mobilità dei portatori per il forte accoppiamento con le vibrazioni.

I nuovi materiali oggi più comunemente usati nei dispositivi sono però i superreticoli e le nanostrutture, che presentano anche nuovi effetti di interesse per la fisica fondamentale.

Essi vengono costruiti con tecniche di crescita epitassiale per deposizione di atomi con fasci molecolari in alto vuoto ed alta temperatura (M.B.E. dall'espressione Molecular Beam Epitaxy). Uno schema di apparato MBE è mostrato in fig. 11.29. Alcune celle (celle ad effusione) contengono i materiali solidi (es. Ga, As, Al, ...) che vengono fatti evaporare dai loro crogioli riscaldati elettricamente. Poiché in alto vuoto (10^{-8} Pa) il libero cammino medio di un atomo può esser di alcuni metri, gli atomi evaporati vengono collimati verso il bersaglio mediante apposite fenditure. Il substrato su cui arrivano questi atomi viene ruotato per accrescere l'omogeneità del multistrato in crescita e riscaldato a 500-600°C per assicurare la necessaria mobilità degli atomi che devono formare i nuovi piani cristallini. Ovviamente la scelta di evaporare l'uno o l'altro materiale o una loro

combinazione può esser fatta aprendo o chiudendo degli schermi raffreddati posti davanti alle celle ed il tempo di apertura determina lo spessore dello strato. La velocità di crescita è tipicamente di 1 micron/ora, ossia circa 3 Å/s, il che equivale ad uno strato atomico al secondo. Poiché è possibile aprire e chiudere gli schermi in tempi più brevi del secondo, le strutture sono estremamente nette: infatti le composizioni atomiche mutano in un intervallo di spessore di un piano atomico. In queste condizioni la perfezione reticolare, strato per strato, è garantita dall'alto vuoto. Alle pressioni in gioco, le impurezze (ad es. di ossigeno) inquinano la superficie ad un ritmo di un monostrato ogni due/tre ore, ossia molto più lentamente della velocità di crescita. Nella fig. 11.29 sono anche indicati alcuni elementi di controllo del sistema, quali misuratori da vuoto e un cannone elettronico che consenta di osservare la struttura del materiale mediante diffrazione di elettroni di alta energia riflessi dalla superficie in crescita (RHEED).

Condizione utile perché la epitassia possa realizzarsi senza tensioni interne è la sostanziale identità della struttura cristallina e del parametro reticolare delle sostanze utilizzate. Per ottenere nuovi effetti controllabili è necessario usare sostanze con gap assai diverse. Mostriamo in fig. 11.30 il valore del gap di energia per vari semiconduttori usati nella crescita epitassiale in funzione del parametro reticolare.

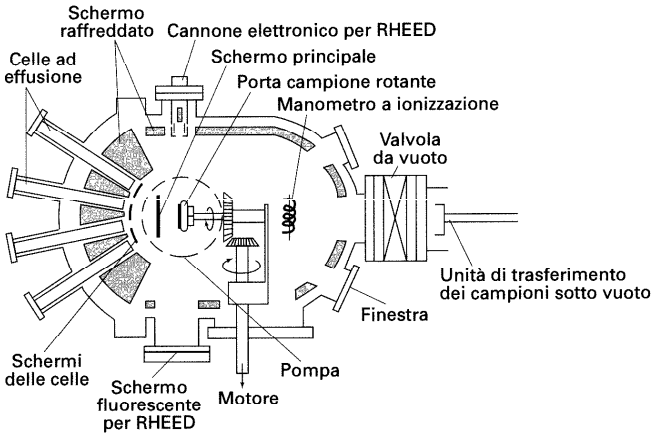


Figura 11.29
Illustrazione schematica di una camera ad ultra-alto vuoto per epitassia a fasci molecolari (MBE) di semiconduttori III-V. (Da A.Y. Cho e K.Y. Cheng Appl. Phys. Lett. **38** 360 (1981)).

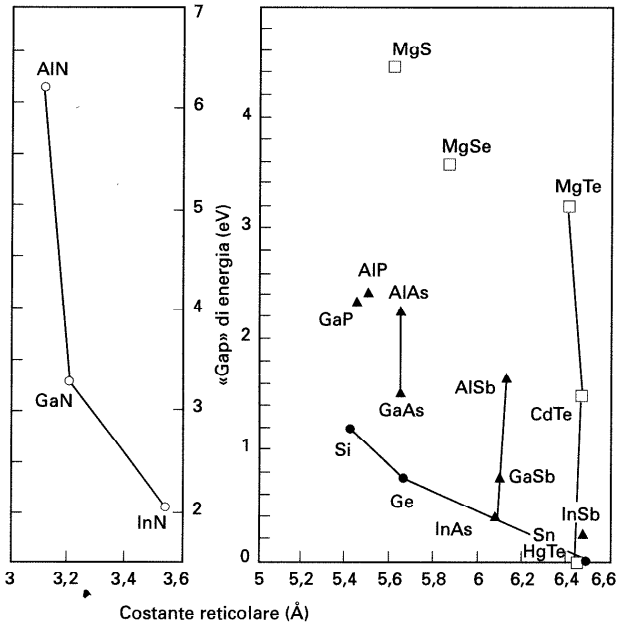


Figura 11.30
Gap di energia in funzione della costante reticolare per diversi semiconduttori di gruppi IV, III-V e II-VI. I cristalli misti e le nanostrutture si formano facilmente con sostanze di costanti reticolari poco diverse.

11.9.2 Superreticoli

Sono cristalli artificiali composti da due tipi di semiconduttori diversi (puri semiconduttori, o leghe di semiconduttori a "gap" controllabile dalla concentrazione, per es. $Al_xGa_{1-x}As$). I due semiconduttori sono depositati a strati con un numero controllato di piani reticolari in una direzione di crescita del cristallo (tipicamente la direzione [100] nei cristalli cubici. Si ottiene così nella direzione di crescita la sequenza di strati $ABAB\ldots$, come indicato nella figura 11.31, ogni strato A e B essendo definito da un numero prefissato n e m di piani reticolari dei due tipi di semiconduttore. Nella direzione di crescita il periodo della cella elementare è quindi $c = (na + mb)$, ben maggiore delle periodicità nelle direzioni lungo i piani. Poiché i due semiconduttori hanno valori di E_g diversi, si produce nella direzione di crescita (z) un potenziale a gradini unidimensionale per elettroni e buche, come indicato nella fig. 11.31.

La simmetria del cristallo, da cubica diventa tetraedrica, e la zona di Brillouin è fortemente anisotropa. Le bande di energia sono quelle normali nelle due direzioni k_x, k_y lungo i piani, ma sono bande molto strette nella direzione k_z, confinate tra i valori $-\frac{\pi}{c}$ e $\frac{\pi}{c}$. È come se le bande originali $E(k_z)$, in corrispondenza ad ogni valore dell'energia a k_x, k_y, fossero ripiegate su loro stesse, in $(n+m)$ bande, ognuna corrispondente al nuovo, piccolo spessore della zona di Brillouin. Il potenziale dovuto alle diverse "gap" produce però delle "minibande" in luogo delle bande ripiegate; esse agli estremi di zona devono avere $\frac{\partial E(k_z)}{\partial k_z} = 0$, e un "gap" di energia proibita, che può essere molto grande e può rendere le minibande totalmente piatte nel limite in cui le barriere B sono di grande spessore.

Considerazioni analoghe si possono fare per i modi vibrazionali, che nella

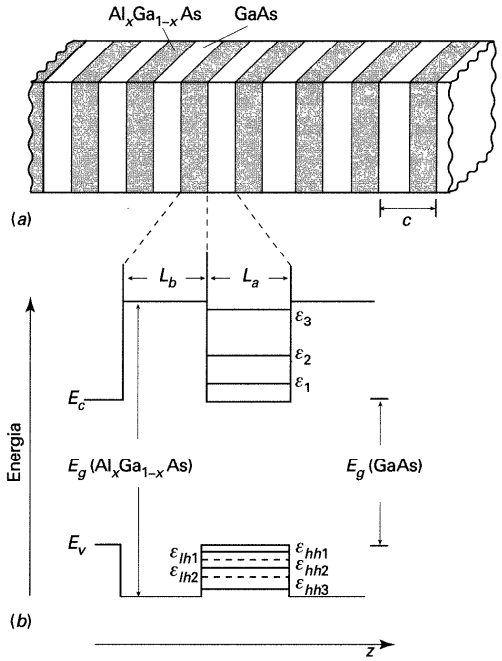


Figura 11.31
Schema di un superreticolo formato con Al_xGa_{1-x} As/GaAs ($c = na + mb$ è il parametro reticolare nella direzione z).

direzione di crescita si ripiegano nella zona ridotta, generando una molteplicità di modi, di numero uguale a $(n+m-1)$, essendo $n+m$ il numero di piani della cella.

Il vantaggio evidente dei superreticoli è anzitutto la possibilità di controllare le "minibande" mediante il controllo dello spessore degli strati e dei "gap" di energia dei componenti. Un altro vantaggio è la possibilità di aumentare notevolmente la mobilità dei portatori lungo i piani, depositando le impurezze donatrici e accettrici nelle barriere ("modulation doping" nella letteratura in lingua inglese). In tal caso l'eccesso di portatori va nelle minibande a energie inferiori, presenti negli strati A, dove non ci sono impurezze, e quindi la diffusione dei portatori è minore, con grande libero cammino medio nella direzione dei piani.

I superreticoli presentano anche nuovi effetti fisici, dei quali il più immediatamente significativo è l'ottenere le oscillazioni di Bloch, descritte come pura ipotesi teorica nel capitolo 9.9. Questo è possibile perché, in seguito alla grande diminuzione dello spessore della Z.B. in k_z, gli elettroni la possono attraversare in presenza di un campo elettrico senza essere deviati da impurezze o vibrazioni; al confine di zona invertono la quantità di moto $\hbar k_z$ per aggiunta di un vettore del reticolo reciproco $-h_z$, e compiono oscillazioni elettroniche di tipo balistico da un estremo all'altro della zona, con frequenza $\omega = \frac{eEc}{\hbar}$, dove $c = na + mb$. Si vede così che un campo elettrico applicato ai superreticoli nella direzione di crescita, può produrre oscillazioni elettroniche a frequenza controllabile, e quindi generare submicroonde di lunghezza millimetrica e submillimetrica, che non possono essere prodotte con le tecniche basate sulle cavità metalliche (Klystron e magnetron).

11.9.3 Microcavità

Un'altra possibilità interessante dei superreticoli è la capacità di riflettere totalmente la luce che si propaga nella direzione dell'asse z, nella regione ottica trasparente. Questo accade quando lo spessore dei due strati A e B, di diverso indice di rifrazione n_A e n_B, è all'incirca uguale a un quarto della lunghezza d'onda della luce che attraversa il campione. In tal caso, se fra due superreticoli di questo tipo (specchi di Bragg), si inserisce uno strato di materiale semiconduttore omogeneo, l'onda elettromagnetica si concentra in tale materiale, e lo strato confinato dagli specchi di Bragg costituisce una cavità ottica; in tale cavità si hanno risonanze che creano onde stazionare e aumentano i valori delle intensità di radiazione all'equilibrio quando sono verificate le condizioni di Fabry-Perot, cioè quando la larghezza dello strato è multipla di $\frac{\lambda}{2}$ ($L_{\mu c} = n\frac{\lambda}{2}$); λ essendo legato alla lunghezza d'onda della radiazione nel vuoto da $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$. Riportiamo a titolo di esempio nella figura 11.32 un modello di microcavità.

È evidente che in tal modo si ha la possibilità di concentrare radiazioni infrarosse quali quelle prodotte da laser a semiconduttore nelle microcavità, e di utilizzarle quindi per consentire trasmissioni in fibra ottica.

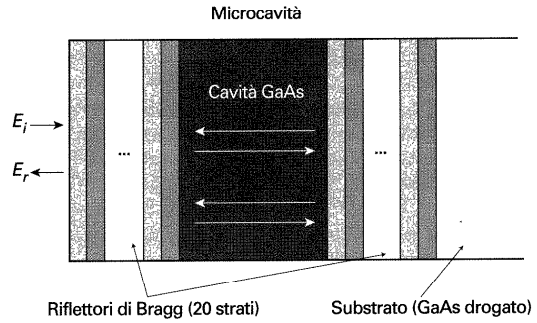


Figura 11.32
Microcavità GaAs. (I riflettori di Bragg sono numerosi strati ad indici di rifrazione alternati di spessore $L_B \simeq \lambda/4$).

11.9.4 Nanostrutture a dimensionalità ridotta

Pozzi quantici (Q.W. dall'inglese Quantum Wells). Un caso interessante di nanostruttura si presenta quando le barriere sono così spesse che ogni strato tra esse racchiuso si può considerare totalmente isolato dagli altri. In tal caso la simmetria traslazionale è completamente interrotta nella direzione z, dove la differenza tra E_{gA} ed E_{gB} introduce un potenziale di confinamento V_0. Il sistema presenta allora stati discreti nella direzione z, in corrispondenza ad ognuno dei quali si ha una banda bidimensionale in k_x, k_y (sottobanda).

Sviluppando la soluzione generale in funzioni di Bloch dei cristalli perfetti ed utilizzando l'approssimazione di considerare solo gli stati al massimo ed al minimo della banda, con un procedimento analogo a quello usato per i campi magnetici e le impurezze, si giunge alla seguente equazione per la funzione di inviluppo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_x^*}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{m_y^*}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{1}{m_z^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-eV_0(z)\right]\psi(r)=E\psi(r). \tag{11.91}$$

Cerchiamo una soluzione del tipo:

$$\psi(r)=\varphi_n(z)e^{ik_x x+ik_y y}=\varphi_n(z)e^{i\vec{k}_{||}\cdot\vec{r}}. \tag{11.92}$$

Sostituendo la (11.92) nella (11.91) si possono separare due equazioni indipendenti:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_z^*}\frac{\partial^2}{\partial z^2}-eV_0(z)\right]\varphi_n(z)=E_n(0)\varphi_n(z) \tag{11.93}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_x^*}\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{\hbar^2}{2m_y^*}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)e^{i(k_x x+k_y y)}=E_{xy}e^{i(k_x x+k_y y)}. \tag{11.94}$$

La soluzione della (11.94) ha come autovalori quelli di una particella libera di muoversi nel piano xy:

$$E_{xy} = \frac{\hbar^2}{2m_x^*} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^*} k_y^2 = \frac{\hbar^2}{2m_{||}^*} k_{||}^2. \tag{11.95}$$

La soluzione della (11.93) dipende dalla forma di $V(z)$. Nella ipotesi semplificatrice di una buca di larghezza L_w a pareti infinite, si ottiene:

$$E_n(0) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z^*} \frac{n^2}{L_w^2}, \tag{11.96}$$

ove $n = 1, 2, \ldots$

L'energia totale è dunque:

$$E_n(k_{11}) = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m_{||}^*} + E_n(0). \tag{11.97}$$

Come si vede in fig. 11.33a, essa ha forma parabolica in dipendenza da k_x e k_y e queste parabole sono separate fra loro della quantità $E_n(0)$. Le parabole $E(k)$ in due dimensioni sono chiamate sottobande ed hanno densità di stati costante come indicato nel cap. 8 e mostrato in fig. 11.33b.

Considerando il potenziale finito, si ottiene una correzione alle espressioni precedenti dalle opportune condizioni al contorno. Il calcolo per gli stati di buca

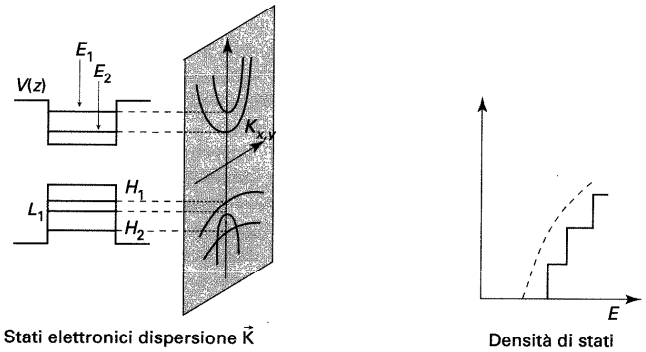


Figura 11.33
Schema di un pozzo quantico (Q.W.) con indicazione dei livelli da confinamento degli elettroni ($E_1, E_2 \ldots$), e delle buche (pesanti H_1 e H_2, leggere L_1). Sono pure indicate le sottobande $E_n(k_x, k_y)$ corrispondenti ad ogni livello, e la densità di stati (a gradino) in corrispondenza ad ogni soglia di eccitazione.

è più complesso per la degenerazione della banda di valenza, che richiede un calcolo con l'operatore $E_{ij}(\vec{k})$ ottenuto dalla matrice di Luttinger. L'effetto principale è ottenibile dalla simmetria ridotta, che richiede la separazione degli stati di massa pesante da quelli di massa leggera E_{1hh}, E_{1hl}, E_{2hh}, ... etc.

In corrispondenza a tutti gli stati discreti si ottengono "sottobande" $E_n(k_x, k_y)$, di natura bidimensionale. A titolo di esempio riportiamo in fig. 11.34 sottobande calcolate di elettroni e buche per il caso più comune di pozzi quantici di GaAs, confinati da $Ga_{1-x}Al_xAs$ (con $x = 0.3$).

Il vantaggio principale dei pozzi quantici è di poter ottenere semiconduttori con proprietà di trasporto bidimensionali e con grande mobilità mediante "modulation doping", che introduce elettroni nei Q.W. senza introdurvi impurezze. Un'ulteriore possibilità è legata al controllo dei livelli di elettroni e buche mediante una giudiziosa scelta di V_0, con concentrazione opportuna di Al nelle barriere, e la scelta dello spessore della buca L_W. In tal modo si ottengono laser di frequenza controllata, la cui intensità è maggiore di quella dei comuni laser a semiconduttori per la maggiore probabilità di ricombinazione elettrone-buca

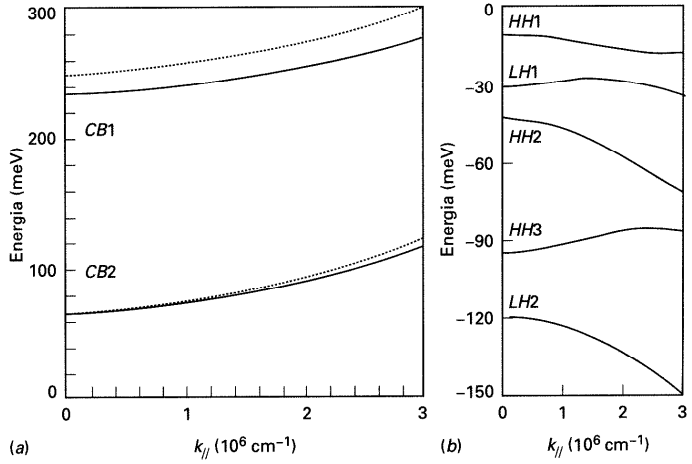


Figura 11.34
Dispersione delle sottobande nello spazio $k_{11}(k_x, k_y)$ di una buca quantica (Q.W.) di $GaAs/Ga_{0.6}Al_{0.4}As$, di 80 Å di spessore.
(*a*) Banda di conduzione. (*b*) Banda di valenza. La linea punteggiata nella banda di conduzione mostra il risultato approssimativo che si otterrebbe usando semplicemente la proiezione delle bande tridimensionali. Le energie sono riferite al minimo della banda di conduzione ed al massimo della banda di valenza del GaAs. (Da F. Bassani, in *Optical Properties of Semiconductors*, ed. G. Martinez (Kluver Academic Publisher, Dordrecht, NL, 1993) p. 27).

dovuta al confinamento. Un altro effetto del confinamento è quello di avere stati di radiazione con propagazione soltanto lungo i piani, come se i piani agissero da fibre ottiche. Tutte queste proprietà rendono ormai i pozzi quantici di uso corrente in tutta l'optoelettronica; in particolare le transizioni ottiche tra sottobande di elettroni e di buche sono usate nella rivelazione di radiazione infrarossa.

Fili quantici. In questo caso, mediante tecniche opportune di eliminazione di sostanze o di creazione di barriere nei piani si può ottenere confinamento laterale anche nella direzione y, oltre che nella direzione z. Due pozzi quantici che si incrociano producono anch'essi un tale effetto.

In questo caso la simmetria traslazionale è preservata soltanto nella direzione x. Il nome di "fili quantici" è dato a tali nanostrutture, perché le sottobande sono monodimensionali $E_{n,m}(k_x)$, e il confinamento ha luogo su una superficie, che in prima approssimazione può essere considerata cilindrica.

Nei fili quantici il vantaggio è di avere conducibilità elettrica unidimensionale e stati di radiazione che si propagano soltanto nella direzione x. L'importanza per i laser è evidente, perché in tal caso la collimazione della radiazione è ottenuta per effetto geometrico.

Punti quantici (Q.D.). La nanostruttura più difficile da ottenere, ma anche la più complessa per i suoi effetti sulle proprietà ottiche e di trasporto, è quella in cui il confinamento del materiale a "gap" inferiore avviene in tutte e tre le direzioni dello spazio. Dal punto di vista della simmetria di traslazione si può allora dire che la struttura è a dimensionalità zero, e per questo viene chiamata "punto quantico" (Q.D. dall'inglese Quantum Dot). I livelli di energia per gli elettroni e per le buche sono solo livelli discreti, risultanti dal confinamento. Si può ottenere una prima grossolana approssimazione per gli elettroni dal calcolo quantistico degli stati della buca cubica a pareti infinite di lato L,

$$E_{n_x,n_y,n_z} = E_g + \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^*L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \tag{11.92}$$

con $(n_x, n_y, n_z = 1, 2, \ldots)$. Si ottiene un simile risultato per le buche, con la separazione tra stati di massa pesante e di massa leggera dovuti al confinamento. Il calcolo preciso, con potenziale finito, richiede anche in questo caso l'uso delle condizioni di continuità al contorno e lo sviluppo della matrice di Luttinger per le buche.

A titolo di esemplio riportiamo nella figura 11.35 un confronto schematico tra le situazioni nanostrutturate di diverse dimensionalità, con le densità di stati vicino alle soglie di assorbimento, proporzionali a $\sqrt{E - E_g}$, per il materiale puro, a gradini nel pozzo quantico (Q.W.), a picchi $(E - E_n)^{-1/2}$ nel filo quantico (Q.WR.), discreti (a $\delta(E - E_n)$) nel punto quantico (Q.D.). La sola dimensionalità definisce la forma della densità di stati alla soglia, come mostrato per il caso dei fononi e delle distribuzioni elettroniche nei capitoli precedenti.

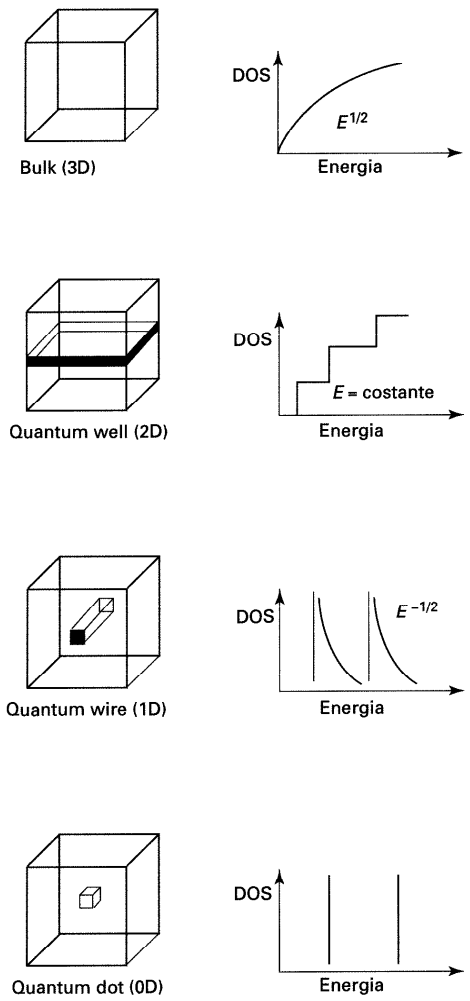


Figura 11.35
Illustrazione comparativa delle nanostrutture a dimensionalità ridotta, con indicazione delle densità di stati alle soglie di eccitazione.

Quanto detto per gli stati elettronici delle microstrutture vale anche per gli stati vibrazionali, in cui la forma delle singolarità di Van Hove nella densità di stati dipende soltanto dalla dimensionalità, come mostrato nel capitolo 6.

Il vantaggio essenziale dei Punti Quantici (Q.D.) è il poter introdurre in un cristallo semiconduttore, mediante inserzioni di piccole particelle di un semiconduttore a "gap" inferiore, stati discreti per gli elettroni e per le buche le cui energie e le cui caratteristiche sono controllabili mediante la dimensione del Q.D. e l'altezza della barriera di potenziale (cioè la concentrazione di Al nella lega $Ga_{1-x}Al_xAs$).

Gli effetti dei Q.D. sono molteplici. Anzitutto si può osservare che, oltre agli stati legati, il potenziale a buca introduce stati discreti risonanti nel continuo, che possono produrre picchi di assorbimento e aumento della resistività. Le onde elettromagnetiche sono anche diffuse all'interno del cristallo in modo anomalo e controllabile da tali nanostrutture.

11.10 Esercizi proposti

(11.1) ESERCIZIO *Ricavare la formula* (11.40) *della costante di Hall in presenza di numeri confrontabili di portatori di cariche negative e positive.*

(11.2) ESERCIZIO *Dimostrare che lo stato fondamentale di impurezze donatrici nel silicio si separa negli stati* Γ_1, Γ_{12}, Γ_{15}, *mentre nel caso del germanio (minimi* L_1 $\left(k = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)\right)$ *si separa negli stati* Γ_1, Γ_{15}. *Mostrare che lo stato a energia minima è sempre il* Γ_1, *e che, indicando con* λ *il valore assoluto dell'interazione tra i minimi equivalenti (espressione* (11.29) *si ottiene nel caso del germanio* $E_{\Gamma_1} = E_0^0 - 3\lambda$ *ed* $E_{\Gamma_{15}} = E_0^0 + \lambda$ *(si osservi che i minimi a* $\vec{k}_0$ *e* $-\vec{k}_0$ *sono in questo caso equivalenti perché differiscono di un vettore del reticolo reciproco, ed uno solo di essi deve essere considerato nella zona di Brillouin).*

(11.3) ESERCIZIO *Mostrare che nel caso del Si si hanno due integrali di interazione diversi tra i minimi. Denotando con* μ *l'integrale tra i minimi opposti, e* λ *gli integrali tra minimi in direzioni perpendicolari* $\frac{2\pi}{a}(\Delta_0, 0, 0)$ *e* $\frac{2\pi}{a}(0, \Delta_0, 0)$, *trovare le separazioni dello stato fondamentale* $1s$ *nei tre stati* Γ_1, Γ_{12}, *e* Γ_{15}, *in funzione di* μ *e* λ.

(11.4) ESERCIZIO *Sapendo che i minimi delle bande di conduzione nel Si sono sei, equivalenti, nelle direzioni* Δ $(\{1,0,0\})$ *della zona di Brillouin, mostrare che ad ogni minimo corrispondono le stesse* m_l *e* m_t. *Trovare quante risonanze di ciclotrone si ottengono per gli elettroni con campo magnetico nella direzione* [001]. *Mostrare la dipendenza angolare delle risonanze, quando il campo magnetico ruota di un angolo* α *nel piano* $(1,1,0)$.

(11.5) ESERCIZIO *Stabilire in quanti stati si separa per effetto di un campo magnetico costante lo stato fondamentale di un donore in Si* $(\Gamma_1 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15})$, *e quello di un accettore* (Γ_8).

(11.6) ESERCIZIO *Perché la separazione spin-orbita aumenta al crescere del numero atomico della sostanza considerata? Perché il minimo della banda di conduzione* (Γ_6, *o* Δ_1, *o* Λ_1) *non presenta separazione spin-orbita?*

(11.7) ESERCIZIO *Trovare la frequenza delle oscillazioni di Bloch in un superreticolo GaAs/GaAl (con* $n = 4$ *e* $m = 4$), *otto piani per cella.*

(11.8) ESERCIZIO *Perché i punti quantici (Q.D.) possono essere utilizzati come rivelatori selettivi di luce infrarossa? Stimare le dimensioni della buca necessarie per varie radiazioni, nel caso di GaAs in* $Al_xGa_{1-x}As$.

(11.9) ESERCIZIO *Razionalizzare il fatto che nella separazione degli stati di valenza delle microstrutture (Q.W., Q.WR. e Q.D.) lo stato di buca pesante si trova sempre a energia superiore a quello di buca leggera. Spiegare perché nel caso di forte compressione uniassiale lungo* z *la situazione si inverte.*

11.11 Riferimenti utili

A. Frova e P. Perfetti, *Semiconduttori, proprietà e applicazioni elettroniche* (Ed. Veschi, Roma, 1977).

H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques* (Masson, Paris, 1987).

R. Dalven, *Introduction to Applied Solid State Physics* (Plenum Press, New York, 1990).

S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (J. Wiley, New York, 1969).

P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductor Physics* (Springer-Verlag, Berlino, 1995).

Madelung, O. (Ed.) Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Fundamental Relationships in Science and Technology*, Semiconductors, vol. 17a, Physics of Group IV Elements and III-V Compounds (Springer, Berlino, 1982), vol. 17b, II-VI and I-VII Compounds (Springer-Verlag, Berlino, 1982).

Madelung O. (Ed.) *Semiconductors, other than group IV elements and III-V compounds* (Springer-Verlag, Berlino, 1992).

F. Bassani, G. Iadonisi e B. Preziosi, *Electronic Impurity levels in semiconductors*, in Rep. Progr. in Physics **37**, 1099 (1974).

M. Bertolotti, *Masers and Lasers, a historical approach* (A. Hilger, Bristol, 1983).

O. Svelto and D.C. Hanna, *Principles of Lasers* (Plenum Press, New York, third edition, 1989).

G. Bastard, *Quantum Mechanics of Microstructures and Superlattices* (Editions de Physique, Paris, 1991).

F. Bassani e G. La Rocca, *Semiconductors, elemental-electronic properties*, in Encyclopedia of Applied Physics (V.C.H. Publishers, New York, 1996) p. 403.

F. Bassani, *Semiconduttori, proprietà generali*, Enciclopedia del Novecento (Istituto dell'Enciclopedia Italiana, Roma, 1998) Suppl. II, 633.

F. Capasso, *Semiconduttori, superreticoli e microstrutture artificiali*, Enciclopedia del Novecento (Istituto dell'Enciclopedia Italiana, Roma, 1998) Suppl. II, 657.

E.L. Ivchenko e G.E. Pikus *Superlattices and other heterostructures* (Springer, Berlin, 1997).

R.A. Smith, *Semiconductors* (Cambridge University Press, 1978).

Capitolo 12
Proprietà ottiche

In questo capitolo descriviamo la propagazione delle onde elettromagnetiche nei solidi. L'esperienza quotidiana ci dice che alcuni solidi sono trasparenti, altri opachi, altri ancora riflettono e assorbono la luce che li colpisce. Questi comportamenti possono essere spiegati in alcune zone di frequenza e in alcuni tipi di cristalli mediante i modi ottici di vibrazione, come descritto al cap. 6, ma in generale richiedono la conoscenza della struttura a bande degli elettroni descritta nel cap. 5, oltre alla conoscenza degli stati fononici. Di primaria importanza è il valore del "gap" di energia proibita e della densità degli stati elettronici e fononici.

Molte proprietà possono essere dedotte dalla teoria classica della propagazione del campo elettromagnetico in un mezzo, quando si introducano termini dissipativi. In particolare, il modello di Lorentz, che postula l'esistenza di dipoli oscillanti con frequenze caratteristiche, spiega l'andamento generale delle funzioni elettromagnetiche quali la costante dielettrica, la polarizzabilità, la conducibilità etc., in funzione della frequenza delle onde elettromagnetiche. Esistono inoltre relazioni di dispersione dovute alla causalità temporale. Esse sono all'origine di importanti regole di somma e giustificano l'esistenza di polaritoni in corrispondenza ad ogni eccitazione elettromagnetica; prevedono inoltre una regione spettrale in cui la radiazione non può propagarsi nel solido.

La teoria microscopica è tuttavia essenziale perché, consentendo il calcolo delle probabilità di transizione fra livelli elettronici quantizzati, permette di interpretare le frequenze ottiche di assorbimento e di emissione, e i valori delle forze di oscillatore postulate dal modello classico. Essa spiega quindi l'esistenza degli spettri di assorbimento e fornisce l'intensità di tutte le possibili transizioni. Questa teoria generale è simile a quella della spettroscopia atomica e molecolare, ma nuovi ed importanti effetti sono dovuti alla struttura a bande dei solidi. L'analisi della simmetria degli stati elettronici conduce alla scoperta di nuove regole di selezione che limitano grandemente le possibili eccitazioni ottiche.

Nei paragrafi successivi svilupperemo le teorie classiche e quantistiche della propagazione delle onde elettromagnetiche nei solidi cristallini fornendo alcuni esempi dei comportamenti salienti di metalli, semiconduttori ed isolanti. Da tale analisi appare anche evidente che la conoscenza delle proprietà ottiche dei solidi costituisce il mezzo più preciso per affrontare lo studio della loro struttura microscopica. Ciò è ulteriormente confermato dalle proprietà nonlineari, cui verrà accennato prima di concludere l'argomento.

12.1 Teoria macroscopica

La teoria classica della propagazione delle onde elettromagnetiche in un solido, e della risposta del solido al campo di radiazione, si fonda sulle equazioni di Maxwell che per un mezzo polarizzabile, senza cariche e correnti esterne, sono:

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0 \tag{12.1a}$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \tag{12.1b}$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{12.1c}$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{J}. \tag{12.1d}$$

Ricordiamo che in tali equazioni le proprietà del mezzo materiale sono espresse nelle relazioni

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \tag{12.2a}$$

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}, \tag{12.2b}$$

e nel valore $\vec{J}$ della corrente per unità di area indotta dal campo elettromagnetico.

I vettori $\vec{E}$ e $\vec{B}$ sono rispettivamente il campo elettrico ed il campo magnetico, e $\vec{P}$ ed $\vec{M}$ denotano le polarizzazioni elettrica e magnetica (momenti di dipolo per unità di volume). In questo capitolo non saranno considerati materiali ferromagnetici per cui possiamo considerare $\vec{M}$ trascurabile e porre $\vec{B} = \vec{H}$.

Nell'approssimazione lineare, valgono le seguenti relazioni costitutive:

$$\vec{P} = \alpha\vec{E}, \tag{12.3a}$$

$$\vec{J} = \sigma\vec{E}, \tag{12.3b}$$

ove α e σ sono rispettivamente il tensore della polarizzabilità e quello della conducibilità elettrica, che caratterizzano ogni tipo di materiale.

Dalle condizioni sopradescritte deriva

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E}, \tag{12.3c}$$

con la usuale definizione del tensore dielettrico

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha. \tag{12.3d}$$

Nel seguito considereremo tutti i tensori elettromagnetici come scalari, il che è appropriato per i materiali isotropi (cubici), lasciando la trattazione del caso anisotropico come sviluppo successivo.

La polarizzabilità α e la conducibilità σ contengono la risposta del materiale al campo elettromagnetico. Entrambe appaiono nel termine di destra dell'ultima equazione di Maxwell (12.1d) e rappresentano due diverse correnti indotte dal campo elettrico, una corrente di polarizzazione:

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \alpha\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \tag{12.4a}$$

e una corrente ohmica:

$$\vec{J} = \sigma\vec{E}. \tag{12.4b}$$

Poiché consideriamo soluzioni delle equazioni di Maxwell, con dipendenza temporale del tipo $e^{-i\omega t}$, le due correnti sono sfasate di $\pi/2$ fra loro ed hanno un diverso effetto sul campo. La corrente di polarizzazione è ortogonale al campo e quindi non produce alcun assorbimento. Invece la corrente ohmica (12.4b) è in fase col campo e produce un assorbimento di potenza

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{\text{ass.}} = \overline{\vec{J}\cdot\vec{E}} = \sigma\overline{E^2} \tag{12.5}$$

ove la barra indica una media temporale. Per questi motivi σ è legata all'assorbimento di radiazione ed è sempre positivo in condizione di equilibrio, mentre α dà la dispersione del mezzo.

Si può esprimere sia l'assorbimento che la dispersione con un'unica funzione ottica, pur di estenderla al campo complesso. Con un campo elettrico periodico $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ l'ultima equazione di Maxwell diventa:

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \frac{1}{c}\left[\varepsilon\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - 4\pi\sigma\vec{E}\right] = \frac{1}{c}\tilde{\varepsilon}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{12.6}$$

ove si è introdotta la funzione dielettrica complessa

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon + i\frac{4\pi\sigma}{\omega}\,. \tag{12.7}$$

Analogamente possiamo definire

$$\tilde{\varepsilon} = 1 + 4\pi\tilde{\alpha}, \tag{12.8}$$

da cui la polarizzabilità complessa

$$\tilde{\alpha} = \alpha + i\frac{\sigma}{\omega}\,. \tag{12.9}$$

La propagazione del campo elettromagnetico può essere ricavata dalle ultime due equazioni di Maxwell (12.1c) e (12.6). Prendendo il rotore della (12.1c) e ricordando la relazione

$$\text{rot rot}\,\vec{E} = \text{grad div}\,\vec{E} - \nabla^2\vec{E},$$

poiché $\text{div}\,\vec{E} = 0$, otteniamo, sostituendo l'espressione di $\text{rot}\,\vec{B}$ dalla (12.6):

$$\nabla^2\vec{E} = \frac{\tilde{\varepsilon}}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2}, \tag{12.10}$$

che è l'equazione di D'Alembert di un'onda che si propaga con velocità $v = c/\sqrt{\varepsilon_1}$, ed ammette come soluzione onde piane quando le sorgenti sono lontane ed hanno frequenza angolare ω definita. Esse hanno la forma analitica

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} + \text{c.c.}, \tag{12.11}$$

dove la parte complessa coniugata è aggiunta per mantenere $\vec{E}$ reale. Il vettore d'onda $\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{q}$ specifica la direzione di propagazione ed il numero d'onda. Sostituendo la (12.11) nella (12.10) otteniamo la legge di dispersione

$$\omega^2 = \frac{c^2}{\tilde{\varepsilon}}q^2. \tag{12.12}$$

Possiamo anche definire un indice di rifrazione complesso

$$\tilde{n} = n + i\kappa, \tag{12.13}$$

che soddisfa alla relazione $\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon}$, cioè

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_1$$

$$2n\kappa = \varepsilon_2. \tag{12.14}$$

L'onda descritta dalla (12.11) può essere espressa in funzione dell'indice di rifrazione complesso sfruttando la relazione

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega\left(t - \frac{\tilde{n}x}{c}\right)} + \text{c.c.}, \tag{12.15}$$

dove la coordinata x è scelta nella direzione di propagazione. Se la parte immaginaria κ dell'indice di rifrazione $\tilde{n}$ è diversa da zero, l'onda si attenua lungo la direzione di propagazione, a causa del fattore esponenziale decrescente

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{\frac{-\omega\kappa x}{c}} e^{-i\omega\left(t - \frac{nx}{c}\right)} + \text{c.c.}$$

Il fattore di attenuazione della densità di energia è proporzionale al quadrato del campo, per cui, ricordando la legge di Beer, che definisce il coefficiente di assorbimento η di un flusso medio di energia $\overline{W}$ che si propaga lungo x:

$$\overline{W} = \overline{W}_0 e^{-\eta x} \tag{12.16}$$

si ottiene la relazione

$$\eta = \frac{2\omega\kappa}{c}. \tag{12.17}$$

Dalla (12.14) e (12.7) si ricavano altre relazioni equivalenti per il coefficiente d'assorbimento:

$$\eta = \frac{\omega\varepsilon_2}{nc} = \frac{4\pi\sigma}{nc}. \tag{12.18}$$

Queste relazioni possono essere ricavate anche per altra via, collegando direttamente il coefficiente d'assorbimento alla potenza dissipata (12.5). Derivando la (12.16) si trova infatti

$$\frac{\partial\overline{W}}{\partial x} = -\eta\overline{W}, \tag{12.19}$$

per cui la potenza assorbita in direzione x per unità di volume è

$$\frac{\partial\overline{W}}{\partial t} = -v\frac{\partial\overline{W}}{\partial x} = \frac{c}{n}\eta\overline{W}. \tag{12.20}$$

Poiché sappiamo dall'elettrodinamica che

$$\overline{W} = \frac{\varepsilon}{4\pi}\overline{E^2} = \frac{n^2}{4\pi}\overline{E^2}, \tag{12.21}$$

ricordando la (12.5) si trova:

$$\frac{c}{n}\eta\frac{n^2}{4\pi}\overline{E^2} = \sigma\overline{E^2}, \tag{12.22}$$

ossia

$$\eta = \frac{4\pi\sigma}{nc}, \tag{12.23}$$

che coincide con la (12.18).

Quando la parte reale dell'indice di rifrazione è zero, non possiamo avere propagazione entro il cristallo, e il campo elettrico nel mezzo diventa un'onda evanescente

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{\eta x}{2}}. \tag{12.24}$$

Questo significa che la luce non può propagarsi nel mezzo e che in quelle condizioni si deve avere riflessione totale.

Consideriamo le leggi di Fresnel sulla riflessione, e ricordiamo che per incidenza normale il coefficiente di riflessione complesso è dato da:

$$r = \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} = \frac{(n-1) + i\kappa}{(n+1) + i\kappa}. \tag{12.25}$$

La riflettività R sarà data dal modulo quadrato di r

$$R = r^{\star} r = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}; \tag{12.26}$$

essa è generalmente assai inferiore all'unità, ma tende a 1 al tendere di n a zero.

Dal punto di vista sperimentale, per conoscere n e κ alle varie lunghezze d'onda si possono effettuare misure in trasmissione o in riflettività.

In trasmissione, nella regione di trasparenza si ricava n (λ), eseguendo misure di rifrazione su un prisma del materiale in esame. Sempre nella regione di trasparenza si può conoscere n (λ) analizzando la riflessione ad incidenza obliqua. Il coefficiente di riflessione di un'onda polarizzata nel piano di incidenza o nel piano ad esso perpendicolare è dato da

$$r_{\parallel} = -\frac{\tan(i-r)}{\tan(i+r)}, \quad r_{\perp} = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \tag{12.27}$$

ove i ed r sono rispettivamente gli angoli di incidenza e di rifrazione che compaiono nelle equazioni di Fresnel generali (l'angolo di riflessione è uguale all'angolo di incidenza). Si vede che per $i + r = \pi/2$, $r_{\parallel} = 0$, ossia non vi è riflessione per questa polarizzazione. L'angolo di incidenza i che realizza questa condizione è chiamato angolo di Brewster. In questo caso, dalle relazioni

$$\sin i = n \sin r$$

$$\cos i = \cos(\pi/2 - r) = \sin r$$

si ricava

$$\tan i = n, \tag{12.28}$$

e quindi dalla misura dell'angolo di Brewster si ricava n (λ). Nella regione di assorbimento si ricava η (λ) o κ (λ) dalle misure dell'attenuazione di un'onda e.m. secondo la relazione (12.17).

Le misure di riflettività sono funzione allo stesso tempo di due variabili: n e κ. Occorre allora eseguire misure di riflettività a vari angoli θ e ricavare n e κ da sistemi di equazioni di Fresnel. Nella fig. 12.1 mostriamo curve di riflettività in funzione dell'angolo di incidenza. Si osservi che nel caso della grafite non si ha assorbimento se la luce è polarizzata perpendicolarmente ai piani. Tale metodo per la misura delle costanti ottiche è però di difficile realizzazione nei mezzi a forte assorbimento, a causa delle diverse zone di superficie interessata al variare dell'angolo, e per la diffusione dovuta alla rugosità della superficie.

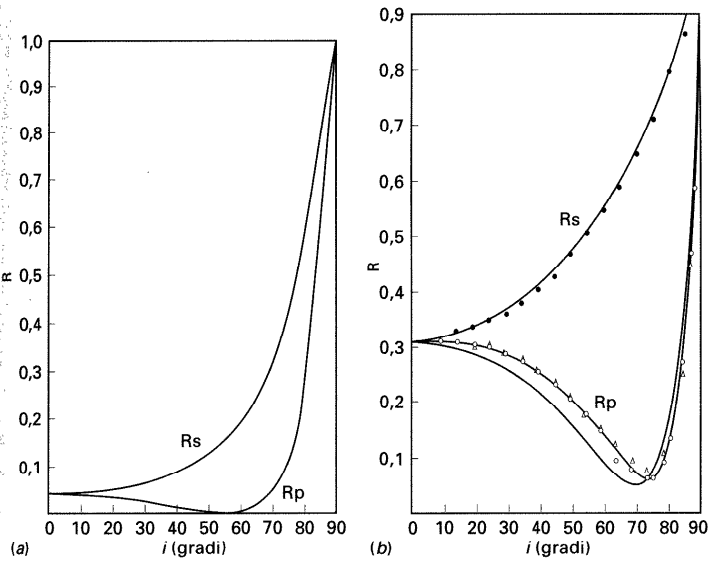


Figura 12.1
Riflettività di un mezzo dielettrico per luce polarizzata perpendicolarmente (R_s) e parallelamente al piano di incidenza (R_p) in funzione dell'angolo di incidenza. (*a*) materiale isotropo trasparente; (*b*) grafite naturale con $n_x = 2.73$, $\kappa_x = 1.4$; $n_z = 1.53$; $\kappa_z = 0$. La lunghezza d'onda della luce è $\lambda = 6328$. La linea esterna ai punti sperimentali è l'andamento atteso di R_P se il materiale fosse isotropo ($n = 2.73$, $\kappa = 1.4$). (Da D.L. Greenaway, G. Harbeke, F. Bassani e E. Tosatti, Phys. Rev. **178**, 1340 (1969)).

Un altro metodo usato nella regione di riflessione per ricavare i valori di n e κ è quello ellissometrico. Esso consiste nel far incidere sul campione luce polarizzata in modo da avere uguale intensità sul piano di incidenza e sul piano ad esso normale. La luce riflessa è in generale polarizzata ellitticamente e l'asse maggiore è ruotato rispetto alla normale al piano di incidenza. Da misure dell'eccentricità della luce polarizzata ellitticamente e della direzione dell'asse maggiore (ossia dalla differenza di ampiezza e di fase fra la riflessione nel piano d'incidenza e nel piano normale) si possono ricavare contemporaneamente n e κ per ogni lunghezza d'onda. Anche questo metodo ha una forte limitazione che consiste essenzialmente nella difficoltà di polarizzare e analizzare la luce in alcune regioni spettrali e nella difficoltà di ottenere superfici sufficientemente regolari.

Un metodo che si è rivelato assai efficace utilizza il legame che esiste fra la parte reale e quella immaginaria delle funzioni ottiche complesse, che vedremo nel paragrafo seguente.

12.2 Relazioni di dispersione di Kramers-Kronig

Due costanti ottiche indipendenti come la parte reale e quella immaginaria della funzione dielettrica, ε_1 ed ε_2, oppure dell'indice di rifrazione, n e κ, possono essere conosciute senza essere misurate indipendentemente. Infatti la conoscenza completa di una di esse, in tutto l'intervallo di frequenze, implica la conoscenza dell'altra. Questo è dovuto ad una relazione generale fra la parte reale e quella immaginaria di qualsiasi funzione di risposta causale. In particolare ci occuperemo delle relazioni fra $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$.

Consideriamo la funzione di risposta di un mezzo ad un campo elettrico $\alpha = (\varepsilon - 1)/4\pi$, come risulta dalle (12.1). Vogliamo applicare alla quantità complessa corrispondente (vedere (12.9)) la relazione di dispersione che ricaveremo nel caso generale di una funzione di risposta ad un campo periodico. Per soddisfare la condizione di causalità la risposta, misurata all'istante di tempo t, dipende dal campo che ha agito in tutto il tempo precedente al tempo t. La risposta $\vec{P}(t)$ al campo $\vec{E}(t)$ è allora data da:

$$\vec{P}(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t-t')\vec{E}(t')dt'. \tag{12.29}$$

Introducendo la dipendenza temporale del campo, ed operando la sostituzione $t - t' = \tau$, si ottiene:

$$\vec{P}(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t-t')\vec{E}_0 e^{-i\omega t'} dt' = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \int_{0}^{\infty} G(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \tag{12.30}$$

Questo significa che la funzione risposta (nel nostro caso $\tilde{\alpha}$) può sempre essere scritta nella forma

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \int_{0}^{\infty} G(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau, \tag{12.31}$$

ove $G(\tau)$ è una funzione reale di Green di variabile reale definita sul semiasse positivo per la proprietà di causalità temporale.

Questa rappresentazione definisce la funzione risposta nel piano complesso ω come una funzione analitica nel semipiano superiore (priva di poli in cui assumerebbe valore infinito). Essa decresce esponenzialmente a zero a distanza infinita fuori dell'asse reale. Una relazione di dispersione può essere allora ottenuta calcolando con il teorema di Cauchy l'integrale di linea su un percorso semicircolare nel semipiano superiore della funzione $\alpha(\omega)/(\omega - \omega_0)$ ove ω_0 è un valore scelto arbitrariamente. La funzione $\alpha(\omega)/(\omega - \omega_0)$ ha un polo soltanto a ω_0. Per questo l'integrale di linea lungo tale percorso che evita il polo, come mostrato in fig. 12.2,

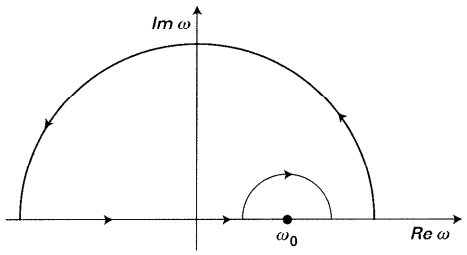


Figura 12.2
Cammino di integrazione nel campo complesso della funzione $\dfrac{\alpha(\omega)}{\omega - \omega_0}$, con esclusione del polo ω_0. La funzione è priva di poli nello spazio racchiuso, ed evita con un semicerchio il polo che ha per residuo $\alpha(\omega_0)$.

e si chiude sul semicerchio all'infinito è nullo. Poiché il valore della funzione sul semicerchio all'infinito è zero, si ricava che l'integrale sulla linea, uguale alla parte principale dell'integrale sull'asse reale meno la metà del residuo calcolato nel polo, deve essere nullo, e perciò

$$P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega = i\pi\alpha(\omega_0), \tag{12.32}$$

dove P indica la parte principale dell'integrale. Introducendo ε dalla (12.3d) si ottiene la relazione di dispersione seguente

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{i\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega', \tag{12.33}$$

ove si è sostituito ω_0 con ω perché esso può avere qualsiasi valore sull'asse reale.

La (12.33) può essere scritta in forma esplicita usando la proprietà

$$\varepsilon(-\omega) = \varepsilon^*(\omega), \tag{12.34}$$

che può essere subito vista come conseguenza della (12.31). Separando la parte reale e quella immaginaria di ε si ottiene

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \tag{12.35}$$

e

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'. \tag{12.36}$$

Queste espressioni possono essere semplificate per il fatto che, come indica la (12.34), $\varepsilon_2(\omega')$ è una funzione dispari mentre $\varepsilon_1(\omega')$ è una funzione pari di ω. Si ottiene così, dividendo gli integrali in due contributi fra $-\infty$ e 0 e fra 0 e $+\infty$,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \tag{12.37}$$

e

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \tag{12.38}$$

Queste espressioni costituiscono le *relazioni di dispersione* di Kramers-Kronig (K.K.) tra la parte reale ed immaginaria della funzione dielettrica. Relazioni di forma completamente analoga possono essere ottenute per la polarizzabilità $\tilde{\alpha}$ e per le parti reale e immaginaria dell'indice di rifrazione n e κ; relazioni K.K. si ottengono anche per il coefficiente di riflessione r tra $\log|r|$ e la fase θ. In tal modo, misurando nei cristalli la riflettività $R = r^* r$ in funzione della frequenza, ed applicando le relazioni KK si è potuto determinare il coefficiente di riflessione r e quindi le costanti ottiche dalla (12.25). Dei metodi precedentemente menzionati, questo è stato il più efficace perché richiede la misura di R a incidenza normale, misura accurata anche con superfici relativamente imperfette.

Le relazioni K.K. contengono numerose informazioni sulle proprietà elettromagnetiche dei solidi; da esse derivano anche le *regole di somma*, che discuteremo in seguito.

12.2.1 Applicazioni elementari delle relazioni di Kramers-Kronig

Consideriamo diversi casi in cui si possono ottenere informazioni immediate dalle relazioni K.K. (12.37) e (12.38).

Anzitutto il limite statico, che definisce la costante dielettrica già utilizzata per isolanti e semiconduttori. Nel limite di $\omega \to 0$ la relazione (12.37) diventa

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'} d\omega'. \tag{12.39}$$

Tale relazione ci dice che se la costante dielettrica statica $\varepsilon_1(0) \neq 1$, la parte immaginaria ε_2, legata all'assorbimento, deve essere diversa da zero in qualche regione dello spettro, eventualmente ad alte frequenze. A causa del termine ω' al denominatore, la costante dielettrica statica sarà tanto più grande quanto più bassa è la frequenza a cui avviene l'assorbimento. Questa proprietà consente un collegamento immediato tra le proprietà ottiche dei solidi e il valore della

costante dielettrica statica. Gli isolanti, per cui la soglia di assorbimento è a frequenza elevata ed $\varepsilon_2(\omega)$ diventa diversa da zero per $\hbar\omega \gg 2$ eV, hanno costante dielettrica poco maggiore di 1; i semiconduttori, per cui $E_g < 2$ eV, hanno costanti dielettriche, come abbiamo visto nel capitolo precedente, dell'ordine di 10; i metalli hanno costante dielettrica statica infinita.

Consideriamo ora il caso in cui si abbia un forte assorbimento localizzato ad $\omega = \omega_0$. In prima approssimazione si può porre:

$$\varepsilon_2(\omega) = C\delta(\omega - \omega_0), \tag{12.40}$$

ove C rappresenta l'intensità della transizione. Il valore di C dipende dalla costante dielettrica statica a causa della regola di somma (12.39), che diventa semplicemente

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{2}{\pi}\frac{C}{\omega_0}. \tag{12.41}$$

Da ciò si ricava

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\pi}{2}\omega_0[\varepsilon_1(0) - 1]\delta(\omega - \omega_0). \tag{12.42}$$

Sostituendo questa espressione nella (12.37) si ottiene

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\omega_0^2[\varepsilon_1(0) - 1]}{\omega_0^2 - \omega^2}. \tag{12.43}$$

Il grafico della parte reale e di quella immaginaria di $\tilde{\varepsilon}(\omega)$, ottenuto dalla (12.43) e (12.42), è riportato, in fig. 12.3.

Osserviamo il comportamento asintotico di $\varepsilon_1(\omega)$ a partire dalla risonanza e notiamo che per $\omega > \omega_0$, $\varepsilon_1(\omega)$ è negativo e crescente, attraversa l'asse delle ascisse ad $\omega = \omega_L$ dove dunque $\varepsilon_1(\omega_L) = 0$, cresce fino al valore unitario per $\omega \to \infty$.

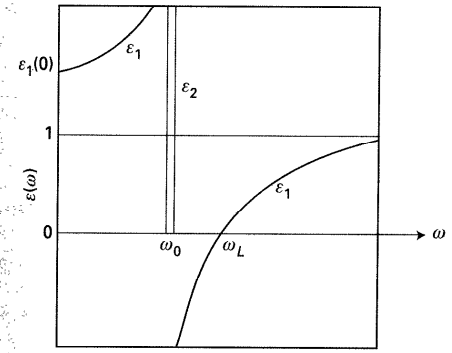


Figura 12.3
Parte reale e parte immaginaria di $\tilde{\varepsilon}(\omega)$, nel caso di un forte assorbimento a forma di funzione δ in ω_0.

Il valore di ω_L si ricava dalla (12.43) imponendo $\varepsilon_1(\omega_L) = 0$. Si trova:

$$\omega_L = \omega_0 \sqrt{\varepsilon_1(0)}. \tag{12.44}$$

Questa relazione è equivalente alla relazione di Lyddane-Sachs-Teller (7.11) nel caso di una singola risonanza quando $\varepsilon_1(\infty) = 1$. In questo caso si può notare che, in corrispondenza alla risonanza trasversale ad ω_0, dovuta all'assorbimento di un'onda trasversale che origina il picco ad ω_0 nella $\varepsilon_2(\omega)$, è sempre associata una frequenza di un'onda longitudinale ω_L per cui $\varepsilon_1(\omega_L) = 0$. (Ricordiamo che in virtù della terza e quarta equazione di Maxwell (12.1c e d), per $\varepsilon(\omega) = 0$ si deve avere $\vec{k}$ parallelo ad $\vec{E}$). La separazione fra ω_0 e ω_L dipende dall'intensità della transizione. Dalla (12.43) si ha infatti:

$$\omega_L^2 - \omega_0^2 = \omega_0^2[\varepsilon_1(0) - 1], \tag{12.45}$$

ossia un valore proporzionale al coefficiente della funzione $\delta(\omega - \omega_0)$ nella (12.42).

Nella regione dello spettro fra ω_0 e ω_L l'indice di rifrazione è puramente immaginario $\tilde{n} = i\kappa$ e non si può avere propagazione di onde e.m. nel mezzo. La riflettività (12.26) è uno. Tale risultato può essere modificato se l'assorbimento non è una funzione a forma di δ di Dirac. In questo caso n è piccolo ma non nullo nella regione fra ω_0 e ω_L e la riflettività del mezzo è grande, ma non esattamente uguale ad uno.

In vicinanza della risonanza e della regione proibita l'indice di rifrazione dipende fortemente dalla frequenza e di conseguenza $\omega(k)$ è molto differente dalla retta che approssima il comportamento a basse ed alte frequenze. La curva di dispersione dei modi trasversali $\omega(k)$ è data come sempre da

$$\omega = \frac{c}{n} k = vk, \tag{12.46}$$

ove $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega)}$.

Nei limiti delle alte e basse frequenze, dalla (12.43), si ha

$$\lim_{\omega \to 0} n(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}, \quad \text{ossia } v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_1(0)}}; \tag{12.47}$$

$$\lim_{\omega \to \infty} n(\omega) = 1, \quad \text{ossia } v = c. \tag{12.48}$$

Gli andamenti delle (12.47) e (12.48) sono schematizzati nella fig. 12.4. Il caso con $\varepsilon_1(\infty) \neq 1$ è stato già riportato in fig. 7.3 per i fononi ottici. Tale caso si presenta per $\omega \gg \omega_0$ quando altri picchi di assorbimento a frequenze maggiori del picco principale ω_0 sono presi in considerazione e in tal caso si ottiene ad alta frequenza $v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_\infty}}$. Solo a frequenze superiori a quelle dei raggi X duri si ottiene come limite il valore $n = 1$, e quindi $v = c$.

Nella regione intermedia, come già accennato nel cap. 7, si ha una dispersione anomala perché l'onda e.m. è fortemente influenzata dalla polarizzabilità del mezzo. Come nella regione a dispersione normale la quantizzazione dei modi del

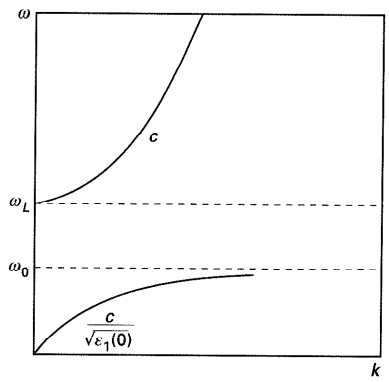


Figura 12.4
Legge di dispersione delle onde elettromagnetiche vicino ad una frequenza di risonanza ω_0. La costante c coincide con la velocità della luce nel vuoto se non ci sono altre risonanze a frequenza superiore.

campo elettromagnetico produce particelle con energia quatizzata $\hbar\omega$, chiamate fotoni, nella regione a dispersione anomala si ottengono quanti del campo e.m. fortemente accoppiati alla polarizzazione chiamati "polaritoni".

I concetti qui illustrati sono fisicamente significativi, ma la divergenza di $\varepsilon_1(\omega)$ a ω_0 deriva dal modello di assorbimento a forma di funzione δ qui utilizzato. Un modello più realistico di oscillatori armonici carichi e smorzati elimina la divergenza; lo descriviamo nel paragrafo seguente.

12.3 Modello di Drude-Lorentz

La più semplice teoria classica che descrive le proprietà generali ottiche e dielettriche di un solido è quella di Drude-Lorentz. In essa si suppone che il solido contenga particelle cariche che si comportano come oscillatori armonici classici, dotati di massa m, di carica e, con una frequenza propria $\omega_0 = \sqrt{K/m}$, ove K è la costante di richiamo all'equilibrio di Hooke. In presenza di un campo elettrico esterno di frequenza ω, introducendo un termine di smorzamento proporzionale alla velocità tramite il coefficiente γ, e considerando il campo elettrico nella direzione y, l'equazione del moto è data da:

$$m \frac{d^2y}{dt^2} + m\gamma \frac{dy}{dt} + \omega_0^2 my = eE_0 e^{-i\omega t}, \tag{12.49}$$

dove abbiamo trascurato la dipendenza di E da $\vec{r}$ perché $\lambda \gg y$. La soluzione stazionaria della (12.49) è:

$$y = \frac{eE_0 e^{-i\omega t}}{m[(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega]}, \tag{12.50}$$

che può essere scritta, tenendo conto di un possibile sfasamento

$$y = \frac{e}{m} E_0 e^{-i\omega t} \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2\gamma^2}}, \tag{12.51a}$$

con

$$\tan\varphi = \frac{\omega\gamma}{\omega_0^2 - \omega^2}, \tag{12.51b}$$

ove φ è l'angolo di sfasamento fra il moto dell'oscillatore ed il campo elettrico.

Dalla soluzione (12.50) si può calcolare la densità di corrente

$$J = Ne\dot{y} \tag{12.52}$$

ove N è il numero degli oscillatori per unità di volume. Confrontando la (12.52) con la (12.3b) si può ricavare la conducibilità σ e da questa le altre costanti ottiche. Dalla (12.50) si può ottenere direttamente il momento di dipolo per unità di volume

$$P = Ney = \alpha E, \tag{12.53}$$

e da questo la costante dielettrica

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + 4\pi\tilde{\alpha} = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}. \tag{12.54}$$

Si è supposto che tutti gli N oscillatori per unità di volume abbiano la stessa frequenza propria ω_0. Separando la parte reale e quella immaginaria della funzione dielettrica (12.54) si ottiene:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \tag{12.55}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2 N}{m} \frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \tag{12.56}$$

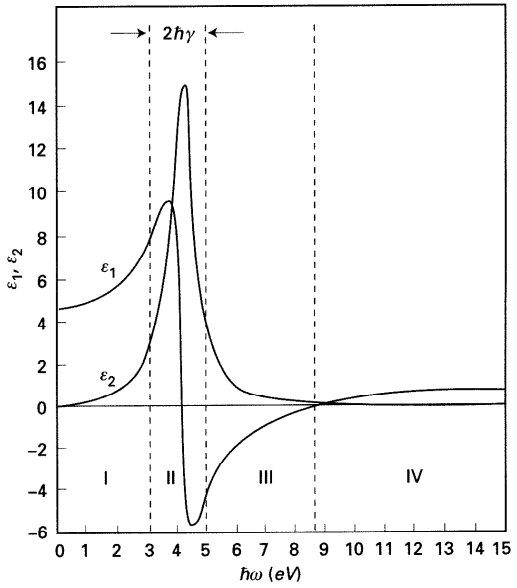


Figura 12.5
Parte reale e parte immaginaria di $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ nel modello di Drude-Lorentz (v. eq. 12.55 e 12.56). Si è scelto $\hbar\omega_0 = 4$ eV e $\hbar\gamma = 1$ eV.

La presenza del fattore di smorzamento γ evita l'infinito nella curva di dispersione di $\varepsilon_1(\omega)$ e dà una larghezza finita alla curva di assorbimento, che assume la forma detta Lorentziana.

In fig. 12.5 è riportato un grafico schematico delle eq. (12.55) e (12.56). Come indicato sopra non è più presente la divergenza per $\omega = \omega_0$ nella $\varepsilon_1(\omega)$, che ora si annulla vicino a $\omega = \omega_0$ e per $\omega = \omega_L$. La curva $\varepsilon_2(\omega)$ è massima per $\omega = \omega_0$ mentre è quasi nulla ad $\omega = \omega_L$. La forma della $\varepsilon_2(\omega)$ caratterizza quella del coefficiente d'assorbimento a causa della (12.18). Vicino al picco, ossia per $\omega \simeq \omega_0$ vale l'approssimazione:

$$\eta = \frac{4\pi e^2 N}{mnc} \frac{\omega^2\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \simeq \frac{\pi e^2 N}{mnc} \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}, \tag{12.57}$$

che definisce la forma di riga Lorentziana. Dal legame fra $\tilde{\varepsilon}$ ed $\tilde{n}$ (12.14) è

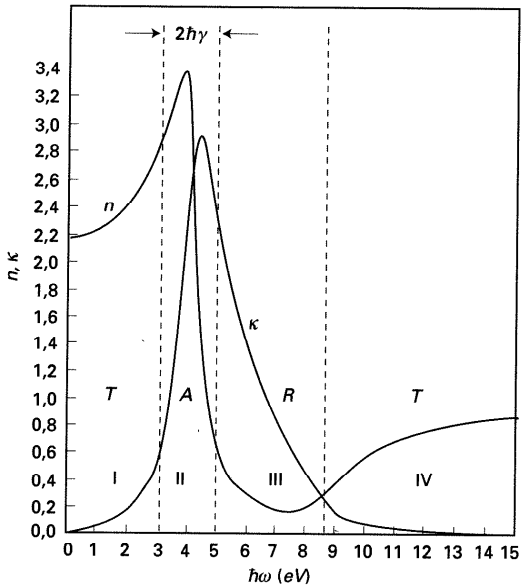


Figura 12.6
Dipendenza spettrale di n e κ ricavata dai dati di ε_1 ed ε_2 di fig. 12.5. La regione I è caratterizzata principalmente dalle trasmissività (T), la II dall'assorbimento (A), la III dalla riflettività (R) e la IV dalle trasmissività (T). Queste proprietà derivano dalle (12.26) e dalla considerazione che l'assorbimento è grande solo in prossimità di ω_0.

evidente che da ε_1 e ε_2 si possono ricavare gli andamenti di n e κ in funzione di ω. Essi sono rappresentati in fig. 12.6. Le varie regioni spettrali sono così caratterizzate: I regione trasparente, II assorbente, III riflettente e IV trasparente.

Questo modello può essere esteso al caso di diversi oscillatori di Lorentz di frequenze proprie ω_j e coefficienti di smorzamento γ_j. Ciascun oscillatore contribuisce alla costante dielettrica con la sua "forza" f_j per cui, estendendo la (12.54), si ha:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + \sum_j \frac{4\pi e^2}{m} \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_j} \,. \tag{12.58}$$

Nella (12.58) non compare la densità degli oscillatori perché ogni oscillatore può contribuire ad $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ con diversa intensità. Tuttavia si deve imporre una relazione generale chiamata "regola di somma" per assicurarsi che il numero di elettroni sia

conservato e che ciascun elettrone dia un contributo unitario in totale alla forza dell'oscillatore in modo da non contraddire al risultato classico (12.55). Questo introduce la regola di somma sulle forze di oscillatore:

$$\sum_j f_j = N, \tag{12.59}$$

detta di Thomas-Reiche-Kuhn.

12.4 Proprietà ottiche dei metalli

Nel modello di Drude-Lorentz abbiamo fin qui tacitamente supposto di riferirci ad un isolante. Infatti gli elettroni di cui abbiamo parlato sono legati con forza di richiamo. Per trattare il caso di metalli, e quindi di elettroni liberi, basta porre $\omega_0 = 0$ nelle eq. (12.54)-(12.56) oppure tutte le $\omega_j = 0$ e $f_j = 1$ nella (12.58). La frequenza di plasma ω_p è definita come la frequenza propria del modo collettivo longitudinale degli elettroni liberi, per cui $\varepsilon(\omega_p) = 0$. Essa è quindi:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N}{m}, \tag{12.60}$$

e le eq. (12.55) e (12.56) diventano

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i\frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3 + \omega\gamma^2} \,. \tag{12.61}$$

Nel limite di basse frequenze la conducibilità (12.7) diventa

$$\sigma = \frac{\omega\varepsilon_2}{4\pi} \simeq \frac{\omega_p^2}{4\pi\gamma} = \frac{Ne^2}{m\gamma} \,. \tag{12.62}$$

Paragonando la (12.62) alla definizione della conducibilità statica

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m}, \tag{12.63}$$

si ottiene

$$\gamma = \frac{1}{\tau}, \tag{12.64}$$

ossia il coefficiente di smorzamento γ del moto delle cariche coincide con l'inverso del tempo medio fra collisioni.

La parte immaginaria $\varepsilon_2(\omega)$ diventa molto grande e la riflettività è circa 1 per $\omega \ll \frac{1}{\tau}$. In tale caso possiamo trascurare ε_1 e considerare $\tilde{\varepsilon} \simeq i\varepsilon_2$. Usando la solita relazione

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega}$$

otteniamo dalla (12.14)

$$\tilde{n}^2 = i\,\frac{4\pi\sigma}{\omega} \tag{12.65a}$$

da cui si calcola

$$n + i\kappa = (1+i)\sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\omega}}\,. \tag{12.65b}$$

Usando questi valori nella (12.26) otteniamo il valore della riflettività secondo Hagen-Rubens

$$R \simeq 1 - 2\sqrt{\frac{\omega}{2\pi\sigma}}\,. \tag{12.66a}$$

Si vede che la riflettività tende all'unità nei metalli con grande valore di σ finché la frequenza non sia troppo elevata. Ricordando la relazione (12.63) fra la conducibilità ed il tempo di rilassamento, introducendo la frequenza di plasma ω_p della (12.61), si può riscrivere la (12.66a) come

$$R \simeq 1 - 2\sqrt{\frac{2\omega}{\omega_p^2\tau}}\,. \tag{12.66b}$$

In questa regione chiamata regione di rilassamento ($\omega \ll \omega_p$) il metallo è ancora riflettente. Prendendo $\omega\tau \simeq 1$ si ottiene:

$$|R| \simeq 1 - \frac{2\sqrt{2}}{\omega_p\tau}\,. \tag{12.66c}$$

A più alte frequenze, trascurando il termine γ^2 rispetto ad ω^2 nella (12.61), si ottiene

$$\varepsilon_1(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \tag{12.67a}$$

e

$$\varepsilon_2(\omega) \simeq \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega^3}\,. \tag{12.67b}$$

In questa regione l'assorbimento $\eta = \frac{\omega\varepsilon_2}{nc}$ è proporzionale a $1/\omega^2$ e quindi decresce al crescere di ω con un comportamento asintotico che assicura la convergenza degli integrali di Kramers-Kronig (12.37) e (12.38) sull'asse reale.

Per $\omega \gg \omega_p$ le (12.67a) e (12.67b) hanno per limite $\varepsilon_1(\omega) \to 1$ mentre $\varepsilon_2(\omega) \to 0$. In questo limite la riflettività tende a zero ed il metallo diventa trasparente (regione della trasparenza ultravioletta).

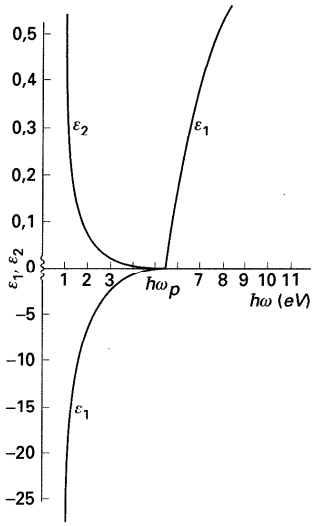


Figura 12.7
Dipendenza spettrale di ε_1 ed ε_2 per gli elettroni liberi di un metallo. Si notino le differenze delle scale delle ordinate positive e negative. ε_1 è sempre più grande di ε_2 tranne che per $\omega \to 0$.

Gli andamenti di ε_1 ed ε_2 in funzione della frequenza sono riportati in fig. 12.7 per il caso ideale di un metallo con elettroni liberi. Per lo stesso modello gli andamenti di n e κ in funzione di ω sono riportati in fig. 12.8. Rispetto al modello generale (fig. 12.6) per gli elettroni liberi sparisce la regione I mentre la regione II del forte assorbimento è presente solo a frequenze bassissime. In fig. 12.9 è riportato l'andamento ideale della riflettività, mentre in fig. 12.10 è riportata la riflettività misurata per l'alluminio ove la frequenza di plasma corrisponde a $\hbar\omega_p \simeq 15$ eV.

Gli andamenti di ε_1 e ε_2 per l'Ag sono riportati in fig. 12.11. Al comportamento tipico degli elettroni liberi, con una frequenza di plasma corrispondente a circa 4 eV, si sovrappongono, a frequenze più elevate, i picchi dovuti alle transizioni di elettroni da una banda all'altra, che verranno descritte nei paragrafi 12.6 e 12.7.

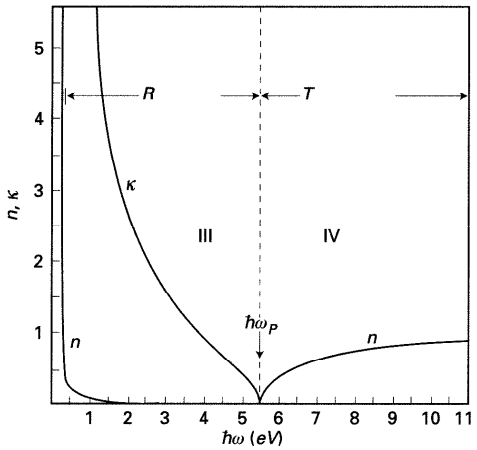


Figura 12.8
Dipendenza spettrale di n e κ per gli elettroni liberi di un metallo. Le regioni III e IV, analogamente a quanto indicato in fig. 12.6 sono caratterizzate da elevati valori di riflettività (R) e di trasparenza (T).

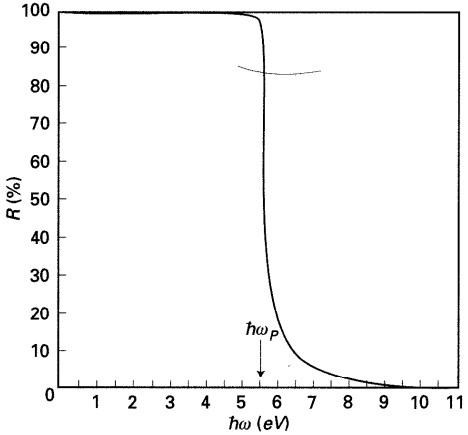


Figura 12.9
Dipendenza spettrale delle riflettività di un metallo con elettroni liberi, ricavata dai valori di n e κ di fig. 12.8.

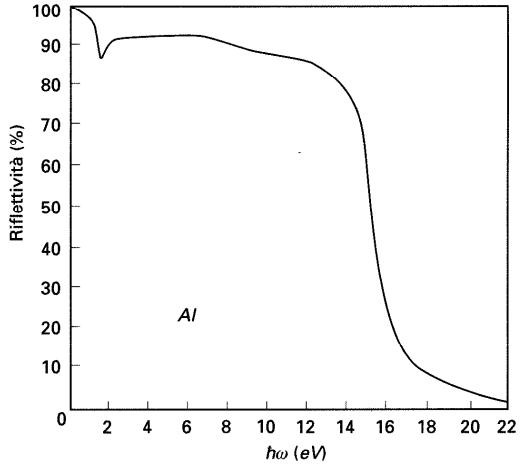


Figura 12.10
Riflettività dell'alluminio. La diminuzione di riflettività a 1.4 eV è dovuta ad una transizione interbanda. La netta diminuzione a 15 eV identifica la frequenza di plasma. (Da H. Ehrenreich, H.R. Philipps and B. Segall, Phys. Rev. **132**, 1918 (1963)).

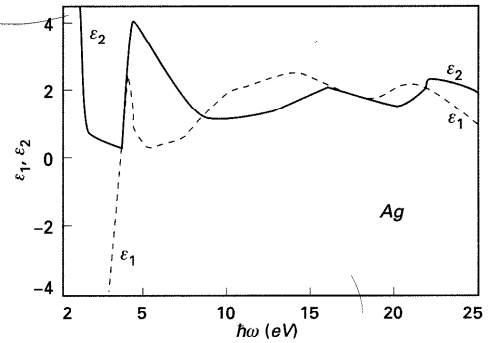


Figura 12.11
Dipendenza spettrale della parte reale ed immaginaria della costante dielettrica dell'argento. (Da H. Ehrenreich and H.R. Philipps, Phys. Rev. **128**, 1622 (1962)). La frequenza di plasma cade a $\simeq 4$ eV.

12.5 Regole di somma

Oltre a quelle viste nel paragrafo precedente, altre importanti regole di somma possono essere ricavate analizzando il comportamento di $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ a frequenze estremamente elevate. In questo caso, per esempio, la relazione di dispersione (12.37) diventa, nel limite $\omega \to \infty$,

$$\varepsilon_1(\omega)_{\omega\to\infty} \simeq 1 - \frac{2}{\omega^2\pi}\int_0^\infty \omega'\varepsilon_2(\omega')d\omega',$$

dove si è supposto che $\varepsilon_2(\omega)$ vada a zero per $\omega \to \infty$ in modo sufficientemente rapido da poter trascurare ω'^2 nel denominatore della relazione di dispersione per ω sufficientemente grande (teorema di superconvergenza). Questa espressione deve coincidere con l'espressione asintotica per gli elettroni liberi (12.67a), che rappresenta l'andamento asintotico a frequenze molto maggiori di ogni frequenza di risonanza. Si deve perciò verificare la condizione:

$$\int_0^\infty \omega'\varepsilon_2(\omega')d\omega' = \frac{\pi}{2}\omega_p^2 = \frac{2\pi^2e^2N}{m}, \tag{12.68}$$

che è la forma generale della regola di somma (12.59). Dovremmo aggiungere il contributo degli assorbimenti fononici ma questi sono in genere trascurabili a causa delle grandi masse degli atomi. La regola di somma (12.68) dipende dal numero totale di elettroni che contribuiscono alla funzione dielettrica. Essa vale, a rigore, solo per il numero totale di elettroni, ma, poiché in generale, a causa della struttura atomica, le diverse "shell" di elettroni contribuiscono alle proprietà dielettriche con frequenze proprie molto diverse, si può usare l'eq. (12.68) per i vari gruppi di elettroni separatamente, trascurando un piccolo contributo. Limitando l'integrale ad una frequenza massima che è grande a paragone delle frequenze proprie di un gruppo di elettroni si ha:

$$\int_0^{\omega_{\max}} \omega'\varepsilon_2(\omega')d\omega' \simeq \frac{\pi}{2}\frac{4\pi e^2}{m}N_{\text{eff.}}, \tag{12.69}$$

ove $N_{\text{eff}} = N \cdot n_{\text{el. eff}}$ essendo N la densità atomica e $n_{\text{el. eff.}}$ il numero di elettroni per atomo che contribuiscono alle transizioni fino a $\omega = \omega_{\max}$. In un semiconduttore covalente, silicio ad esempio, integrando la (12.69) fino a 20 eV si trova che 4 elettroni per atomo contribuiscono alle transizioni. Lo spettro di assorbimento fino a quell'energia è dunque spiegabile con i soli elettroni di valenza. In altri composti, quali il germanio per esempio, $n_{\text{el. eff.}} > 4$ per $E \simeq 20$ eV rivelando così la presenza di eccitazioni delle bande interne (fig. 12.12). Se $\omega_{\max}$ è così grande che $n_{\text{el. eff.}}$ uguaglia il numero totale degli elettroni dell'atomo, nessun altro assorbimento può essere presente a frequenze superiori.

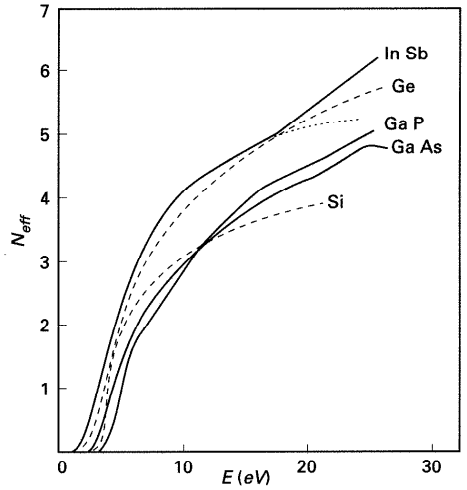


Figura 12.12
Numero effettivo degli elettroni di valenza in funzione dell'energia per alcuni semiconduttori. (Da H. Ehrenreich e H.R. Philipps, Proceedings International Conference Physics of Semiconductors (Exeter, U.K. 1962)).

La regola di somma (12.68) coincide, come detto, con la regola di somma (12.59) della forza dell'oscillatore. Per riconoscere questa equivalenza, consideriamo l'espressione generale della funzione dielettrica (12.58) nella forma integrale, e calcoliamone la parte immaginaria

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m\omega}\int_0^\infty d\omega' \frac{\gamma(\omega')f(\omega')\omega^2}{(\omega'^2-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2}. \tag{12.70}$$

Poiché questa espressione deve essere valida per qualsiasi γ prendiamo il limite per $\gamma \to 0$. Ricordando che il limite per $\gamma \to 0$ della funzione Lorentziana è $2\pi\delta(\omega-\omega_0)$, l'integrale, nella (12.70), diventa

$$\int d\omega' \frac{\pi}{2}\delta(\omega'-\omega)f(\omega').$$

Si ottiene così

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi^2e^2}{m\omega}f(\omega), \tag{12.71}$$

che sostituita nella (12.68) si riduce alla regola di somma (12.59) di Thomas-Reiche-Kuhn:

$$\int_0^\infty f(\omega)d\omega = N.$$

Un'altra regola di somma, questa volta sulla parte reale della suscettività elettrica $\alpha(\omega)$, o dell'indice di rifrazione, può essere ottenuta in modo del tutto analogo, confrontando il comportamento asintotico della parte immaginaria, quale ottenuto dalle relazioni K.K., con il comportamento asintotico ottenuto dal modello di Drude-Lorentz. Applicando la relazione di superconvergenza alla relazione di K.K. (12.38), si ottiene il comportamento asintotico seguente

$$\varepsilon_2(\omega)_{\omega\to\infty} = \frac{2}{\pi\omega}\int_0^\infty (\varepsilon_1(\omega') - 1)d\omega', \tag{12.72}$$

che deve essere confrontato con la forma asintotica (12.67b), proporzionale ad ω^{-3}. Perché i due risultati siano compatibili, l'integrale (12.72) si deve annullare, e quindi deve valere la seguente regola di somma sulla parte reale della suscettività (di Altarelli-Dexter-Nussenzweigh-Smith)

$$\int_0^\infty (\varepsilon_1(\omega) - 1)d\omega = 0, \tag{12.73}$$

e analoga regola di somma deve valere sulla parte reale dell'indice di rifrazione.

Entrambe le regole di somma (12.68) e (12.73) sono state verificate sperimentalmente nei solidi, misurando assorbimento e suscettività in tutto l'intervallo di frequenze, con l'uso della radiazione di sincrotrone. La regola (12.68) ci dice che $\varepsilon_2(\omega)$, e quindi il coefficiente di assorbimento nelle opportune regioni spettrali, è tanto più grande quanto maggiore è la densità elettronica. Nei cristalli, sopra la soglia si raggiungono facilmente valori di 10^5 cm^{-1}, il che implica lunghezze di penetrazione della luce di circa 1000 Å. Questo introduce le note difficoltà nella misura diretta del coefficiente di assorbimento sopra la soglia, superabili come detto con misure di riflettività e relazioni K.K.

12.6 Teoria quantistica delle funzioni elettromagnetiche

Abbandoniamo ora la trattazione classica e colleghiamo le funzioni elettromagnetiche alla probabilità di transizione fra stati stazionari del sistema, indotta dai campi e.m. dipendenti dal tempo. Se E_0 è l'energia totale dello stato fondamentale, che è lo stato del sistema in equilibrio alla temperatura zero, tutti gli altri possibili

valori dell'Hamiltoniana totale sono ad energie più alte. Indichiamoli con E_f e consideriamo l'effetto di una perturbazione periodica, che possiamo scrivere nella forma:

$$H'(r,t) = H'(r)e^{-i\omega t} + \text{ c.c.} \tag{12.74}$$

La probabilità di transizione per unità di tempo indotta da tale perturbazione dallo stato fondamentale ad uno stato finale è calcolabile con i metodi standard della meccanica quantistica e al primo ordine conduce alla regola d'oro di Fermi:

$$W_{0,f}(k,\omega) = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|H'|0\rangle|^2\delta(E_f - E_0 - \hbar\omega). \tag{12.75}$$

Nella (12.75) non compare il contributo del secondo termine della (12.74) poiché non è possibile soddisfare la condizione della funzione δ che in questo caso sarebbe $\delta(E_f - E_0 + \hbar\omega)$, essendo $E_0 < E_f$. Questo è equivalente all'affermare che dallo stato fondamentale $|0>$ è possibile solo un processo di assorbimento.

Il coefficiente d'assorbimento delle onde e.m. è legato alla probabilità di transizione in base alla stessa definizione data dall'eq. (12.20): energia assorbita per unità di tempo e di volume divisa per il flusso medio di energia $\frac{c}{n}\cdot\overline{W}$. In termini della probabilità di transizione per unità di tempo (12.75) si ottiene

$$\eta = \frac{\sum_f W_{0f}(k,\omega)\hbar\omega}{\frac{c}{n}\overline{W}}, \tag{12.76}$$

dove la sommatoria è estesa a tutti gli stati finali nel volume unitario e $\overline{W}$ indica la densità di energia elettromagnetica data dalla (12.21). Quando il coefficiente d'assorbimento sia stato calcolato a tutte le frequenze, in virtù delle equazioni (12.17) o (12.18) e delle relazioni di dispersione di K.K. si possono ottenere le altre funzioni elettromagnetiche per tutte le frequenze.

Il termine che rappresenta l'interazione tra la radiazione e l'elettrone è

$$H'(t) = -\frac{e\vec{A}\cdot\vec{p}}{mc} + \frac{e^2}{2mc^2}A^2, \tag{12.77}$$

dove il secondo termine è chiaramente di ordine inferiore al primo e viene trascurato quando l'interazione è trattata in modo perturbativo. Ricordando che la connessione tra potenziale vettore e campo elettrico, polarizzato lungo la direzione del versore $\hat{\varepsilon}_0$, nella gauge di radiazione è

$$\vec{E} = \hat{\varepsilon}_0 E_0 e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} = i\omega\frac{\vec{A}}{c}, \tag{12.78}$$

dove $\hbar\vec{q}$ è l'impulso del fotone e, ricordando che la densità media di energia elettromagnetica, con i campi espressi nella forma (12.11) e (12.78), è

$$\overline{W} = \frac{\overline{E_0^2}n^2}{2\pi}, \tag{12.79}$$

si ottiene, per il coefficiente di assorbimento, l'espressione

$$\eta(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{nm^2 c\omega} \sum_f |\langle f|e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\hat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{p}|0\rangle|^2 \delta(E_f - E_0 - \hbar\omega). \tag{12.80}$$

Si può osservare che la precedente espressione contiene l'indice di rifrazione n del cristallo, e non è praticamente utilizzabile nella regione di grande assorbimento del cristallo ($\eta = 10^5$ cm^{-1}), dove l'indice di rifrazione è fortemente dispersivo. Per il calcolo microscopico delle proprietà ottiche dei cristalli conviene invece considerare la parte immaginaria della funzione dielettrica, che dalla (12.18) si può scrivere come

$$\varepsilon_2(\omega, q) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum_f |\langle f|e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\hat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{p}|0\rangle|^2 \delta(E_f - E_0 - \hbar\omega), \tag{12.81}$$

espressione che dipende soltanto dagli stati elettronici e dalle loro autofunzioni. Da questa espressione si può ottenere $\varepsilon_1(\omega, q)$ usando la relazione di Kramers-Kronig (12.37), e quindi tutte le costanti ottiche sono calcolabili a partire dalla struttura elettronica del solido.

È a volte conveniente usare l'elemento di matrice di dipolo elettrico $\vec{r}$, invece dell'operatore $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, utilizzando il legame fra le due descrizioni ottenute dalla relazione di Heisenberg

$$\langle f|\vec{p}|0\rangle = \frac{m}{i\hbar}\langle f|[\vec{r}, H]|0\rangle = \frac{im}{\hbar}(E_f - E_0)\langle f|\vec{r}|0\rangle. \tag{12.82}$$

La relazione equivalente alla (12.81) è allora data da

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar\omega} \sum_f (E_f - E_0)|\langle f|\hat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{r}|0\rangle|^2 \delta(E_f - E_0 - \hbar\omega), \tag{12.83}$$

ove si è posto $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \simeq 1$ perché la distanza $\vec{r}$ su cui variano le funzioni d'onda è piccola rispetto a $\frac{1}{q} = \frac{\lambda}{2\pi} \simeq 10^3$ Å. Se il campo elettrico della radiazione e.m. non è polarizzato si deve fare un'opportuna media sulle direzioni. Se esso è polarizzato circolarmente si avrà $(x \pm iy)$ per polarizzazione destra e sinistra. Anche le forze d'oscillatore introdotte nella (12.71) possono trovare un equivalente quantistico. Imponendo l'equivalenza della (12.71) con la (12.83) si ha per ogni transizione la seguente definizione di forza di oscillatore

$$f_{0f}(\omega) = \frac{2m}{\hbar^2}(E_f - E_0)|\langle f|\vec{r}|0\rangle|^2. \tag{12.84}$$

La forma di riga dell'assorbimento ottenuta con la presente trattazione è una δ di Dirac, perché si è supposto che gli stati siano stati stazionari in assenza di ogni perturbazione. È però sufficiente considerare la probabilità di emissione spontanea, già discussa nel capitolo precedente a proposito dei laser a semiconduttore, per

ottenere un tempo di vita finito τ dello stato eccitato, e quindi un allargamento di ogni singola transizione. Introducendo il tempo di vita ($\tau \simeq \hbar/\Gamma$) dello stato eccitato, si ottiene anche dalla meccanica quantistica la forma di riga Lorentziana:

$$\frac{\frac{\Gamma}{2\pi}}{(E_f - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \tag{12.85}$$

analoga alla (12.58), al posto della funzione δ in tutte le funzioni ottiche. Quando gli stati finali sono molto vicini, si può usare il limite $\Gamma \to 0$, e quindi la (12.83) per il calcolo delle funzioni ottiche.

12.7 Transizioni dirette fra bande

Nel caso di transizioni ad un elettrone in un solido, per esempio tra uno stato della banda di valenza ψ_{v,k_0} ed uno della banda di conduzione ψ_{c,k_f}, l'elemento di matrice che compare nella (12.80) è

$$\langle\psi_{c,k_f}|e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\hat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{p}|\psi_{v,k_0}\rangle. \tag{12.86}$$

La funzione d'onda ψ_{c,k_f} appartiene alla rappresentazione irriducibile del gruppo delle traslazioni con vettore $\vec{k}_f$. La funzione d'onda ψ_{v,k_0} e la sua derivata $\hat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{p}\psi_{v,k_0}$ appartengono alla rappresentazione irriducibile del vettore $\vec{k}_0$. Poiché il prodotto della rappresentazione irriducibile $\vec{k}_0$ per la rappresentazione irriducibile $\vec{q}$ è la rappresentazione irriducibile $\vec{k}_0 + \vec{q}$, si ottiene che l'elemento di matrice (12.86) è zero a meno che

$$\vec{k}_f = \vec{k}_0 + \vec{q} + \vec{h} \tag{12.87}$$

ove $\vec{h}$ è un vettore del reticolo reciproco. Questa relazione esprime la conservazione dell'impulso in un mezzo periodico (identificando come possibile impulso elettromagnetico nel mezzo $\hbar(\vec{q} + \vec{h})$).

Limitandoci alla prima zona di Brillouin, e trascurando l'impulso della radiazione poiché la scala di $|\vec{q}| \simeq 10^5$ cm^{-1} è trascurabile rispetto alla zona di Brillouin ($\simeq 10^8$ cm^{-1}) dove variano gli stati elettronici, si ottiene

$$\vec{k}_f \simeq \vec{k}_0. \tag{12.88}$$

Si arriva così alla conclusione che nello spazio $\vec{k}$ la radiazione elettromagnetica induce soltanto transizioni "verticali". L'elemento di matrice (12.86) si può quindi semplificare a

$$\hat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{M}_{c,v}(\vec{k}) = \langle\psi_{c,k}|\hat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{p}|\psi_{v,k}\rangle = \hat{\varepsilon}_0 \cdot \int_{\text{vol}} \psi_c^*(\vec{k}, \vec{r})(-i\hbar\vec{\nabla})\psi_v(\vec{k}, \vec{r})d\vec{r}. \tag{12.89}$$

Dalla (12.89) si ricavano altre regole di selezione per valori specifici di $\vec{k}$, come vedremo più avanti. Anche in questo si può utilizzare l'operatore di dipolo elettrico $\vec{r}$, anziché $\vec{p}$, e modificare corrispondentemente l'espressione (12.89) utilizzando la (12.82).

Vogliamo fare notare che sia negli isolanti come nei metalli le transizioni interbande permesse sono comprese fra una energia minima ed una massima, dando così luogo a bande di assorbimento continue. Schematicamente i due casi sono riportati in figg. 12.13 e 12.14.

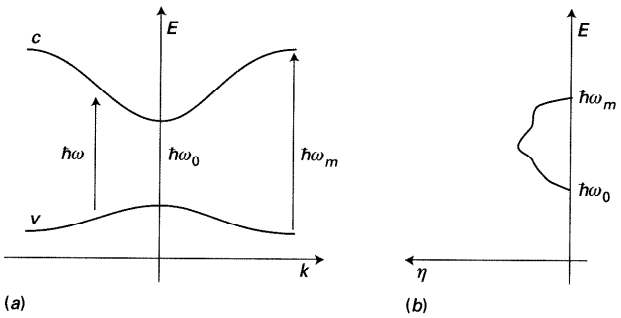


Figura 12.13
(*a*) Schema delle bande di energia di un isolante. (*b*) Coefficiente d'assorbimento η (diverso da zero per $\hbar\omega_0 < E < \hbar\omega_m$).

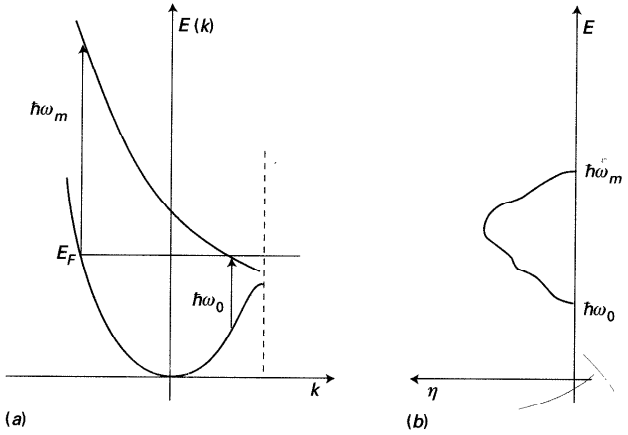


Figura 12.14
(*a*) Schema delle bande di energia di un metallo. In assenza di perturbazioni gli elettroni occupano tutti gli stati fino al livello di Fermi E_F. (*b*) Coefficiente d'assorbimento per transizioni interbanda (η è diverso da zero per $\hbar\omega_0 < E < \hbar\omega_m$).

Per ottenere le costanti ottiche in un solido occorre sommare su tutti gli stati nel volume unitario, ossia su tutti i $\vec{k}$ delle bande di valenza e di conduzione, in cui le energie delle due bande differiscono di $\hbar\omega$. Ricordando che la densità degli stati $\vec{k}$ nella zona di Brillouin è $\dfrac{2V}{(2\pi)^3}$ si ottiene dalla (12.81):

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{Z.B.}} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} |\hat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{M}_{c,v}(k)|^2 \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega]. \tag{12.90}$$

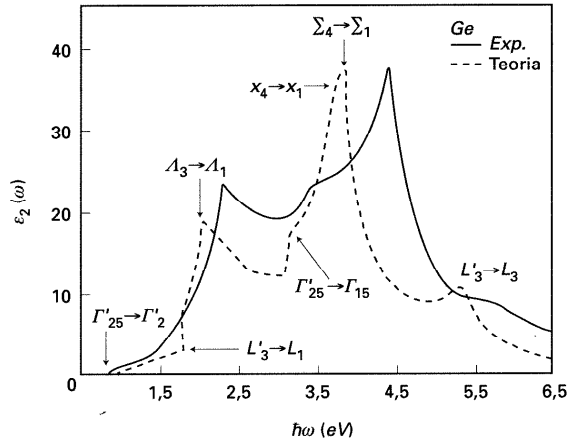
L'approssimazione correntemente usata nel calcolo delle funzioni dielettriche è quella di supporre costante l'elemento di matrice (12.89) per cui il contributo alla $\varepsilon_2(\omega)$ di una coppia di bande è proporzionale a $1/\omega^2$ e alla quantità

$$J_{c,v}(\hbar\omega) = \int_{\text{Z.B.}} \frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega] \tag{12.91}$$

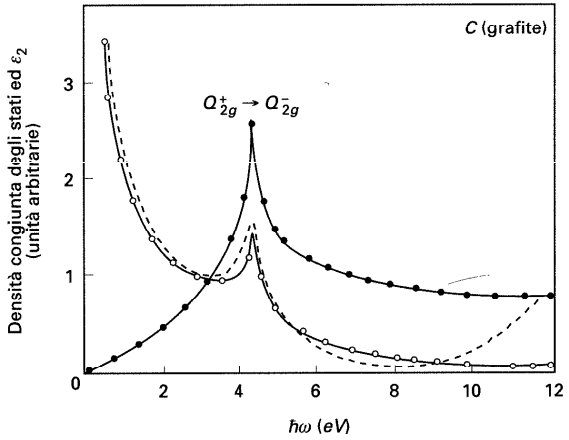
che è chiamata densità congiunta degli stati perché dà la densità di coppie di stati (uno occupato ed uno vuoto) che distano in energia $\hbar\omega$.

L'integrazione della (12.91) porta alla identificazione di strutture nella $\varepsilon_2(\omega)$ che dipendono dalla forma delle bande e sono usualmente indicate come singolarità dei punti critici. Il calcolo esplicito della (12.91) è simile a quello riportato nel § 8.3 per la densità degli stati fononici e introduce singolarità analoghe, di tipo M_0, M_1, M_2, M_3 nel caso tridimensionale. I valori teorici di $\varepsilon_2(\omega)$ ossia della $J_{cv}(\hbar\omega)$ possono essere valutati calcolando per un grandissimo numero di valori di $\vec{k}$ le energie delle bande e le corrispondenti densità congiunte degli stati per ogni data differenza di energia. Questo computo numerico della densità congiunta degli stati è stato fatto originariamente per il Ge e la ε_2 che si ricava è riportata in fig. 12.15(a) insieme ai risultati sperimentali ottenuti da accurate misure di riflettività a incidenza normale e dalle relazioni di K.K. Si noti il buon accordo generale e gli andamenti corrispondenti ai diversi punti critici. La (12.90) è stata calcolata per un gran numero di semiconduttori e metalli, tenendo conto anche della dipendenza di $\vec{M}_{cv}$ da $\vec{k}$, il che ha consentito di interpretare l'assorbimento di radiazione nei cristalli a partire dalla loro struttura elettronica. Questo è servito a verificare sperimentalmente i calcoli della struttura elettronica, anche per valori dell'energia molto lontani dal livello di Fermi, difficilmente raggiungibili con lo studio delle proprietà di trasporto descritte al cap. 10, o della diffusione anelastica di neutroni e radiazione descritte al cap. 7.

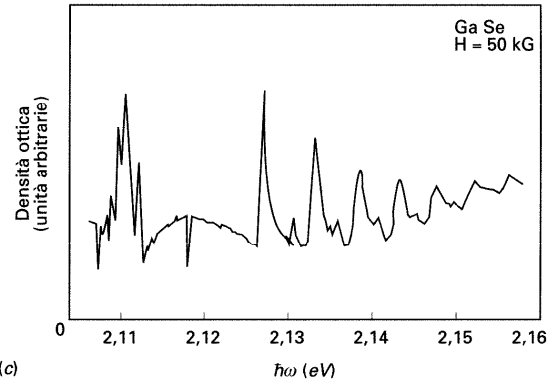
Come già descritto a proposito delle densità di stati fononici, le singolarità nella densità di stati ai punti critici nei casi bidimensionali o monodimensionali sono assai diverse, una successione di plateaux ai punti di massimo e minimo e un picco di singolarità logaritmica nel punto sella nel caso bidimensionale, e picchi asimmetrici a $(E - E_0)^{-1/2}$ nel caso monodimensionale (v. figg. 8.6, 8.7 e 8.8). Questo si riflette nei calcoli e nelle misure di $\varepsilon_2(\omega)$ relativi a transizioni interbanda.



(a)



(b)



(c)

Figura 12.15
(*a*) Parte immaginaria della costante dielettrica del Ge misurata sperimentalmente e ricavata teoricamente dalle (12.90) e (12.91). Sono esplicitamente indicate le transizioni corrispondenti a punti critici delle bande indicati nella fig. 5.11. (Da D. Brust, J.C. Phillips e F. Bassani, Phys. Rev. Lett., **9**, 94 (1962)).
(*b*) Parte immaginaria della funzione dielettrica della grafite (pallini vuoti) e densità congiunta di stati, con indicazione del picco di singolarità logaritmica al punto sella (pallini pieni). La transizione corrispondente è indicata nella struttura elettronica in fig. 5.19. (Da F. Bassani e G. Pastori Parravicini, Il Nuovo Cimento **50B**, 95, 1967. La curva tratteggiata riporta i dati sperimentali (E.A. Taft e H.R. Philips, Phys. Rev. **138A**, 197, 1965)).
(*c*) Transizioni interbanda in campo magnetico nel GaSe. A causa della quantizzazione di Landau i picchi riflettono il carattere unidimensionale dei punti critici. Il picco a più bassa energia è di tipo eccitonico e non dipende dal valore del campo magnetico. (Da J.L. Brebner, E. Mooser, e M. Schlüter, Nuovo Cimento **18B**, 164, 1973).

Come esempio di un caso bidimensionale riportiamo nella fig. 12.15(b) la densità congiunta di stati ed $\varepsilon_2(\omega)$ per il caso della grafite planare. Come esempio di un caso di transizioni interbanda unidimensionali riportiamo in fig. 12.5(c) le transizioni interbanda tra livelli di Landau nel GaSe.

Le transizioni interbanda vengono leggermente modificate dalla presenza di un campo elettrico costante, che rende possibili assorbimenti ad energia leggermente inferiore a quelli di soglia (effetto Franz-Keldysh).

12.8 Transizioni indirette

12.8.1 Transizioni indirette in semiconduttori ed isolanti

La regola di selezione (12.88) sulla conservazione dell'impulso impedisce transizioni fra il massimo della banda di valenza ed il minimo della banda di conduzione se questi estremi hanno un diverso valore di $\vec{k}$, come avviene ad es. in Ge e Si.

Queste transizioni possono tuttavia avvenire con un processo al secondo ordine ossia con assorbimento o emissione di un *fonone* associato all'assorbimento di un *fotone*. La probabilità di questo processo dipende, oltre che dalla perturbazione e.m., da quella elettrone-reticolo.

La perturbazione elettrone-reticolo H'_{eL} può essere ricondotta alla variazione dei potenziali atomici in presenza di spostamenti dalle posizioni di equilibrio. Essa può essere scritta come

$$H'_{eL} = \sum_{R_a} [V(r - R_a - \delta R_a) - V(r - R_a)], \tag{12.92}$$

ove la sommatoria si estende su tutte le posizioni di equilibrio degli atomi R_a del cristallo, δR_a rappresenta gli spostamenti vibrazionali, e $V(r - R_a)$ è il potenziale di tipo atomico centrato in R_a.

Sviluppando in serie la (12.92) in funzione di δR_a e conservando i termini al primo ordine si ha:

$$H'_{eL} = -\sum_{R_a} \delta\vec{R}_a \cdot \vec{\nabla}_r V(r - R_a). \tag{12.93}$$

Sviluppando δR_a in coordinate normali, come abbiamo visto per le vibrazioni al cap. 6, si può trasformare la (12.93) in una somma di termini, ciascuno corrispondente ad un determinato fonone di polarizzazione $\hat{\varepsilon}_0$, di frequenza ω_q e impulso $\hbar\vec{q}$, dove, in questo contesto usiamo la notazione $\vec{q}$ per indicare il vettore d'onda del fonone onde evitare confusione con il vettore d'onda $\vec{k}$ dell'elettrone. Introducendo gli operatori $a(q)$ e $a^+(q)$ di distruzione e creazione dei fononi, la (12.93) può essere scritta sotto la forma di un'interazione elettrone-fonone

$$H'_{eL} = a(q)e^{-i\omega_q t} V_p(q, r) + \text{c.h.}, \tag{12.94a}$$

con

$$V_p(q, r) = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q}\right)^{1/2} \sum_{R_a} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_a} \hat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{\nabla}_r V(r - R_a). \tag{12.94b}$$

Il primo termine dell'interazione (12.94) produce la distruzione di un fonone ed il secondo la creazione, con trasferimento di impulso $\hbar\vec{q}$ e di energia $\hbar\omega_q$.

L'interazione elettrone-fonone non può da sola produrre transizioni tra bande diverse negli isolanti e nei semiconduttori poiché l'energia dei fononi non è sufficiente. Nei metalli essa può produrre transizioni intrabanda tra stati occupati k e stati vuoti k' con diverso valore di k, che come abbiamo visto sono responsabili per la resistività elettrica e definiscono il parametro $1/\tau(k_F)$.

Quando, però, la perturbazione H'_{eL} viene aggiunta a quella elettromagnetica H'_e si rendono possibili transizioni che coinvolgono un fotone e un fonone. La probabilità di tale processo è calcolabile utilizzando la regola d'oro di Fermi al

secondo ordine, quale si ottiene dalla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Essa risulta

$$W^{(2)}_{0f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_n \frac{\langle f|H'_{eL}|n\rangle\langle n|H'_e|0\rangle}{E_n - E_0 - \hbar\omega} + \frac{\langle f|H'_e|n\rangle\langle n|H'_{eL}|0\rangle}{E_n - E_0 \pm \hbar\omega_q} \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_0 - \hbar\omega \pm \hbar\omega_q), \tag{12.94}$$

dove il segno $+(-)$ indica creazione (assorbimento) del fonone e l'argomento della funzione δ indica che l'energia si conserva solo tra lo stato finale e lo stato iniziale.

L'elemento di matrice H'_{eL} rende possibili transizioni con cambiamento del valore di $\vec{k}$ su tutta la zona di Brillouin. In tale elemento di matrice compare l'operatore di distruzione $a(q)$ o di creazione di fononi $a^+(q)$, che dipendono dal numero di fononi n_q secondo $\sqrt{n_q}$ e $\sqrt{n_q + 1}$, rispettivamente, per cui le costanti ottiche per transizioni indirette dipendono dalla temperatura in virtù della distribuzione di Bose-Einstein (come n_q per l'assorbimento, e n_q+1 per la creazione di un fonone). La dipendenza del coefficiente d'assorbimento dalla temperatura è il più chiaro segnale della presenza di una transizione indiretta.

Introducendo nella formula (12.94) la somma sugli stati iniziali e finali ed utilizzando la definizione (12.76) si ottiene il coefficiente d'assorbimento per transizioni indirette. Esso è composto di due termini additivi che si riferiscono rispettivamente all'assorbimento e all'emissione di fononi.

Nel primo caso si ottiene:

$$\eta_{\text{ass.fon.}}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 n_q C}{ncm^2\omega} \int_{\text{Z.B.}} \int_{\text{Z.B.}} \frac{2dk_1 dk_2}{(2\pi)^3(2\pi)^3} \delta[E_c(k_2) - E_v(k_1) - \hbar\omega - \hbar\omega_q]. \tag{12.96a}$$

Gli elementi di matrice delle perturbazioni sono contenuti in C

$$C \simeq \left| \sum_n \frac{\langle\psi_{c,k_2}|V_p(q,r)|\psi_{n,k_1}\rangle\langle\psi_{n,k_1}|\widehat{\varepsilon}_0 \cdot \vec{p}|\psi_{v,k_1}\rangle}{E_n(k_1) - E_v(k_1) - \hbar\omega} \right|^2, \tag{12.96b}$$

dove si è trascurato il secondo termine della (12.94) perché generalmente di denominatore molto maggiore del primo. I due elementi di matrice principali contenuti nella (12.96b) sono schematicamente rappresentati nella fig. 12.16. Naturalmente le transizioni virtuali allo stato $|\psi_{n,k_1}\rangle$ non conservano l'energia, che è conservata solo da tutta la transizione $\psi_{v,k_1} \to \psi_{ck_2}$. Per calcolare la (12.96), supponiamo che le bande siano paraboliche:

$$E_c(k_2) = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_c^\star} + E_g, \tag{12.97}$$

$$E_v(k_1) = -\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_v^\star} \tag{12.98}$$

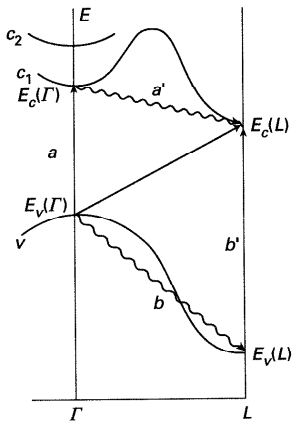


Figura 12.16
Struttura a bande schematica con l'indicazione di una transizione indiretta, $E_v(\Gamma) \to E_c(L)$ e di due possibili transizioni virtuali ($a \cdot a'$ oppure $b \cdot b'$).

ove k_1 e k_2 sono riferiti ai rispettivi estremi. Si può inoltre supporre che C sia praticamente indipendente dai vettori d'onda k_1 e k_2 e che anche l'energia del fonone sia costante, $\hbar\omega_q = k\Theta$, pari a quella di un fonone di momento uguale alla distanza q_0 fra i minimi delle due bande. Si ottiene così

$$\eta_{\text{ass.fon.}}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 C n_{q_0}}{ncm^2\omega} \int_{\text{Z.B.}}\int_{\text{Z.B.}} \frac{2dk_1 dk_2}{(2\pi)^3(2\pi)^3} \delta\left[\frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_c^\star} + \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_v^\star} + E_g - \hbar\omega - k\Theta\right]. \tag{12.99}$$

Integrando la (12.99) e sfruttando la proprietà della funzione δ si ottiene

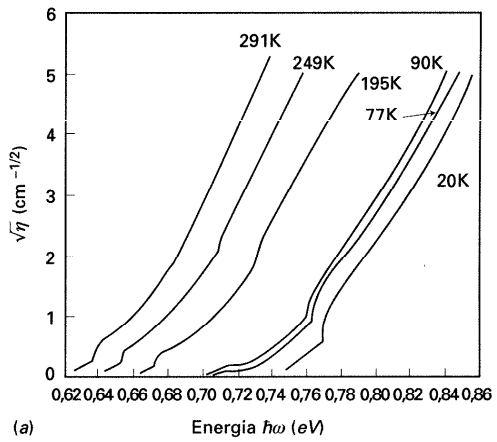
$$\eta_{\text{ass.fon.}}(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{per } \hbar\omega < E_g - k\Theta \\ C_1(\hbar\omega - E_g + k\Theta)^2 n_{q_0} & \text{per } \hbar\omega > E_g - k\Theta \end{cases} \tag{12.100a}$$

ove

$$C_1 = C\frac{4\pi^2 e^2}{\omega ncm^2}\frac{1}{8(2\pi)^3}\left(\frac{2m_v^\star}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2m_c^\star}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{12.100b}$$

Nel caso di emissione di fononi occorre soltanto invertire il segno dell'energia del fonone nella (12.99) e tenere conto della creazione di un fonone. Avremo quindi

$$\eta_{\text{creaz.fon.}}(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{per } \hbar\omega < E_g + k\Theta \\ C_1(\hbar\omega - E_g - k\Theta)^2(n_{q_0}+1) & \text{per } \hbar\omega > E_g + k\Theta \end{cases} \tag{12.101}$$



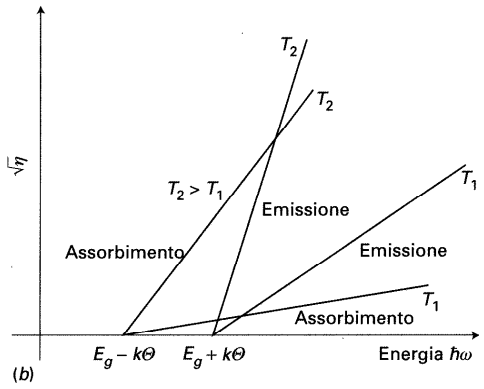


Figura 12.17
(*a*) Radice quadrata del coefficiente d'assorbimento del germanio misurato a varie temperature in funzione dell'energia, nella regione delle transizioni indirette. (Da G.G. MacFarlane e V. Roberts, Phys. Rev. **108,** 1377 (1957)). In (*b*) è riportato l'andamento teorico di $\sqrt{\eta}$ vs. ω per due temperature ($T_1 < T_2$) e per i due tipi di processi indiretti (con assorbimento o emissione di un fonone di energia $k\Theta$). I dati sperimentali rivelano la presenza di due diversi fononi e sono complicati a causa della dipendenza dalla temperatura di E_g.

Mentre a basse temperature, nell'assorbimento indiretto, prevale quest'ultimo contributo, a temperature sufficientemente alte si avrà

$$\eta(\omega) = \eta_{\text{creaz.fon.}}(\omega) + \eta_{\text{ass.fon.}}(\omega). \tag{12.102}$$

In fig. 12.17 sono riportati i valori di $\sqrt{\eta(\omega)}$ in funzione dell'energia per varie temperature. Si notino le diverse pendenze delle curve in relazione ai fattori n_{q_0} e $(n_{q_o}+1)$. Dalle diverse soglie a bassa ed alta temperatura si può ricavare $2k\Theta$, ossia l'energia del fonone.

Sperimentalmente si osserva in tutti i cristalli in cui il massimo della banda di valenza ha un valore $\vec{k}$ diverso dal minimo della banda di conduzione una coda di assorbimento ottico poco intenso dovuta alle transizioni indirette, prima dell'inizio dell'assorbimento intenso delle transizioni dirette interbanda. Questo si verifica nei semiconduttori con "gap" indiretta e anche in isolanti con struttura elettronica particolare. Tipici di tali isolanti sono gli alogenuri d'argento, descritti al cap. 5, dove l'assorbimento indiretto debole della luce è il primo passo del processo fotografico. Gli elettroni sono creati con valori di $\vec{k}$ diversi da quelli delle buche ed hanno vita media lunga, rendendo possibile la formazione di agglomerati di Ag che costituiscono l'immagine latente nella lastra fotografica.

12.8.2 Transizioni indirette nei metalli

La teoria quantistica precedentemente descritta spiega anche le proprietà ottiche dei metalli, quali descritte col modello classico di Drude-Lorentz (vedi § 12.3). Le transizioni intrabanda che violano la regola di selezione, perché necessariamente si ha per esse $\vec{k}_f \neq \vec{k}_0$, sono infatti possibili al secondo ordine nei metalli per effetto delle vibrazioni. Esse collegano stati a energia inferiore al livello di Fermi e stati a energia superiore, con frequenze della radiazione comunque piccole e il vettore necessario $\Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_0$ è fornito dai fononi acustici.

La teoria è quella del paragrafo precedente applicata alla stessa banda, considerando i fotoni dotati di energia e privi di impulso e i fononi dotati di impulso e privi di energia, con interazioni H' e V, rispettivamente. Usando la (12.94) e sostituendo alle somme le integrazioni nello spazio $\vec{k}$, si trova per l'assorbimento ottico

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2}\frac{2V}{(2\pi)^6}\int d\vec{k}d\vec{k}' V_{kk'}^2 \frac{|\langle k'|H'|k'\rangle - \langle k|H'|k\rangle|^2}{\hbar^2\omega^2} \cdot \delta(E_{k'} - E_k - \hbar\omega), \tag{12.103}$$

dove $E_{k'}$ indica tutti gli stati della banda sopra il livello di Fermi ed E_k tutti gli stati con energia inferiore al livello di Fermi. Usando l'approssimazione $\langle k|\vec{p}|k\rangle = m\vec{v}_g$, e introducendo il tempo di rilassamento ottenuto dalle proprietà

di trasporto, si ottengono risultati in accordo con quelli del modello di Drude-Lorentz. A frequenze elevate anche nei metalli compaiono le transizioni dirette interbanda, di intensità molto maggiore, descritte al par. 12.7.

12.9 Transizioni a due fotoni

La possibilità di usare sorgenti monocromatiche assai intense quali i laser ha reso possibile la rivelazione di processi in cui due (o più) fotoni sono contemporaneamente assorbiti in una transizione elettronica. Il processo è analogo a quello precedentemente descritto per le transizioni indirette, e si calcola estendendo al secondo ordine la teoria delle perturbazioni e.m., che al primo ordine ha portato ai risultati del § 12.6. La probabilità di assorbimento di due fotoni così calcolata è diversi ordini di grandezza più piccola di quella ad un fotone ed è quindi osservabile soltanto quando il coefficiente d'assorbimento (12.80) è nullo, per esempio, quando le regole di selezione annullano l'elemento di matrice $\langle f|\hat{\varepsilon}_0\cdot\vec{p}|0\rangle$ o quando ognuno dei fotoni ha energia troppo piccola per essere assorbito, ma la somma delle energie di due di essi è superiore alla "gap" proibita.

In un tipico esperimento a due fotoni si usano due sorgenti di luce diverse di cui almeno una con lunghezza d'onda variabile; di essa (generalmente la più debole) si misura l'attenuazione quando è presente la seconda intensa sorgente laser. La possibilità del processo di assorbimento a due fotoni fu discussa teoricamente già nel 1931 da M. Goppert Mayer, ma solo dopo oltre trent'anni, in seguito allo sviluppo dei laser fu rivelata sperimentalmente. A titolo di esempio riportiamo in fig. 12.18 uno dei primi esperimenti di assorbimento a due fotoni nel CdS.

La transizione al secondo ordine può essere schematizzata come la successione di due transizioni di dipolo, la prima dallo stato iniziale $|0\rangle$ ad uno intermedio $|\gamma\rangle$ e la seconda da questo allo stato finale $|f\rangle$, sempre con la perturbazione e.m. $H'_{\text{e.m.}}$. Il contributo del termine in A^2 della (12.77) produce anch'esso effetti nonlineari al primo ordine, ma nei processi da noi considerati può essere trascurato rispetto al termine del dipolo.

Al solito, l'energia si conserva nella transizione totale

$$E_f - E_0 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2, \tag{12.104}$$

ma non nei due processi virtuali. Il coefficiente d'assorbimento per i fotoni di energia $\hbar\omega_1$, in presenza di N_2 fotoni/cm^3 di energia $\hbar\omega_2$ diventa:

$$\eta(\omega_1) = \frac{8\pi^3\hbar e^2 N_2}{cm^4 n_1 n_2^2 \omega_1\omega_2}\int_{\text{Z.B.}}\frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3}D^2\delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2] \tag{12.105a}$$

ove

$$D^2 \simeq \left|\sum_\gamma (1+P_{12})\frac{\langle f|\hat{\varepsilon}_{01}\cdot\vec{p}|\gamma\rangle\langle\gamma|\hat{\varepsilon}_{02}\cdot\vec{p}|0\rangle}{E_\gamma(k) - E_v(k) - \hbar\omega_1}\right|^2, \tag{12.105b}$$

$\hat{\varepsilon}_{01}$ e $\hat{\varepsilon}_{02}$ sono le polarizzazioni dei due fasci, γ sono gli stati intermedi su cui si calcolano le transizioni virtuali e P_{12} indica la permutazione dei due fotoni.

Nella (12.105a) si osserva una delle caratteristiche peculiari delle transizioni a due fotoni, ossia la presenza di regole di selezione diverse da quella ad un fotone. In presenza della simmetria di inversione per esempio, se i due elementi di matrice della (12.105b) sono entrambi diversi da zero la transizione totale sarà fra stati della stessa parità. In un cristallo cubico a simmetria O_h, per esempio, lo stato iniziale ha simmetria Γ_1^+, la perturbazione ha simmetria Γ_4^- (Γ_{15} nelle notazioni del cap. 1), e perciò lo stato intermedio sarà necessariamente Γ_4^-. Da questo stato la seconda transizione potrà raggiungere tutti gli stati le cui rappresentazioni sono

$$\Gamma_4^- \otimes \Gamma_4^- = \Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+, \tag{12.106}$$

rispettivamente Γ_1, Γ_{12}, Γ'_{15}, Γ'_{25} nelle notazioni del cap. 1. Le transizioni a due fotoni conducono a un numero di stati molto maggiore di quelle ad un fotone e le regole di selezione, in questo caso, rendono possibile l'osservazione di stati

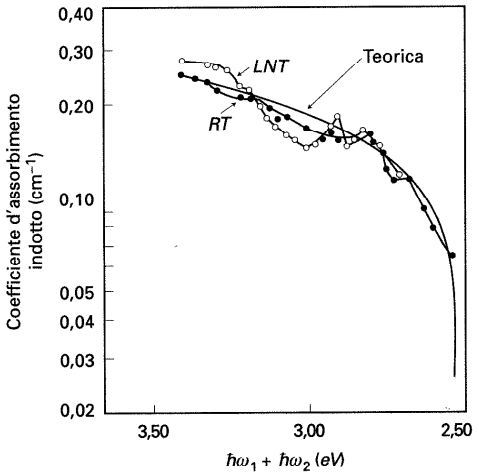


Figura 12.18
Spettro di assorbimento a due fotoni nelle transizioni dirette interbanda di CdS ($E_g \simeq 2.44$ eV). Si riporta il coefficiente indotto in funzione della somma delle due energie. La linea continua indica la densità congiunta degli stati e le oscillazioni riflettono deviazioni dall'andamento $\sqrt{\hbar(\omega_1+\omega_2)-E_g}$. (Da P.J. Regesburger e E. Panizza, Phys. Rev. Lett. **18**, 113 (1967)).

proibiti per la spettroscopia ad un fotone. L'assegnazione della simmetria dello stato finale può essere effettuata dalla dipendenza dell'assorbimento dalla mutua polarizzazione dei due fasci come risulta dall'analisi dei prodotti fra $\hat{\varepsilon}_{01}$ e $\hat{\varepsilon}_{02}$. Per esempio con fasci polarizzati linearmente nella stessa direzione si raggiunge il livello di simmetria Γ_1^+, mentre per polarizzazioni lineari, ma ortogonali, si osserva la transizione allo stato Γ_4^+.

Riportiamo nella fig. 12.19 un caso di assorbimento a due fotoni tra stati di impurezze: lo spettro d'assorbimento dello ione Ag^- in RbBr. La transizione $(5s)^2\,\Gamma_1^+ \to (5s6s)\,\Gamma_1^+$ è osservabile a due fotoni solo con fasci di uguale polarizzazione e scompare per polarizzazione ortogonale o per polarizzazione circolare dei due fasci. Per confronto si mostra anche lo spettro di assorbimento ad un fotone che rivela gli stati eccitati di simmetria Γ_4^- (5s5p).

Transizioni a due fotoni sono state osservate in molti semiconduttori, anche nello spettro di transizioni indirette. In questo caso basta aggiungere alla precedente analisi il termine di interazione tra elettroni e fononi, e usare la teoria delle perturbazioni al terzo ordine. In fig. 12.20 si riporta a scopo di esemplificazione un risultato di assorbimento a due fotoni nel GaS.

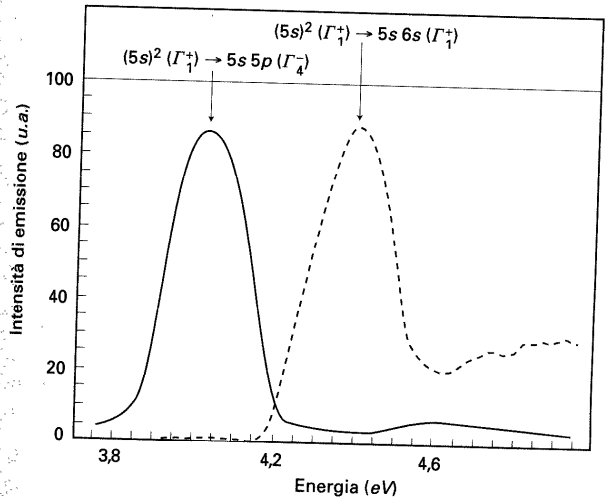


Figura 12.19
Transizioni a due fotoni (linea tratteggiata) (con polarizzazione lineare parallela) dello ione Ag^- in RbBr. In linea continua si mostra per confronto lo spettro di eccitazione ad un fotone. (Da F.J. Lohmeier, R. Francini e U.M. Grassano, Phys. Rev. **B38** 1468 (1988)).

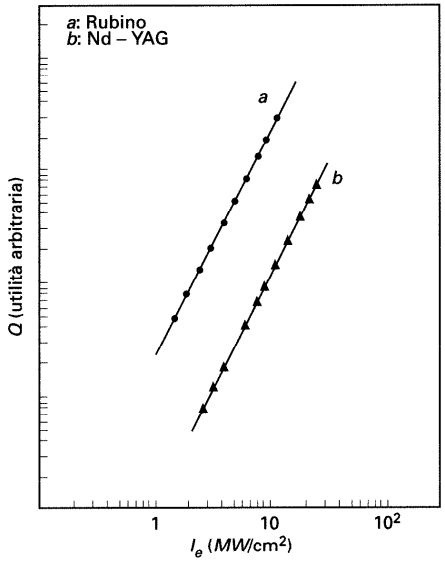


Figura 12.20
Esempio di transizioni dirette e indirette a due fotoni. Misura della carica fotoindotta (fotocorrente) in funzione dell'intensità di un laser a Neodimio-YAlG ($2\hbar\omega$ = 2.34 eV), e di un laser a rubino ($2\hbar\omega$ = 3.56 eV) nel GaS. La "gap" diretta è E_g^d = 2.9 eV e la "gap" indiretta è E_g^i = 2.376, mentre il fonone ottico è $\hbar\omega_T$ = 0.045. La dipendenza è quadratica in entrambi i casi perché il laser a neodimio produce transizioni indirette a due fotoni con assorbimento di un fonone e il laser a rubino transizioni dirette a due fotoni. Si osservi che l'intensità è molto minore nel caso della transizione indiretta. (Da I.M. Catalano, A. Cingolani e M. Lepore, Solid State Comm. **54**, 87 (1985)).

12.10 Eccitoni

Nelle transizioni ottiche fin qui considerate, abbiamo sempre supposto che l'assorbimento di un fotone (ed eventualmente di un fonone) causi la creazione di una buca libera nella banda di valenza e di un elettrone libero nella banda di conduzione. L'elettrone e la buca così creati si comportano in generale come particelle indipendenti nel cristallo. Tuttavia, a causa dell'interazione coulombiana, è possibile che elettrone e buca si leghino fra loro creando un sistema a due particelle neutro e mobile, di spin intero.

A causa dell'energia di legame, l'energia richiesta per formare questa coppia legata è minore della gap di energia proibita E_g. Una coppia legata di elettrone

e buca è chiamata eccitone: essa può trasportare energia nel cristallo, ma non contribuisce alla corrente elettrica essendo neutra. Gli eccitoni possono ricombinarsi cedendo energia al reticolo, ad esempio creando difetti reticolari (v. cap. 14), oppure emettendo fotoni.

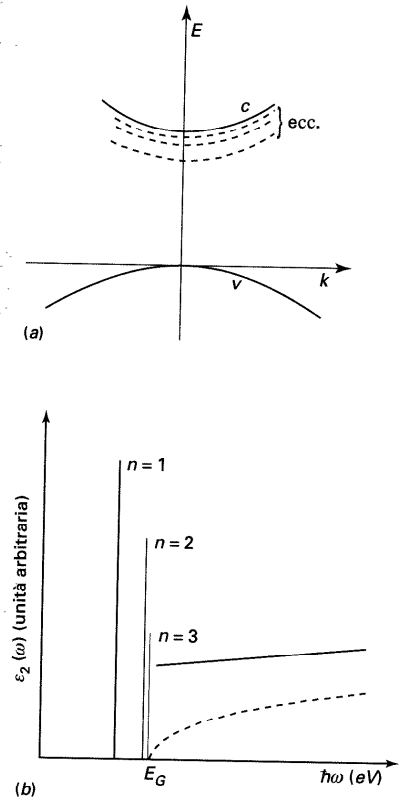


Figura 12.21
(*a*) Schema dei livelli eccitonici in una transizione diretta: *v* è la banda di valenza, *c* quella di conduzione, i livelli eccitonici sono tratteggiati. (*b*) Schema dell'assorbimento ottico, con indicazione dei picchi eccitonici e delle transizioni interbanda. La linea tratteggiata indica la forma delle transizioni interbanda quando venga trascurato l'effetto eccitonico.

Il calcolo dell'energia di legame degli eccitoni può essere effettuato in modo analogo a quello delle impurezze nei semiconduttori se le bande di valenza e di conduzione sono sferiche e non degeneri. Analogamente a quanto visto nel cap. 11, si ricava che i livelli idrogenoidi (riferiti alla cima della banda di valenza) hanno energie date da:

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2}\frac{1}{n^2}, \tag{12.107}$$

ove n è il numero quantico principale, ε la costante dielettrica, e μ la massa ridotta del complesso elettrone-buca

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\,. \tag{12.108}$$

Nei semiconduttori abbiamo visto che $\varepsilon \simeq 10$ e $\mu \simeq 0.5 m_e$, per cui l'energia di legame degli eccitoni sarà dell'ordine di qualche decina di meV. A causa della grande costante dielettrica l'eccitone è dunque debolmente legato e la distanza media elettrone-buca è dell'ordine di decine di distanze reticolari. Un eccitone con queste caratteristiche è chiamato eccitone di Wannier-Mott, e ne discuteremo in dettaglio la teoria nel paragrafo successivo. In fig. 12.21 è riportato uno schema di livelli eccitonici in un semiconduttore a gap diretta. In fig. 12.22 è riportata la serie eccitonica del GaAs in cui sono visibili alcuni termini della serie.

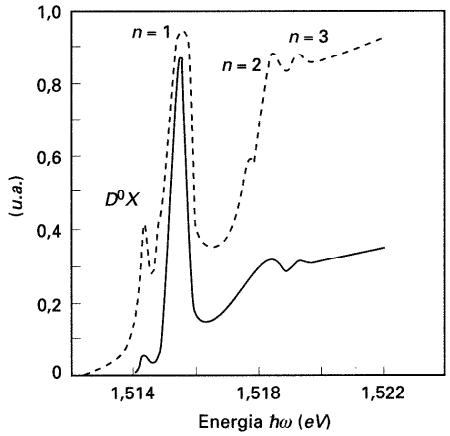
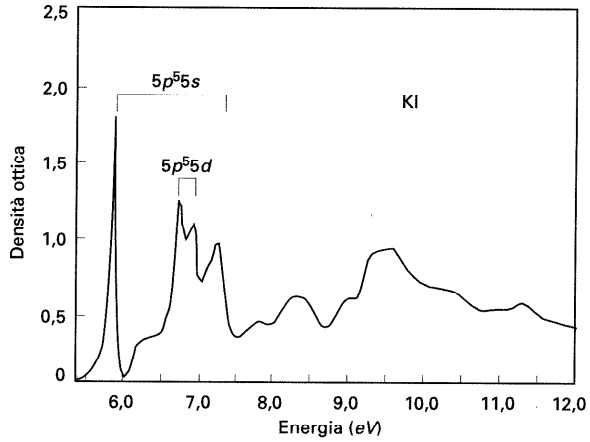
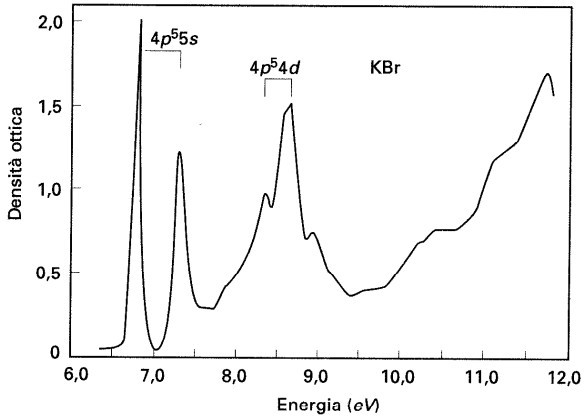


Figura 12.22
Eccitoni in due campioni diversi di GaAs a 4 K. Sono visibili i primi tre termini della serie. Il picco D^0X è probabilmente dovuto all'eccitone legato ad una impurezza profonda. (Da V.A. Kosubukin, R.P. Selsyan e S.A. Vaganov, Semicond. Technology, **8**, 1235 (1993)).



(a)



(b)

Figura 12.23
Strutture eccitoniche in KI e KBr Si riporta il valore della densità ottica di assorbimento $O.D. = \log_{10}\frac{I_0}{I}$ poiché lo spessore del film cristallino è di difficile misura. (Da K.J. Teegarden e G. Baldini, Phys. Rev. **155**, 896 (1967)).

Negli isolanti la costante dielettrica è poco maggiore di 1 e quindi il legame coulombiano fra elettrone e buca è molto più forte. La distanza fra elettrone e buca è dell'ordine del parametro reticolare e per questo l'eccitazione è molto localizzata. Negli alogenuri alcalini, ad esempio, l'eccitazione è localizzata sugli alogeni e sugli alcali vicini: lo stato eccitato è descritto per il KCl quale

$$3p^5(Cl^-)4s^1(K^+).$$

L'energia di legame per questi eccitoni, chiamati eccitoni di Frenkel-Peierls, è dell'ordine dell'elettrone volt. Lo stato eccitato è caratterizzato da $j = 1/2$ o $j = 3/2$, e questi stati sono separati a causa dell'interazione spin-orbita. Negli alogenuri alcalini questo "splitting" è dell'ordine di 0.5 eV. In fig. 12.23 sono riportati gli spettri d'assorbimento del bromuro e dello ioduro di potassio ove sono visibili le separazioni spin-orbita e i primi due termini della serie.

12.11 Teoria eccitonica nell'approssimazione della massa efficace

Consideriamo lo stato fondamentale totalsimmetrico in cui tutti gli elettroni occupano tutti gli stati della banda di valenza:

$$\psi_0 = \text{det.Slater}\ [\psi_{v,k_1}(r_1)\psi_{v,k_2}(r_2)\ldots\psi_{v,k}(r)\ldots\psi_{v,k_N}(r_N)] \tag{12.109}$$

e lo stato eccitato in cui un elettrone è stato eccitato in uno stato della banda di conduzione:

$$\psi_f = \text{det.Slater}\ [\psi_{v,k_1}(r_1)\psi_{v,k_2}(r_2)\ldots\psi_{c,k'}(r)\ldots\psi_{v,k_N}(r_N)]. \tag{12.110}$$

Per avere l'energia dello stato finale, quando si tenga conto dell'interazione coulombiana fra le particelle e del termine relativistico d'interazione spin-orbita, si deve risolvere l'equazione

$$H_e\psi_f(r_1r_2\cdots r_N) = E\psi_f(r_1r_2\cdots r_N), \tag{12.111}$$

ove

$$H_e = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \sum_R \frac{-Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + H_{\text{s.o.}}\right). \tag{12.112}$$

Si può trasformare quest'equazione a N particelle in una equazione a 2 particelle perché gli $N-1$ elettroni della banda di valenza, come abbiamo visto al cap. 8, sono descritti dalla funzione d'onda ψ_h di una buca (con energia, momento e spin opposti a quelli dell'elettrone mancante). La funzione d'onda dello stato finale sarà sviluppabile in serie mediante prodotti $\psi_e\psi_h$:

$$\psi_f(r_1r_2) = \sum_k A(\vec{k})[\psi_e(\vec{r}_1, ck)\psi_h(\vec{r}_2, vk)]. \tag{12.113}$$

L'Hamiltoniana effettiva per le due particelle, riferita all'energia totale dello stato fondamentale è

$$H_{\text{eff}}(r_1r_2) = H_{HF}(r_1) - H_{HF}(r_2) - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + eV_{\text{scambio}} \tag{12.114}$$

ove H_{HF} è l'Hamiltoniana ad una particella che dà l'energia delle bande per le particelle non interagenti, $-e^2/\varepsilon|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ è un'attrazione coulombiana fra elettrone e buca, che equivale al termine coulombiano diretto tra elettrone e buca, eV_{scambio} è il termine corrispondente allo scambio tra elettrone e buca, che compare a causa della forma del determinante di Slater (12.110), che assicura l'antisimmetria della funzione d'onda per scambio di due particelle.

Sostituendo la (12.113) nell'eq. di Schrödinger a due particelle con l'hamiltoniana (12.114), moltiplicando a sinistra per una delle funzioni a due particelle, integrando su tutto lo spazio si ottiene un'equazione integrale per i coefficienti dello sviluppo $A(k)$:

$$[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]A(\vec{k}) + \sum_{k'} A(\vec{k}')U(k,k') = EA(\vec{k}) \tag{12.115}$$

ove

$$\begin{aligned} U(k,k') = &-\int \psi_c^*(k,r_1)\psi_v^*(k',r_2)\frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_c(k',r_1)\psi_v(k,r_2)dr_1dr_2 + \\ &+ 2\delta_s\int \psi_c^*(k,r_1)\psi_v^*(k',r_2)\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_v(k,r_1)\psi_c(k',r_2)dr_1dr_2, \end{aligned} \tag{12.116}$$

dove δ_s indica che nel termine di scambio solo la parte di singoletto $S = 0$ della funzione d'onda contribuisce a causa dell'ortogonalità delle funzioni di spin.

L'eq. (12.115) è l'equazione di Schrödinger per la funzione inviluppo $A(\vec{k})$ delle due particelle. Il primo termine a sinistra dà la differenza di energia tra banda di conduzione e di valenza e non contiene l'interazione aggiuntiva fra gli elettroni che deriva dal termine non separabile dell'eq. (12.112). Il secondo termine contiene i due contributi, esplicitati nella (12.116), il primo è l'interazione coulombiana fra elettrone e buca, il secondo è l'interazione di scambio.

La funzione dielettrica ε della (12.116) dovrebbe dipendere dalla posizione, ma in genere è giustificato prendere un valore costante $\varepsilon(\vec{q} = 0)$ adatto alle grandi distanze (per autofunzioni di elettrone e buca nella stessa cella elementare lo schermo è diverso da ε e si devono fare altre approssimazioni; il valore è molto prossimo a 1).

In generale l'interazione di scambio è un ordine di grandezza più piccola di quella coulombiana. Trascurandola in prima approssimazione, si ha

$$\begin{aligned} [E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})]A(k) - \sum_{k'} A(\vec{k}')\int dr_1dr_2\psi_c^*(\vec{k},\vec{r}_1)\psi_v^*(\vec{k}',\vec{r}_2)\cdot \\ \cdot\frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\psi_c(\vec{k}',\vec{r}_1)\psi_v(\vec{k},\vec{r}_2) = EA(\vec{k}). \end{aligned} \tag{12.117}$$

BICOCCA - MILANO - BIBLIOTECA DI FISICA

Sviluppando al secondo ordine le bande di energia vicino ai loro estremi, e approssimando le onde di Bloch con onde piane, si ottiene

$$\left[E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}\right] A(\vec{k}) - \sum_{k'} A(\vec{k}') \frac{4\pi e^2}{\varepsilon|\vec{k} - \vec{k}'|^2} = EA(\vec{k}). \tag{12.118}$$

Eseguendo la trasformata di Fourier di questa equazione, ossia moltiplicando per $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$, riducendosi al centro di massa e integrando su $\vec{k}$, si trova per il moto relativo di elettrone e buca

$$\left[E_g - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu}\right] A(\vec{r}) - \frac{e^2}{\varepsilon r} A(\vec{r}) = EA(\vec{r}), \tag{12.119}$$

ove $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ e $A(\vec{r})$ è la trasformata di Fourier

$$A(\vec{r}) = \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} A(\vec{k}). \tag{12.120}$$

La (12.119) è l'equazione della massa efficace che ha soluzioni discrete per le energie di eccitazione inferiore ad E_g date da

$$E = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} \frac{1}{n^2}. \tag{12.121}$$

All'energia (12.121) del complesso eccitonico si deve naturalmente aggiungere quella dovuta al moto libero del centro di massa, $\frac{\hbar^2 Q^2}{2(m_e + m_h)}$, e un termine aggiuntivo dovuto allo scambio, che ha due diversi valori per eccitoni trasversali e longitudinali, caratterizzati rispettivamente dalla direzione del momento di dipolo dell'eccitone perpendicolare o parallelo rispetto al vettore $\vec{Q}$.

Nell'approssimazione della massa efficace si può semplificare l'espressione delle funzioni d'onda dello stato eccitato osservando che, poiché $A(\vec{r})$ è una funzione lentamente variabile (con raggio di Bohr di diversi parametri reticolari) la sua trasformata di Fourier $A(\vec{k} - \vec{k}_0)$ ha il massimo a $\vec{k}_0$ se gli estremi delle bande di valenza e conduzione sono entrambi a k_0. La funzione d'onda (12.113) diventa:

$$\begin{aligned}\psi_f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \sum_k A(\vec{k} - \vec{k}_0) e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \psi_e(c\vec{k}_0, \vec{r}_1)\psi_h(v\vec{k}_0, \vec{r}_2) = \\ &= A(r)\psi_e(c\vec{k}_0, \vec{r}_1)\psi_h(v\vec{k}_0, \vec{r}_2).\end{aligned} \tag{12.122}$$

Le parti periodiche delle funzioni di Bloch sono approssimate con i loro valori agli estremi. La (12.122) descrive quindi l'eccitone mediante una funzione inviluppo idrogenoide moltiplicata per le funzioni di Bloch calcolate agli estremi delle bande.

Tabella 12.1
Stime delle energie di legame E_b dell'eccitone $n = 1$ in alcuni solidi. Nella prima colonna si riporta la massa efficace ridotta di elettrone e buca, nella seconda e terza colonna la costante dielettrica statica e ad alta frequenza. Per alcuni cristalli polari si riporta il valore del fonone ottico longitudinale nella quarta colonna. Nella quinta colonna è il valore calcolato dell'energia di legame, tenendo conto, ove necessario, della correzione dovuta all'effetto dell'interazione fononica (polarone). In parentesi viene riportato il valore sperimentale. Si riporta il valore del "gap" nella sesta colonna. (Da G. Iadonisi e F. Bassani, Il Nuovo Cimento **2D**, 1541 (1983)).

Cristallo	$\mu_{\text{eff.}}$	ε_0	ε_∞	$\hbar\omega_0$ (meV)	E_b (meV)	E_g (eV)
Kr	0.4	1.88	1.88		(1350)	11.6
LiF	0.72	9.01	1.9	82	1360 (1800)	12.4
KCl	1.25	4.84	2.19	26	(400)	8.9
KBr	0.93	4.90	2.34	21	(400)	7.3
Si	0.17	11.4	11.4	59	(15)	1.2
Ge	0.08	15.8	15.8	34	(4)	0.72
GaAs	0.044	13	11	37	3.5 (4)	1.42
InP	0.052	13	10	43	4.6 (4)	1.34
GaP	0.1	11	9	50	12 (8)	2.26
ZnS	0.16	9	5.1	43	42 (36)	3.7
CdS	0.18	8.6	5.2	37	(29)	2.58
CuCl	0.39	7.4	3.7	27	232 (190)	3.39
Cu_2O	0.36	7.1	6.2	75	104 (138)	2.24

A titolo di esempio riportiamo nella tabella 12.1 i valori delle masse ridotte, della costante dielettrica, di E_g e dell'energia di legame dell'eccitone ($n = 1$), quale calcolata dalla (12.121) e quale osservata sperimentalmente, per vari semiconduttori ed isolanti.

12.11.1 Regole di selezione per gli eccitoni

Ricordiamo le regole di selezione che abbiamo finora incontrato. La più importante è che l'elemento di matrice della transizione (12.86) è diverso da zero solo se le transizioni sono "verticali". Inoltre, poiché la perturbazione e.m. non dipende dallo spin, nella transizione ottica si deve conservare lo spin. Non sono quindi permesse transizioni fra stati di singoletto e stati di tripletto. In pratica l'interazione spin-orbita mescola stati di singoletto e di tripletto (gli stati di valenza a $k = 0$ di cristalli cubici sono per esempio definiti da $J = 3/2$ e $J = 1/2$) per cui è necessario considerare esplicitamente il prodotto delle rappresentazioni irriducibili di elettrone e buca per decidere quali sono le eccitazioni permesse. Questo si ottiene, usando per gli stati iniziali e finali le espressioni (12.113) e scrivendo l'elemento di matrice della transizione

$$\begin{aligned}\langle f|p_x|0\rangle &= \sum_k A(k)\langle\psi_e(ck, r_1)\psi_h(vk, r_2)|p_x|\psi_e(vk, r_1)\psi_h(vk, r_2)\rangle = \\ &= \sum_k A(k)\langle\psi_e(ck, r_1)|p_x|\psi_e(vk, r_1)\rangle.\end{aligned} \tag{12.123}$$

Nell'approssimazione della massa efficace si considera $A(k) \neq 0$ in una piccola regione attorno agli estremi delle bande, ed in questa regione l'elemento di matrice della (12.123) può essere considerato costante. Si avrà allora, all'ordine di sviluppo più basso:

$$\langle f|p_x|0\rangle \simeq A(0)\langle\psi_c(ck_0, r_1)|p_x|\psi_v(vk_0, r_1)\rangle \tag{12.124}$$

ossia sono permessi solo eccitoni la cui funzione inviluppo è diversa da zero all'origine. Questo significa che vengono eccitati otticamente solo eccitoni di tipo s. Ulteriori regole di selezione dipendono dalle simmetrie degli stati iniziali e finali della transizione che possono annullare l'elemento di matrice che compare nella (12.124).

Ricordando i risultati della teoria dei gruppi possiamo dire che l'elemento di matrice del tipo

$$\langle f^\gamma|H^\alpha_{\text{int}}|o^\beta\rangle \tag{12.125}$$

ove α, β, e γ sono le rappresentazioni irriducibili cui appartengono l'interazione e gli stati iniziali e finali, è diverso da zero quando il prodotto delle rappresentazioni irriducibili $\alpha\beta$ contiene la rappresentazione γ.

Nel caso degli eccitoni in cristalli cubici la rappresentazione dello stato iniziale è sempre quella totalsimmetrica Γ_1. La simmetria della perturbazione elettromagnetica è Γ_4. Infatti in un cristallo cubico le funzioni x, y e z si trasformano come la rappresentazione irriducibile Γ_4. Il fatto che le componenti del dipolo appartengano alla stessa rappresentazione irriducibile ci dice che in un cristallo cubico le stesse transizioni sono permesse per qualsiasi polarizzazione della luce. Non è quindi possibile alcun dicroismo. Poiché

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_4$$

saranno permessi soltanto eccitoni la cui funzione d'onda appartiene alla rappresentazione irriducibile Γ_4, denotata più comunemente Γ_{15}.

Calcoliamo, a titolo di esempio, le simmetrie degli eccitoni del CuCl, composto che cristallizza nella struttura della zincoblenda (gruppo T_d). La tavola dei caratteri del gruppo T_d è riportata nella tab. 4.3. Nel CuCl, il massimo della banda di valenza ha simmetria Γ_4, il minimo di quella di conduzione Γ_1, entrambi in corrispondenza a $k = 0$. Se si introduce l'interazione spin-orbita essi si trasformano rispettivamente in $(\Gamma_7 + \Gamma_8)$ e in Γ_6, come si può verificare ricordando che l'interazione spin-orbita $D^{1/2}$ ha la rappresentazione Γ_6 e che

$$\Gamma_6 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_7 + \Gamma_8, \quad \text{e} \quad \Gamma_6 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_6 .$$

Lo schema della struttura a bande del CuCl è riportato per comodità in fig. 12.24. Abbiamo quindi due possibili serie di eccitoni: quelle che lasciano la buca nella banda Γ_7 o nella banda "split-off" Γ_8. Per vedere se siano permessi, si deve verificare se lo stato finale contiene Γ_4. Per la prima serie, lo stato finale è dato dal pro-

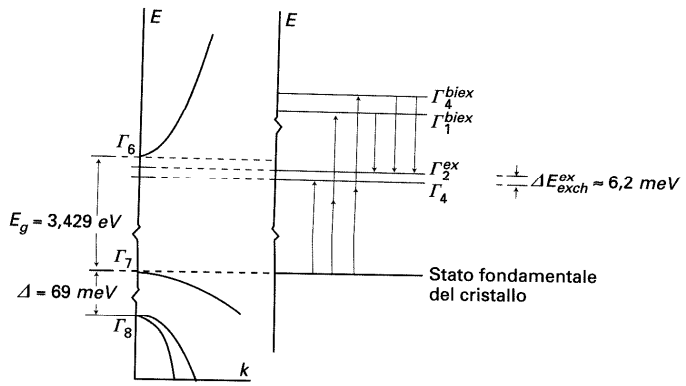


Figura 12.24
Schema della struttura a bande del CuCl, con indicazione degli stati eccitonici e bieccitonici. Sono indicate le transizioni permesse a uno e a due fotoni.

dotto delle tre rappresentazioni: della funzione inviluppo (Γ_1), della banda di valenza (Γ_7) e della banda di conduzione Γ_6. Essendo

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_7 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_2 + \Gamma_4,$$

ogni eccitone è separato nei due due stati Γ_2 e Γ_4: l'eccitone Γ_4 è permesso. Per la seconda serie si ha

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_8 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 .$$

Quindi anche la seconda serie è permessa, dato che l'eccitone ha uno stato di simmetria Γ_4.

In modo analogo, conoscendo le bande elettroniche dei cristalli, si possono calcolare le transizioni permesse e le regole di selezione per tutti gli eccitoni che da esse si ottengono.

12.12 Polaritoni

Fino ad ora abbiamo considerato separatamente la radiazione e gli eccitoni, cioè fotoni e eccitoni. In realtà le due particelle sono sempre accoppiate nei cristalli e generano una particella mista, il "polaritone eccitonico", per la stessa ragione che abbiamo esaminato nel caso dei fononi ottici. Per rendersi conto di questo basta considerare esplicitamente il contributo eccitonico alla funzione dielettrica

$$\tilde{\varepsilon}(\omega, k) = \varepsilon_\infty + \sum_n \frac{f_n \dfrac{4\pi e^2}{m}}{[\omega_n^2(k) - \omega^2] - i\gamma\omega}, \tag{12.126}$$

dove

$$\omega_n(k) \simeq \frac{1}{\hbar}\left[E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)}\right], \tag{12.127}$$

è l'energia degli eccitoni trasversali, e la dispersione spaziale (dipendenza da $\vec{k}$) è dovuta al moto libero del centro di massa; f_n è la forza di oscillatore, calcolabile dal momento di dipolo tra stato fondamentale e stato eccitonico, come dimostrato nell'eq. (12.84).

In aggiunta alla (12.127), esiste un'eccitazione longitudinale, che non interagisce con il campo e.m. ed ha la stessa legge di dispersione della (12.127), ma con $E_{nT}(0) = E_n(0) + \Delta_{LT}$. Il valore Δ_{LT} si ottiene dal termine di scambio della (12.116) sviluppando $\left|\frac{1}{r_{12}}\right|$ e sommando opportunamente i contributi di dipolo elettrico sul reticolo quando le funzioni di Bloch siano sviluppate col metodo del legame stretto. Il valore Δ_{LT} è molto minore dell'energia di legame, dipende dalla

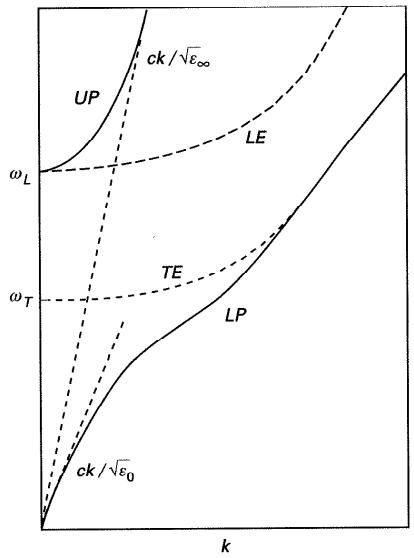


Figura 12.25
Modi polaritonici di un eccitone in un mezzo (UP polaritone superiore, LP polaritone inferiore, EL eccitone longitudinale, ET eccitone trasversale). La dispersione spaziale degli eccitoni liberi EL e ET è quella riportata nell'eq. (12.127). Si noti che per $\omega > \omega_L$ si hanno nel solido due modi di propagazione trasversali.

sostanza ed è proporzionale alla forza d'oscillatore f. Quando la funzione dielettrica (12.126) è inserita nelle equazioni di Maxwell si trovano i modi di radiazione e di polarizzazione del mezzo risolvendo l'equazione degli autovalori

$$\tilde{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\,\tilde{\varepsilon}(\omega, k). \tag{12.128}$$

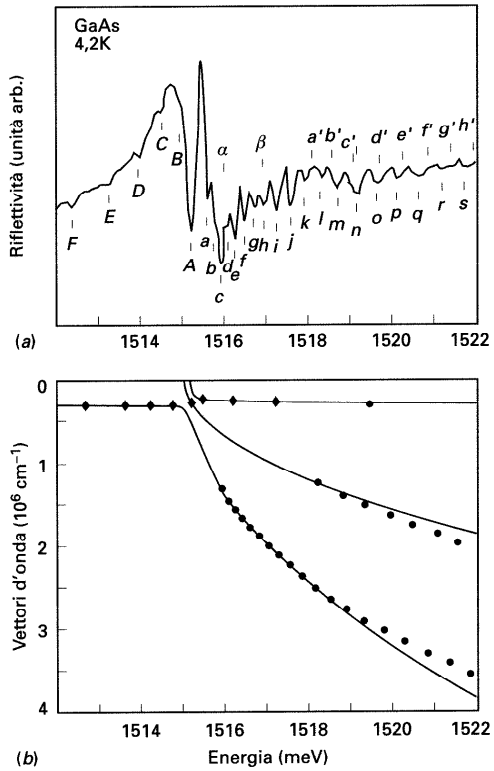


Figura 12.26
Riflettività di uno strato sottile di GaAs (6000 Å), confinato da superreticoli (*a*); dai minimi, dovuti all'interferenza delle onde incidenti con le onde riflesse nello strato, è possibile ricostruire la struttura polaritonica (*b*). (Da Y. Chen, F. Bassani, J. Massies, C. Deparis, G. Neu, Europhysics Letters **14**, 483 (1991)).

Questi sono i modi trasversali. Per i modi longitudinali eccitonici (polarizzazione soltanto) si risolve l'equazione

$$\varepsilon(\omega, k) = 0. \tag{12.129}$$

Un'esemplificazione dei tre modi corrispondenti ad ogni eccitone in un mezzo è riportata nella fig. 12.25, ottenuta risolvendo la (12.128) in corrispondenza ad uno stato eccitonico, ed evidenziando l'eccitone longitudinale con l'eq. (12.129). Si può osservare che fotone ed eccitone trasversale sono sempre accoppiati vicino alla frequenza corrispondente all'eccitazione, sì da costituire due modi polaritonici, uno superiore e uno inferiore, in modo del tutto simile a quello descritto per i fononi ottici, ma in questo caso con dispersione spaziale (dipendenza da $\vec{k}$) rilevante. Entrambi i modi si propagano nel cristallo per frequenza $\omega > \omega_L$. Il modo longitudinale è soltanto eccitonico ed è degenere con il polaritone superiore a $\vec{k} = 0$, come mostrato nella fig. 12.25. Una conferma sperimentale della natura polaritonica dell'eccitazione è mostrata nella fig. 12.26 dove la riflettività di uno strato sottile di GaAs mostra una struttura di minimi di interferenza compatibili con le curve di dispersione polaritoniche.

Il concetto di polaritone modifica il modo di concepire l'assorbimento di luce nei cristalli puri. Quando un fotone entra in un cristallo si trasforma in polaritone, e non sarebbe mai assorbito se non ci fossero interazioni con le vibrazioni che lo fanno passare da uno stato $\vec{k}$ ad un altro stato $\vec{k}'$, con progressiva perdita di energia che si trasforma in energia termica (effetto rappresentato fenomenologicamente dal fattore dissipativo γ nella (12.126)). La ragione per cui si osserva un picco di assorbimento in corrispondenza alla frequenza critica $\hbar\omega(k) = E_n(k)$ sta nel fatto che la velocità di gruppo diminuisce di ordini di grandezza in corrispondenza a quel valore di k, e quindi i processi di decadimento sono più efficaci.

12.13 Fluorescenza

Quando gli stati elettronici eccitati di un cristallo sono occupati a causa di un qualsiasi tipo di trasferimento di energia (eccitazione ottica, eccitazione termica, urto di particelle cariche), essi decadono allo stato fondamentale in due modi possibili.

Un modo è dovuto alla creazione di fononi che in processi successivi diminuiscono l'energia dello stato eccitato fino allo stabilirsi dell'equilibrio termodinamico. Si ha in tal caso decadimento non-radiativo.

Un secondo modo è l'emissione di un fotone (o meglio di un polaritone del cristallo), quando lo stato eccitato sia separato dallo stato fondamentale da un intervallo di energia grande rispetto all'energia dei fononi e non ci siano impurezze e irregolarità a produrre stati intermedi utili per transizioni fononiche.

Poiché il primo processo è molto più rapido del secondo (tempo di rilassamento termico $\simeq 10^{-12}$s e tempo di vita degli stati eccitati $\simeq 10^{-9}$s) si può rappresentare

la fluorescenza prodotta dalla ricombinazione di elettroni e buche come esemplificato nella fig. 12.27. La popolazione dei livelli degli stati eccitati varia come $e^{-\frac{E-E_g}{kT}}$, e la densità congiunta di stati varia come $\sqrt{E-E_g}$, dove E è la differenza di energia tra elettroni e buche, uguale ad $\hbar\omega$ della luce emessa per ricombinazione. Si ottiene allora che l'intensità emessa I è data dalla seguente

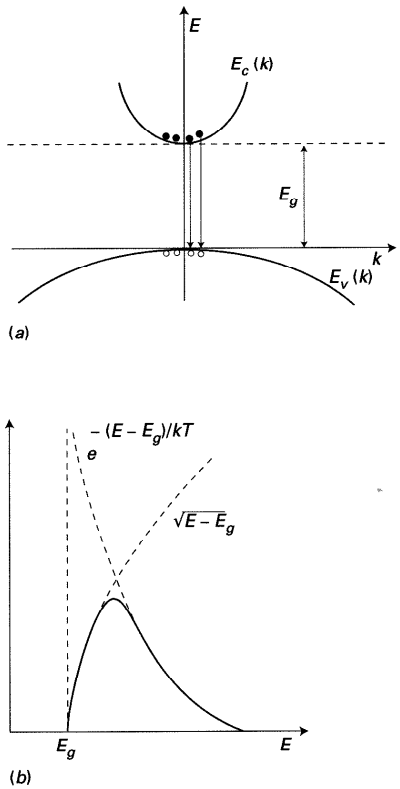


Figura 12.27
(*a*) Schema per la luminescenza di ricombinazione elettroni-buche; (*b*) Forma di riga dell'emissione secondo l'eq. (12.130).

dipendenza da frequenza e temperatura

$$I \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g}\,\exp[-(\hbar\omega - E_g)/kT]. \tag{12.130}$$

Tale andamento è mostrato nella fig. 12.27. Alle bassissime temperature gli elettroni e le buche non sono liberi nelle rispettive bande, ma si associano negli stati eccitonici (stati polaritonici in realtà come abbiamo visto nella sezione precedente). In questo caso sono i polaritoni che si propagano nel cristallo e possono uscirne producendo fluorescenza. È ancora alla frequenza $\hbar\omega(k) = E_n(k)$, dove $E(n)$ è l'energia dell'eccitone trasversale, che il picco di fluorescenza appare, perché in quel punto la densità di stati è maggiore, e lì si addensano i polaritoni.

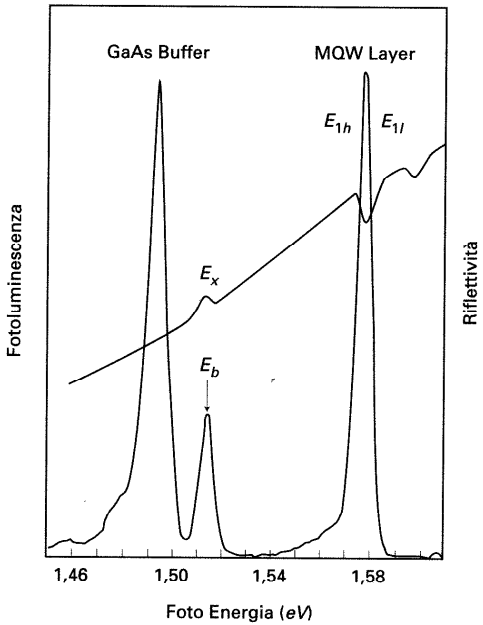


Figura 12.28
Fluorescenza eccitonica da un pozzo quantico (Q.W.) GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ e dal substrato GaAs a 12 K. E_b indica la posizione dell'eccitone nel substrato, E_{1h} ed E_{1l} gli eccitoni di buca pesante e di buca leggera nel Q.W. Per confronto è riportata anche la riflettività. Il picco di buca leggera compare soltanto ad alte temperature in fluorescenza, mentre è visibile in riflettività. (Da Y. Chen, R. Cingolani, L.C. Andreani, F. Bassani e J. Massies, Il Nuovo Cimento **D10**, 847 (1988)).

Nel caso in cui la simmetria di traslazione sia rotta, gli eccitoni siano localizzati per esempio a impurezze, o a interfacce, i fotoni e gli eccitoni sono stati separati, anziché in uno stato misto polaritonico, e le eccitazioni decadono in fotoni, come nel caso atomico. Mostriamo a titolo di esempio la fluorescenza complessiva di un pozzo quantico di GaAs in $Ga_{1-x}Al_xAs$ e di eccitoni liberi e legati del substrato GaAs in fig. 12.28 (il picco a energia più bassa è di un eccitone legato).

12.14 Transizioni a più fotoni a stati eccitonici e polaritonici

L'analisi precedentemente eseguita per le transizioni interbanda a due o più fotoni (v. 12.9) può essere estesa agli stati eccitonici precedentemente descritti e ai complessi bieccitonici (due eccitoni legati tra loro come due atomi di idrogeno nella molecola).

Anziché ripetere la trattazione precedente, con la sostituzione degli stati eccitonici al posto di quelli degli elettroni indipendenti, vogliamo menzionare brevemente alcuni risultati di grande rilievo che da tale trattazione derivano.

Anzitutto la comparsa di un picco di assorbimento ottico in corrispondenza alla condizione

$$\hbar(\omega_1 + \omega_2) \simeq E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2}\frac{1}{n^2}, \tag{12.131}$$

dove l'energia dell'eccitone è presa dalla (12.121), ω_1 e ω_2 sono le frequenze angolari dei due fotoni, e si è trascurato l'impulso dei fotoni e quindi la dispersione spaziale degli eccitoni.

Si può subito osservare che le regole di selezione sugli elementi di matrice precedentemente descritte si possono estendere agli assorbimenti a due o più fotoni. Esse conducono immediatamente ai seguenti risultati. Se il cristallo non possiede simmetria di inversione l'eccitazione degli stati ns (funzione inviluppo s) è possibile sia a uno che a due fotoni, ma a due fotoni sono possibili anche transizioni ad altri stati eccitonici altrimenti proibiti (per esempio l'eccitone longitudinale). Se il cristallo possiede la simmetria di inversione, tutti gli stati ns, i soli permessi nell'assorbimento a un fotone, sono proibiti per transizioni a due fotoni come conseguenza della parità. Lo stato finale in tal caso deve essere pari perché tale è il prodotto dell'operatore di dipolo dei due fotoni. Nel caso cubico del gruppo O_h si ha per esempio

$$\Gamma_{15} \otimes \Gamma_{15} = \Gamma'_{25} + \Gamma'_{15} + \Gamma_{12} + \Gamma_1\,. \tag{12.132}$$

Il primo stato che viene eccitato con due fotoni è lo stato $2p$ (con funzione inviluppo dispari), perché in tal caso lo stato finale è pari per inversione, e contiene proprio gli stati (12.132).

A titolo di esempio riportiamo nella fig. 12.29 il confronto tra le transizioni eccitoniche a due fotoni nel CuCl (senza simmetria di inversione) e quelle a un fotone.

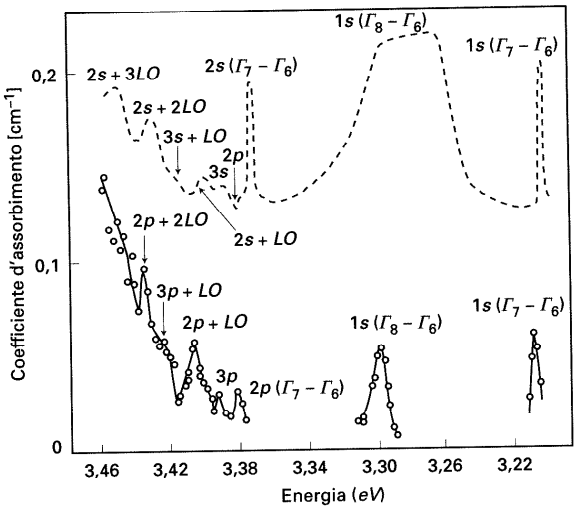


Figura 12.29
Transizioni a due fotoni in CuCl. Per confronto vengono riportate anche le transizioni a un fotone (curva tratteggiata). (Da A. Bivas, C. Marange, J.B. Grun e C. Schwab, Optics Commun. **6** 142 (1972)).

Riportiamo anche nella fig. 12.30 i picchi di assorbimento a due fotoni nel Cu_2O (con simmetria di inversione). Si osservi che in tal caso gli eccitoni ns sono proibiti per eccitazione a un fotone perché il massimo della banda di valenza e il minimo della banda di conduzione derivano dagli stati d del rame e hanno la stessa parità, e gli eccitoni ns sono quindi pari per inversione. Essi sono invece permessi per transizioni a due fotoni. La fig. 12.30 mostra il confronto tra le eccitazioni a un fotone e a due fotoni, a chiara illustrazione dei concetti esposti.

Un ulteriore importante effetto è la possibilità di verificare la dispersione spaziale delle energie degli stati eccitonici dovuta al moto di traslazione del centro di massa, e di verificare contestualmente la natura polaritonica degli stati eccitati. Questo perché, oltre alla conservazione dell'energia deve valere la conservazione dell'impulso, e quindi la relazione (12.131) deve essere così integrata:

$$\begin{cases} \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = E_g - E_b(\vec{k}) \\ \vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{k}, \end{cases} \tag{12.133}$$

dove E_b indica l'energia di legame dell'eccitone considerato, e $\vec{k}$ il vettore d'onda per il moto di traslazione del suo centro di massa, mentre $\vec{q}_1$ e $\vec{q}_2$ sono i vettori

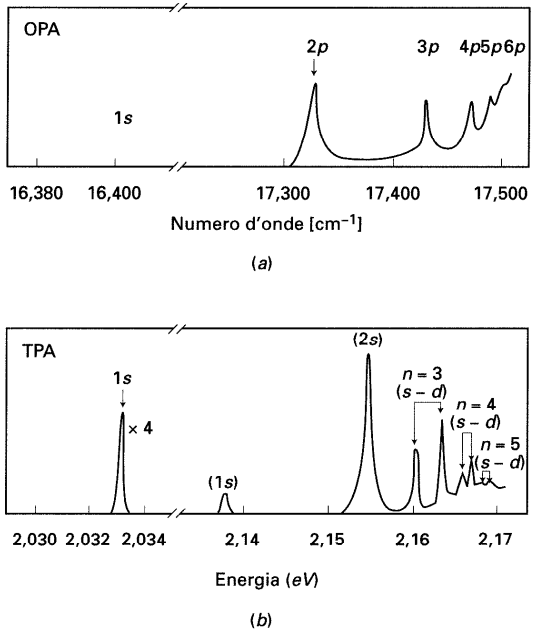


Figura 12.30
Transizioni a due fotoni (TPA) agli stati eccitonici di Cu_2O. Per confronto sono riportati i picchi ottenuti da misure ad un fotone (OPA). Si osservi che il picco $n = 1$ compare soltanto per assorbimento a due fotoni. (Da D. Fröhlich, R. Kenklies, C. Vihlein e C. Schwab, Phys. Rev. Lett. **43**, 1260 (1979)).

d'onda dei due fotoni. Variando l'angolo tra i due fasci di luce che producono la transizione, la seconda delle equazioni (12.133) consente di ottenere la risonanza in corrispondenza a diversi valori di $\vec{k}$, e di verificare quindi che le energie degli stati corrispondono proprio a quelle dei polaritoni descritte nel paragrafo 12.12 ($\hbar\omega$, con ω dato dalla (12.128)). La verifica sperimentale di tutto ciò è riportata nella fig. 12.31, dove si mostrano i picchi di risonanza a due fotoni in CuCl, e la dipendenza dall'angolo, rilevando la distinzione tra il polaritone superiore e l'eccitone longitudinale al variare di $\vec{k}$. Lo schema polaritonico che ne risulta è pure mostrato nelle fig. 12.31.

Nel caso di eccitoni in cristalli con simmetria di inversione, abbiamo visto che gli stati ns non sono eccitabili con due fotoni. In tale caso è possibile tuttavia ottenerli con la risonanza a tre fotoni e, verificando le relazioni analoghe alla (12.133), dimostrare la loro natura polaritonica. Nella transizione a due fotoni si

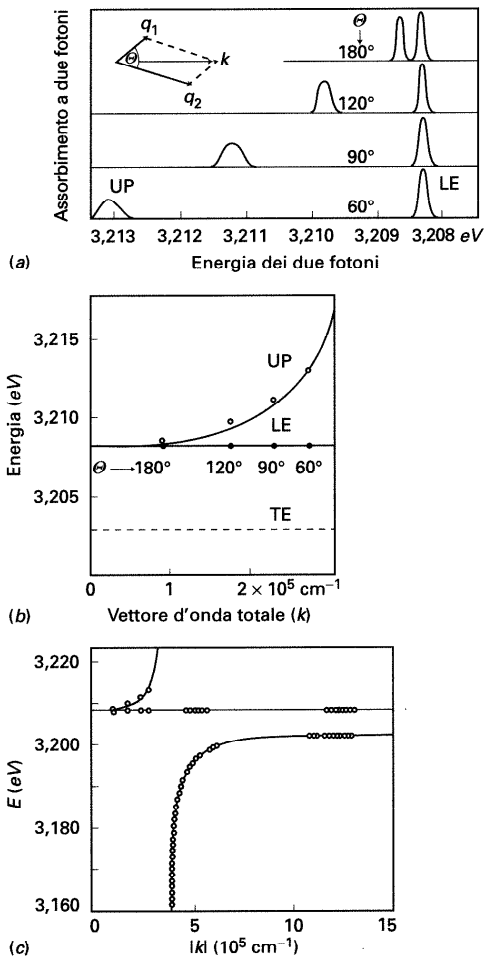


Figura 12.31
(*a*) Dipendenza dell'assorbimento dall'angolo tra i due fotoni. (*b*) Ricostruzione del modo UP e LE. (*c*) Dispersione spaziale di tutti gli stati di eccitazione dei polaritoni in CuCl. (Da D. Fröhlich, E. Mohler e P. Wieser, Phys. Rev. Lett. **26**, 554 (1971) e B. Hönerlage, A. Bivas e V. Duy Pach, Phys. Rev. Lett. **41**, 49 (1978)).

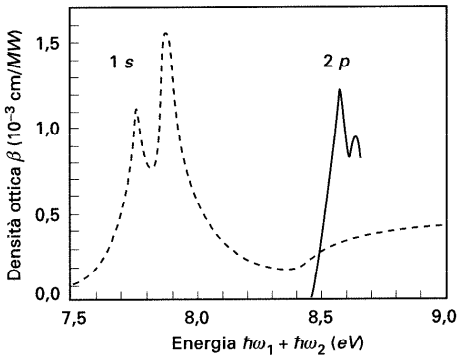


Figura 12.32
Spettro d'assorbimento a due fotoni in KCl misurato a 10 K e paragonato allo spettro ad un fotone (linea tratteggiata). Gli eccitoni s sono permessi ad un fotone mentre quelli p compaiono nello spettro a due fotoni. La notevole energia necessaria alla transizione $\simeq E_g$ era ottenuta dalla somma di un fotone di un laser Nd-YAG (1.17 eV) e di un fotone di energia variabile (6÷8 eV) prodotto dalla radiazione di sincrotrone nell'anello di accumulazione Adone di Frascati. (Da M. Casalboni, C. Cianci, R. Francini, U.M. Grassano, M. Piacentini e N. Zema, Phys. Rev. **B44**, 6504 (1991)).

rivelano invece gli eccitoni p come mostrato a titolo di esempio in fig. 12.32 relativa alla transizione a due fotoni in KCl.

12.15 Proprietà ottiche nonlineari

Le eccitazioni a più fotoni descritte precedentemente sono un esempio di proprietà ottiche nonlineari, alle quali abbiamo esteso la trattazione quantistica nei paragrafi precedenti. Ci limiteremo ora ad ulteriori cenni ad aspetti più generali delle proprietà ottiche nonlineari, per indicare linee di sviluppo di particolare attualità.

Anzitutto occorre riconsiderare il legame tra campo elettrico e polarizzazione, ed estendere la relazione costitutiva (12.29) ad ogni ordine superiore al primo. Si ottiene all'ordine ennesimo:

$$P^{(n)}(t) = \int G(\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n) E(t-\tau_1) E(t-\tau_2) \ldots d\tau_1, d\tau_2 \ldots, \qquad (12.134)$$

dove la causalità temporale impone che la funzione di Green sia

$$G(\tau_1, \tau_2, \ldots) = 0,$$

se una delle variabili τ è minore di zero. Scegliendo i campo elettrici della solita forma sinusoidale (12.15) a frequenze definite, ω_1, ω_2, etc., e operando la

trasformata di Fourier della polarizzazione otteniamo:

$$P^{(n)}(\omega) = \alpha^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \ldots) E_{\omega_1} E_{\omega_2} \ldots E_{\omega_n} \delta[\omega - (\omega_1 + \omega_2 + \ldots)] \qquad (12.135)$$

dove la polarizzabilità $\alpha^{(n)}$ è funzione complessa delle frequenze dei campi applicati ω_1, $\omega_2, \ldots$, che possono essere positive o negative, il valore negativo corrispondendo al termine c.c. dell'espressione (12.15). Si usa indicare indifferentemente la polarizzabilità o la suscettività elettrica nonlineare $\chi^{(n)}(\omega; \omega_1, \ldots)$ denotando l'ordine (n) che si considera, la frequenza di risposta ω, e le frequenze dei campi elettrici applicati con i loro segni.

Si può subito osservare, dalla relazione generale della perdita di energia, che si può avere assorbimento ottico di un campo elettrico applicato soltanto quando la sua polarizzazione (12.135) è alla stessa frequenza del campo medesimo. In tal caso l'assorbimento è proporzionale alla parte immaginaria della suscettività, e contiene a fattore i prodotti di tutti gli altri campi della (12.135).

Consideriamo anzitutto i termini che producono generazione di armoniche. Per l'armonica n-esima (con $n > 1$) si ha $\alpha(n\omega; \omega, \omega, \ldots)$. In tale caso non esiste alcun assorbimento ottico, ma all'ordine n si produce una polarizzazione e quindi un campo di frequenza $n\omega$. Tale produzione di armoniche è stata ampiamente dimostrata, a partire dagli anni sessanta, ed i laser di potenza attuali hanno consentito di ottenere armoniche di ordine molto elevato (anche superiore a 100).

Al secondo ordine si produce la seconda armonica con suscettività $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$; se le frequenze dei campi applicati sono diverse, si ha produzione di campi a

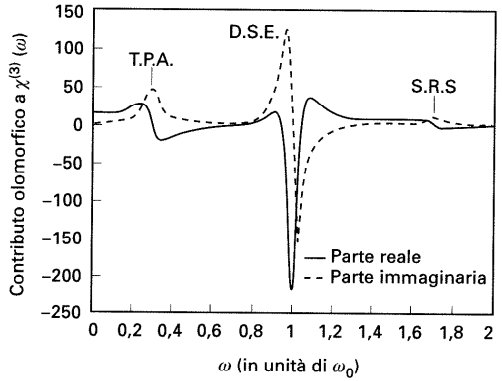


Figura 12.33
Suscettività al terzo ordine, calcolata con il modello dell'oscillatore anarmonico. Sono evidenziabili i picchi della transizione a due fotoni (T.P.A.), dell'effetto Raman stimolato (S.R.S.), e il comportamento dell'effetto Stark dinamico intorno alla risonanza (D.S.E.). (Da F. Bassani e V. Lucarini, European Phys. J. **B12**, 323 (1999)).

frequenze $\omega_1 + \omega_2$ e $\omega_1 - \omega_2$. Agli ordini superiori si ottengono tutte le combinazioni di frequenze e tutte le possibili armoniche.

Al terzo ordine, oltre alle combinazioni che producono armoniche e somme di frequenze, la suscettività $\chi^{(3)}$ rappresenta l'esperimento con due fasci, uno di pompa (frequenza ω_2), e uno di prova di frequenza ω, già descritto a proposito dell'assorbimento di due fotoni. La suscettività relativa al fascio di prova a frequenza ω è:

$$\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega_2, -\omega_2) = \frac{P^{(3)}(\omega)}{E(\omega)} = \alpha^{(3)}(\omega; \omega, \omega_2, -\omega_2)|E_{\omega_2}|^2, \qquad (12.136)$$

proporzionale all'intensità del fascio di pompa. La sua parte reale produce dispersione anomala e la parte immaginaria assorbimento.

Gli specifici effetti fisici contenuti in $x^{(3)}(\omega; \omega, \omega_2, -\omega_2)$ possono essere ben rappresentati estendendo per esempio il modello dell'oscillatore di Lorentz con termini anarmonici del potenziale. Risolvendo con il metodo perturbativo delle approssimazioni successive, si trova allora che, denotando con ω_0 la frequenza di risonanza dell'oscillatore armonico, data una frequenza fissa ω_2 della radiazione laser di pompa, si ha assorbimento a due fotoni quando $\omega + \omega_2 = \omega_0$, si ha una modifica della risposta (effetto Stark dinamico) quando ω è prossimo ad ω_0, e si ottiene un effetto Raman stimolato quando $\omega - \omega_2 = \omega_0$. Tutto ciò è visualizzato nella fig. 12.33, che riporta i risultati del calcolo della parte reale e parte immaginaria di $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega_2, -\omega_2)$. Un risultato sperimentale di effetto Stark dinamico per il caso Cu_2O è riportato in fig. 12.34.

Anche nell'ottica nonlineare si ottengono relazioni di dispersione simili a quelle di Kramers-Kronig (12.37) e (12.38), ma in numero maggiore perché di numero maggiore sono le funzioni analitiche nella parte superiore del piano complesso integrabili sull'asse reale. Questo è dovuto al comportamento asintotico della $\alpha^{(n)}(\omega)$, che considerando ogni ordine superiore al primo è proporzionale almeno ad ω^{-4}, e in casi specifici tende a zero ancora più rapidamente (ad esempio come ω^{-6} nella generazione di seconda armonica). Di conseguenza le funzioni nonlineari $\alpha^{\text{n.l.}}(\omega)$ e $\omega^2 \alpha^{\text{n.l.}}(\omega)$ sono entrambe analitiche e producono almeno quattro relazioni di dispersione di Kramers-Kronig tra la parte reale α_1 e immaginaria α_2 anziché le sole due (12.37) e (12.38). Esse sono:

$$\begin{aligned} \omega^{2n} \alpha_1^{\text{n.l.}}(\omega) &= \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega'^{2n+1} \alpha_2^{\text{n.l.}}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \omega^{2n-1} \alpha_2^{\text{n.l.}}(\omega) &= -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega'^{2n} \alpha_1^{\text{n.l.}}(\omega_1)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \end{aligned} \qquad (12.137)$$

con $n = 0$ e $n = 1$.

Confrontando il loro comportamento asintotico ottenibile con il teorema di superconvergenza più volte utilizzato con quello che si ottiene dal calcolo diretto, per esempio col modello dell'oscillatore anarmonico, si ottengono per la risposta ottica nonlineare nuove regole di somma che possono essere così sintetizzate. I

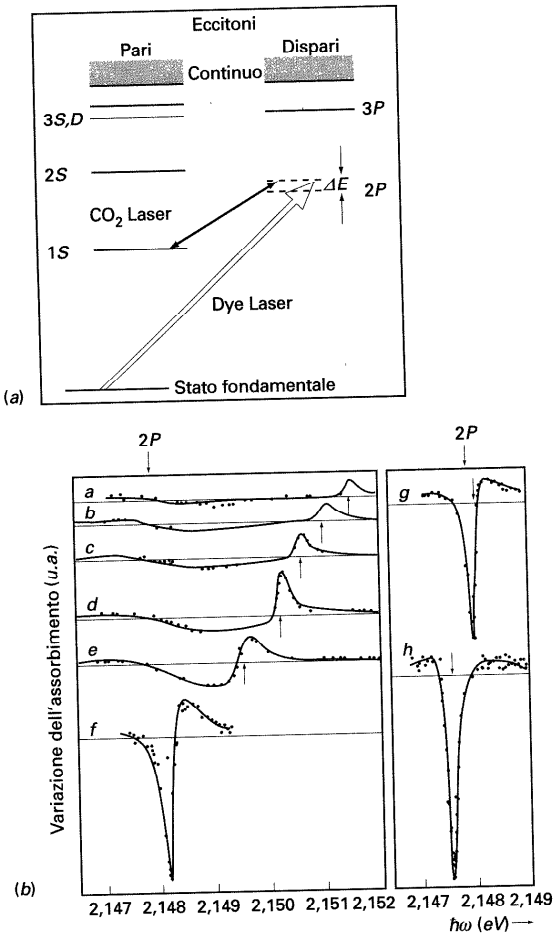


Figura 12.34
Effetto Stark dinamico nell'eccitone del Cu_2O in presenza di un intenso campo elettrico di un laser a CO_2 che accoppia gli stati eccitonici 1S e 2P. (*a*) Schema dei livelli energetici. (*b*) Risultati: la parte immaginaria della suscettività nonlineare viene ricavata dalla variazione dell'assorbimento dell'eccitone 2P per diversi valori (curve a-h) della differenza ΔE fra l'energia del fotone del laser a CO_2 e la distanza fra i livelli 1S e 2P. I diversi valori di ΔE sono indicati dalle frecce. (Da D. Frohlich, Ch. Neumann, B. Uebbing e R. Wille, Phys. Stat. Sol. (b) **159**, 297 (1990)).

momenti per $n = 0$ e $n = 1$ di $\omega^{2n}\alpha_1^{\text{n.l.}}(\omega)$ e $\omega^{2n+1}\alpha_2^{\text{n.l.}}(\omega)$, cioè i loro integrali sull'asse reale sono tutti nulli, tranne il termine $\omega^3\alpha_2^{\text{n.l.}}(\omega)$ che dà un risultato proporzionale ad $E_{\omega_2}^2$ e alla $\left(\frac{\partial^4 V}{\partial x^4}\right)_0$, calcolata nel punto di equilibrio.

La teoria quantistica generale degli effetti ottici nonlineari si sviluppa lungo linee analoghe a quelle indicate per l'assorbimento a due fotoni nei paragrafi precedenti. Gli effetti descritti con il modello dell'oscillatore anarmonico vengono in tal caso calcolati dalla struttura elettronica microscopica, ma dànno risultati qualitativamente simili. In particolare, i comportamenti asintotici e quindi le regole di somma e le relazioni di dispersione sono totalmente analoghi, pur di sostituire le derivate al punto di equilibrio con il corrispondente valore di aspettazione sulla densità degli stati occupati.

12.16 Proprietà ottiche di nanostrutture

Nel capitolo 11 abbiamo descritto nanostrutture di semiconduttori artificialmente prodotte per crescita epitassiale, con deposizione controllata di fasci atomici di tipo diverso (M.B.E.), ed abbiamo evidenziato le conseguenze sugli stati elettronici della riduzione della dimensionalità per effetto del confinamento. Tali conseguenze si riflettono sulle loro proprietà ottiche, e producono nuovi effetti, che desideriamo brevemente menzionare.

Anzitutto, in ogni nanostruttura a dimensionalità ridotta le energie di legame $E_b(\vec{k})$ degli eccitoni sono notevolmente aumentate, e così le forze di oscillatore. Questo è dovuto al fatto che l'elettrone e la buca sono ravvicinate per confinamento nei pozzi quantici e la loro attrazione coulombiana ha effetto maggiore che nel cristallo esteso. Mostriamo nella fig. 12.35 i valori delle energie di legame e delle forze di oscillatore per eccitoni di pozzi quantici in funzione dello spessore.

Un secondo importante effetto del confinamento è la separazione della degenerazione dello stato Γ_8 tra buche pesanti e buche leggere al massimo della banda di valenza del cristallo esteso. Tale separazione è dovuta alla riduzione di simmetria nei Q.W. e nei Q.WR. (da cubica a cilindrica), e al confinamento totale nei Q.D., dove produce stati eccitonici localizzati. Per questo si distinguono nettamente gli eccitoni di buca pesante (H.H.) da quelli di buca leggera (L.H.), i primi con energia di eccitazione minore in quanto il confinamento separa gli stati con un'energia, che in prima approssimazione è inversamente proporzionale alle masse. Anziché riportare i calcoli dettagliati delle strutture eccitoniche in presenza del confinamento, riportiamo in fig. 12.36 la fluorescenza misurata nel Q.W. $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$, e confrontata con quella del substrato GaAs. Si può notare la buona evidenza della separazione tra i due picchi eccitonici (H.H.) e (L.H.), e la loro diversa intensità di fluorescenza al variare della temperatura, quale risulta dalla distribuzione statistica di Bose-Einstein. Nella figura 12.37 riportiamo infine la fluorescenza di un Q.W., di un Q.WR., e di un Q.D., di dimensioni confrontabili, presenti nello stesso campione.

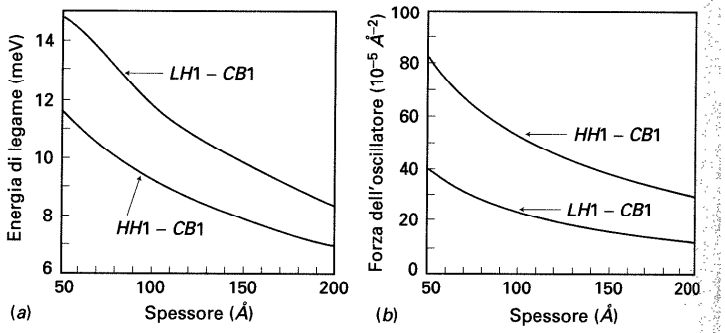


Figura 12.35
Energie di legame (*a*) e forze di oscillatore (*b*) in funzione dello spessore del pozzo quantico di GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x = 0.35$). (Per maggiori dettagli vedere L.C. Andreani e F. Bassani, Phys. Rev. **41**, 7536 (1990) e L.C. Andreani e A. Pasquarello, Phys. Rev. **B42**, 8928 (1990)).

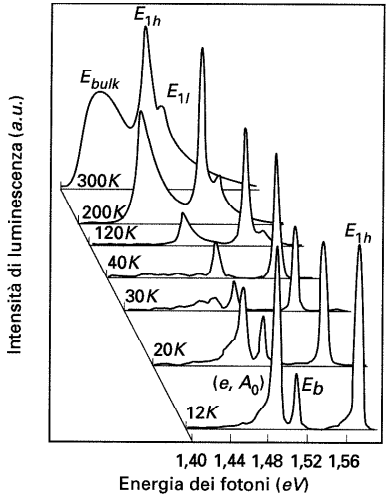


Figura 12.36
Eccitoni in Q.W. GaAs/$Ga_{1-x}Al_xAs$, evidenziati con fluorescenza stimolata. Si mostra la dipendenza dalla temperatura della fluorescenza, che segue chiaramente la distribuzione statistica di Bose-Einstein per gli stati occupati. (Da Y. Chen, R. Cingolani, J. Massies, G. Neu, F. Turco e J.C. Garcia, Il Nuovo Cimento **D10**, 1093 (1988)).

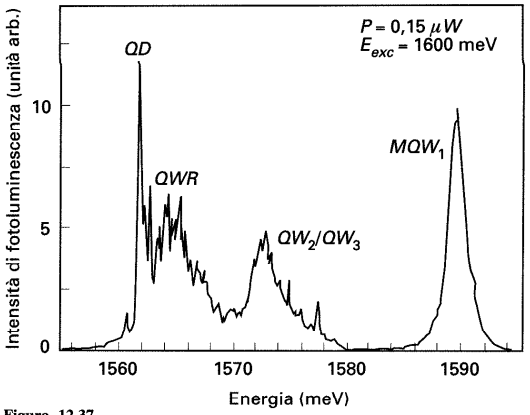


Figura 12.37
Luminescenza di Q.W., Q.WR. e Q.D., aventi spessore confrontabile (~ 70 Å). (Da W. Wegscheider, G. Schedelbeck, G. Abstreiter, M. Rother, M. Bichler, Phys. Rev. Lett. **79**, 1917 (1997)).

Ancora, la direzionalità del moto dei polaritoni nel caso dei fili quantici (Q.WR.) e la planarità del moto nel caso dei pozzi quantici (Q.W.), sono utili per aumentare l'efficienza dei laser a semiconduttori da essi ottenuti. Nuovi laser a QW sono già di uso corrente.

Finalmente, la possibilità di costruire sistemi di pozzi quantici a gradino, e di spostarne le risonanze con un campo elettrico applicato, consente di ottenere nuovi tipi di laser (laser a cascata) dalle nanostrutture, secondo lo schema e con il risultato riportato nella fig. 12.38. Come si può osservare in tale figura il laser a cascata è costituito dalla successione di zone di iniezione e di zone attive. Le zone di iniezione sono superreticoli di GaInAs/AlInAs nei quali lo spessore dei pozzi decresce lungo la direzione di propagazione degli elettroni in modo che il fondo della minibanda di energia permessa cresca. In condizioni di lavoro il campo elettrico applicato rende praticamente costante il fondo di questa banda (linea tratteggiata g) la cui energia coincide con il livello più alto (3) della zona attiva. Quest'ultima è formata da due pozzi quantici con tre livelli, il più alto dei quali viene popolato per effetto tunnel risonante da un elettrone che proviene dalla minibanda del superreticolo di sinistra. Poiché l'elettrone non può proseguire il suo cammino verso destra essendo il livello (3) coincidente con il gap proibito del secondo superreticolo si ottiene un accumulo di elettroni in questo livello e quindi l'inversione di popolazione fra lo stato superiore e quello intermedio (2) della zona attiva. Fra questi livelli si ottiene l'emissione laser. Il livello intermedio si spopola subito con una transizione fononica verso lo stato inferiore (1) che è

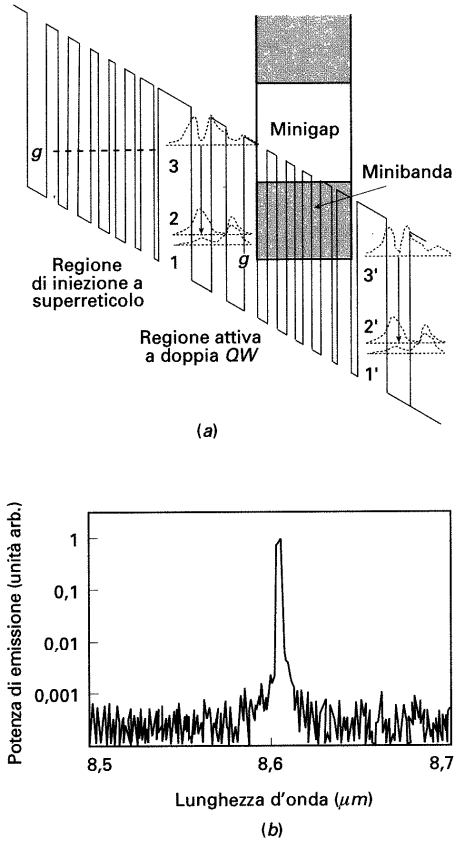


Figura 12.38
(*a*) Schema di un laser a cascata ottenuto con una combinazione di pozzi quantici e superreticoli, in presenza di un opportuno campo elettrico. Il pozzo quantico della regione attiva ha un livello superiore (3) con tempo di vita lungo perché dalla zona della minibanda (a sinistra) si carica con elettroni mentre a destra è degenere con la minigap del superreticolo, inaccessibile agli elettroni. I due livelli inferiori (1) e (2) si svuotano rapidamente perché degeneri con la minibanda (a destra). (*b*) Emissione di un laser a cascata sopra descritto. (Da F. Capasso, C. Gmachl, D.L. Sivco e A.Y. Cho, Physics World **12**, (6), 27 (1999), e A. Tredicucci C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson e A.Y. Cho, Nature, **396**, 350 (1998)).

prevalentemente localizzato nel secondo pozzo. Da questo l'elettrone passa nel superreticolo a destra del pozzo che ha una minibanda alla stessa energia. Da quest'ultima l'elettrone è iniettato al livello superiore di una seconda zona attiva nella quale si ripete il processo di emissione. Caratteristica di questi laser (laser unipolari, ossia con un solo tipo di portatori) è l'assenza di ricombinazione elettrone-buca. Alternando in modo opportuno numerosi pozzi quantici e superreticoli (25 nel lavoro citato) un solo elettrone produce più fotoni in un processo a cascata tra diversi gradini. Il valore della frequenza della radiazione emessa nella regione dell'IR può esser controllata mediante la scelta dei materiali e la larghezza del pozzo, e sono state così ottenute emissioni in tutta la regione IR fra 4 e 13 μm.

La risoluzione spettrale e l'ottimo rapporto segnale-rumore sono pure mostrati in fig. 12.38.

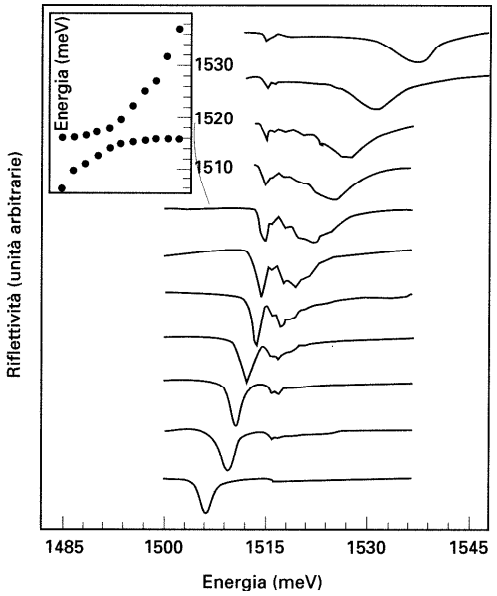


Figura 12.39
Interazione fra il modo della microcavità ed il modo eccitonico in microcavità di GaAs di diverso spessore (crescente nelle curve dall'alto al basso). L'inserto mostra le energie dei due picchi in funzione dello spessore e lo "splitting" di Rabi nel punto di incrocio (corrispondente alla settima curva dall'alto). (Da A. Tredicucci, J. Chen, V. Pellegrini, M. Borger, L. Sorba, F. Beltram e F. Bassani, Phys. Rev. Lett., **75** 3906 (1995)).

Una ulteriore proprietà delle eterostrutture, già menzionata al capitolo 11 sui semiconduttori, è la possibilità di produrre microcavità capaci di concentrare al loro interno la radiazione elettromagnetica (nella regione infrarossa dello spettro) quando $L = n\lambda/2$, e la microcavità è confinata da pareti riflettenti (per esempio riflettori di Bragg, costituiti da strati alterni di diverso indice di rifrazione e di spessore $\lambda/4$). Nel cristallo confinato, come abbiamo visto, è presente l'eccitone, e quando la sua lunghezza d'onda di eccitazione è vicina a quella di risonanza della cavità, i due modi interagiscono e tale interazione produce una separazione anche quando essi dovrebbero esser degeneri (splitting di Rabi). Una prova sperimentale di questo effetto, che consente lo studio dei modi della cavità mediante l'interazione con il modo eccitonico, è mostrato nella fig. 12.39. Sono evidenti le potenziali applicazioni delle microcavità come concentratori di luce ed interruttori ottici.

12.17 Esercizi proposti

(12.1) ESERCIZIO *Si calcoli l'indice di rifrazione e la costante dielettrica del sodio metallico, per raggi X di energia di 10 KeV. (Si usi un tempo di rilassamento infinito e si consideri soltanto il contributo degli elettroni liberi).*

(12.2) ESERCIZIO *Mostrare come si modificano le relazioni di dispersione nel caso di un metallo, tenendo conto dell'esistenza del polo a $\omega = 0$, dato che nei metalli $\varepsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega}$, e σ non è nullo per $\omega \to 0$. (Si segua il metodo della fig. 12.2, escludendo il punto $\omega = 0$ nel contorno).*

(12.3) ESERCIZIO *Spiegare perché le onde e.m. si propagano a grande distanza, mentre le microonde ($\lambda \sim 10$ cm) richiedono l'uso dei satelliti o dei ripetitori. Stimare da questa informazione la densità media di elettroni della ionosfera che circonda la terra. Con ragionamento analogo spiegare perché si costruiscono gli specchi depositando sul vetro un sottile strato metallico. Riflette più fedelmente l'Al o l'Ag?*

(12.4) ESERCIZIO *Confrontare l'assorbimento ottico sperimentale e calcolato del Ge (fig. 12.15), e spiegare perché i picchi corrispondono a transizioni nei punti critici X, Γ, e L. Qual è la dipendenza dall'energia alla soglia $\Gamma'_{25} \to \Gamma'_2$?*

(12.5) ESERCIZIO *Spiegare la ragione per cui nel GaAs il tempo di vita di elettroni e buche è molto più breve che nel Si e Ge. Perché, tra tutti i composti ionici, solo gli alogenuri di Ag sono utili per il processo fotografico?*

(12.6) ESERCIZIO *Calcolare l'espressione finale per l'assorbimento intrabanda $\varepsilon_2(\omega)$ nei metalli, usando l'espressione (12.103), considerando $\vec{v}_k$ e $\vec{v}_{k'}$ vicini alla*

superficie di Fermi ($\hbar\omega \ll E_F$), per cui $|\vec{v} - \vec{v}'|^2 \simeq \frac{2}{3} v^2 \left(1 - \frac{\vec{v}\cdot\vec{v}'_k}{v^2}\right)$, e usando la solita definizione del tempo di rilassamento

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{V}{(2\pi)^3}\int d\vec{k}'|V_{kk'}|^2\left(1 - \frac{\vec{v}\cdot\vec{v}'}{v^2}\right)\delta[E(k) - E(k')].$$

Mostrare che coincide con il risultato di Drude-Lorentz, ma i parametri sono calcolabili.

(12.7) ESERCIZIO *Specificare quali sono le soglie per transizioni dirette a due fotoni nel Ge e nel Si. (Considerare le rappresentazioni nei punti Γ, L, e X, e confrontare le differenze di energia degli stati permessi dalle figg. del cap. 5). Discutere qual è la soglia con polarizzazioni lineari parallele dei due fotoni, e quale quella con polarizzazioni ortogonali.*

(12.8) ESERCIZIO *Mostrare che tra gli eccitoni del Cu_2O, in cui massimo di valenza e minimo di conduzione hanno la stessa parità, sono debolmente permessi quelli con la funzione inviluppo di simmetria p (2p, 3p, ...). (Usare l'espressione (12.13), e sviluppare le funzioni di Bloch vicino agli estremi, in approssimazione successiva alla (12.128)).*

(12.9) ESERCIZIO *Risolvere analiticamente l'equazione (12.128) nel limite $\gamma \to 0$ e per $n = 1$, con valori di $E_n(0)$ e $m_e + m_h$ appropriati al GaAs. Mostrare che, in corrispondenza al punto di incrocio dell'eccitone trasversale della (12.128) con la radiazione non dispersiva $k\frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0}}$, la velocità del gruppo d'onde decresce di ordini di grandezza.*

(12.10) ESERCIZIO *Formulare una quantizzazione del campo elettromagnetico, dimostrando che l'energia e.m. può essere scritta in forma hamiltoniana di oscillatori armonici indipendenti in termini delle ampiezze $\vec{A}_\omega$ e $\vec{A}_\omega$ dei potenziali vettori. (Si segua procedimento analogo a quello usato per i fononi nel cap. 6).*

(12.11) ESERCIZIO *Considerando il potenziale di perturbazione $\frac{e}{mc}\vec{A}\cdot\vec{p}$, e ricordando che (come mostrato nell'esercizio precedente) $A_{\omega,q}$ in funzione degli operatori di creazione a^+ e distruzione a di fotoni è $A_{\omega,q} = (a_{\omega,q} + a^+_{\omega,q})$, con le abituali regole di commutazione per $a_{\omega,q}$ e $a^+_{\omega,q}$, mostrare che si ottiene l'emissione spontanea da stati eccitati, oltre all'emissione stimolata, con risultati consistenti con i coefficienti A e B di Einstein descritti nel cap. 11 a proposito dei laser a semiconduttore.*

(12.12) ESERCIZIO *Mostrare che nel caso di un bieccitone, di energia $2E_{n,t} - E_{\text{biex.}}$, si ottiene l'eccitazione con un assorbimento di due fotoni. Mostrare che*

il coefficiente di assorbimento nonlineare ha un'anomala esaltazione quando uno dei due fotoni ha frequenza uguale all'energia del polaritone eccitonico corrispondente.

(12.13) ESERCIZIO *Dimostrare che in tutti i cristalli (o sistemi atomici) dotati di simmetria di inversione si possono ottenere soltanto armoniche di ordine dispari* ($n = 3, 5, \ldots$).

(12.14) ESERCIZIO *Trovare la risposta dell'oscillatore anarmonico di carica* e *e massa* m *a due campi applicati* $E_{\omega_1} e^{-i\omega_1 t}$+ *c.c., e* $E_{\omega_2} e^{-i\omega_2 t}$+ *c.c. Rivelare la presenza di tutti gli effetti descritti nel testo. (Si scriva la soluzione del moto forzato nella forma* $x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \ldots$, *e si proceda ad approssimazioni successive trascurando al primo ordine i termini anarmonici). Mostrare che il termine di seconda armonica dipende da* $\left(\frac{\partial^3 V}{\partial x^3}\right)_0$, *ed ha comportamento asintotico come* ω^{-6}.

(12.15) ESERCIZIO *Mostrare che la regola di somma Thomas-Reiche-Kuhn* $\int \omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega' = \frac{\pi}{2} \omega^2 p$ *non dipende dalla linearità della risposta, ma vale sempre, anche quando si includono in* ε_2 *effetti nonlineari.*

(12.16) ESERCIZIO *Mostrare come le energie degli stati elettronici di un punto quantico Q.D., normalmente vuoti, riferiti al minimo della banda di conduzione del materiale, dipendono dal raggio del Q.D. medesimo e dalla massa effettiva. (Usare l'approssimazione a pareti infinite). Mostrare che, nel caso di pareti finite* (E_g^B *del materiale confinante poco maggiore di* E_g *del materiale confinato), si può avere assenza di stati legati, e comunque ne esiste un numero finito. Indicare come ciò possa essere utilizzato per memorie ottiche.*

12.18 Letture consigliate

F. Stern, *Elementary theory of the optical properties of solids*, in *Solid State Physics* a cura di F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, New York, 1963) vol. 15.

D.L. Greenaway e G. Harbeke, *Optical Progerties and Band Structure of Semiconductors* (Pergamon Press, Oxford, 1968).

F. Wooten, *Optical properties of solids* (Academic Press, New York, 1972).

F. Bassani e G. Pastori Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions* in *Solids* (Pergamon Press, London, 1974).

F. Bassani e M. Altarelli, *Interaction of radiation with condensed matter*, in *Handbook of Synchrotron Radiation* (North-Holland, Amsterdam, 1983).

N. Blombergen, *Nonlinear Optics* (Benjamin Inc., New York, 1965).

R.W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, Boston, 1992).

K.E. Peiponen, E.M. Vartiainen, T. Asakura, *Dispersion Complex Analysis and Optical Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1999).

J. Shala, *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures* (Springer, Berlin, 1996).

V.M. Agranovich e V.L Ginzburg, *Crystal Optics with Spatial Dispersion and Excitons* (Springer, Berlin, 1984).

M. Balkanski, *Optical Properties of Semiconductors* (North-Holland, Amsterdam, 1994).

Capitolo 13

Proprietà magnetiche

13.1 Considerazioni generali

Le proprietà magnetiche delle sostanze sono rappresentabili fenomenologicamente dalla permeabilità magnetica μ, che si potrebbe definire come il rapporto tra il campo magnetico effettivo del mezzo B e il campo che si avrebbe in assenza del mezzo

$$\vec{B} = \mu\vec{H} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}, \tag{13.1}$$

dove $\vec{M}$ è la polarizzazione magnetica (momento di dipolo per unità di volume) e si è supposto il mezzo magneticamente isotropo. Come nel caso elettrico si può porre:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi, \tag{13.2}$$

e la suscettività magnetica $\chi = \dfrac{M}{H}$ è il momento di dipolo magnetico per unità di volume e per unità di campo magnetico. Lo studio delle proprietà magnetiche delle sostanze consiste nello studio del momento di dipolo magnetico, in relazione al campo magnetico applicato.

Sulla base delle loro proprietà magnetiche le sostanze si possono suddividere in due classi:

i) diamagnetiche, con $\mu < 1$, $\chi < 0$;

ii) paramagnetiche, con $\mu > 1$, $\chi > 0$.

In realtà, effetti che producono diamagnetismo ed effetti che producono paramagnetismo sono contemporaneamente presenti, e la classificazione precedente va intesa nel senso che in alcune sostanze il primo effetto prevale sul secondo o viceversa. In generale la suscettività magnetica χ è molto minore di 1 (dell'ordine di 10^{-6}).

Esistono tuttavia sostanze particolari, dette *ferromagnetiche*, nelle quali, al di sotto di una temperatura critica, la permeabilità magnetica μ diventa molto grande (migliaia di volte maggiore di 1). Tali sostanze possono essere dotate di momento magnetico permanente, cioè presente anche in assenza di campo esterno, e molte di esse sono note fin dall'antichità. La spiegazione del fenomeno del ferromagnetismo ha dovuto attendere l'avvento della meccanica quantistica, e per alcuni aspetti non è ancora completa.

13.2 Misura della suscettività magnetica

La misura della suscettività magnetica di sostanze solide può essere fatta con grande precisione usando una bilancia di Faraday, che consente di misurare la forza che esercita sul campione un campo magnetico disuniforme nella direzione in cui esso ha un gradiente diverso da zero. Dato che per ogni dipolo magnetico $\vec{\mu}$ elementare l'energia magnetica è

$$U = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}, \tag{13.3}$$

la densità di energia magnetica associata a una certa suscettività χ è

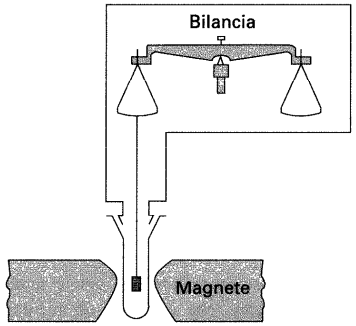
$$\Delta E = \int_0^B \vec{M}\cdot d\vec{B} = -\frac{1}{2}\chi B^2. \tag{13.4}$$

La forza che si esercita per unità di volume in campo magnetico variabile nella direzione z è allora:

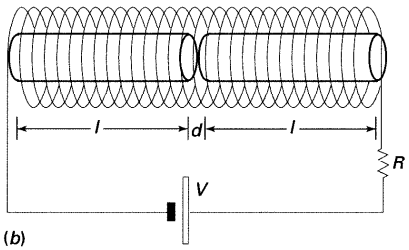
$$F_z = -\frac{\partial \Delta E}{\partial z} = \chi B\left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial z}\right). \tag{13.5}$$

La misura di F_z viene effettuata con la bilancia come indicato nella fig. 13.1a, e consente di determinare anche piccolissimi valori di χ quando sia noto il campo magnetico e il suo gradiente.

Un altro metodo, non altrettanto preciso ma di particolare uso in alcuni materiali a grande permeabilità magnetica (ferromagneti), consiste nel misurare il campo magnetico $\vec{B}$ in una sottile fessura di materiale (di spessore d) ad esso perpendicolare (intraferro nel caso si consideri il ferro), in un avvolgimento con corrente (solenoide). Lo schema dell'esperimento è mostrato in fig. 13.1b. Il campo $\vec{B}$ nella fessura è uguale al campo all'interno del materiale, per le usuali condizioni al contorno, ed è associato alla corrente i e al numero di spire avvolgenti n in base alla relazione di Ampère ed al teorema di Stokes $\left(\dfrac{4\pi i n}{c} = \dfrac{B}{\mu}2\ell + Bd\right)$. Da esse si ottiene il valore di μ.



(a)



(b)

Figura 13.1
(*a*) Metodo di Faraday per la misura della suscettività magnetica. I poli dei magneti sono sagomati in modo da produrre un forte gradiente di campo magnetico $d\vec{B}/dz$. (*b*) Schema di dispositivo per la misura della suscettività magnetica in materiali ad alto μ. Nello spazio vuoto di piccolo spessore d si misura il campo $\vec{B}$ che è uguale a quello dell'interno del materiale in esame per la condizione al contorno dell'equazione div $\vec{B} = 0$. Ricordiamo che vale la legge di Ampère rot $\vec{H} = 4\pi\vec{J}$, ed i campi $\vec{B}$ ed $\vec{H}$ si possono ritenere costanti entro il materiale e nulli fuori.

13.3 Momenti magnetici elementari

Le considerazioni fenomenologiche del paragrafo precedente presuppongono che i costituenti della materia posseggano momenti magnetici elementari che si possono orientare nel campo magnetico, o acquistino momenti magnetici in presenza di un campo magnetico. Richiamiamo brevemente l'origine di tali momenti magnetici.

Classicamente, ad ogni corrente elettrica i che racchiude una superficie S corrisponde un momento magnetico

$$\vec{\mu} = \frac{iS}{c}\,\hat{n}, \tag{13.6}$$

dove $\hat{n}$ è il versore normale alla superficie e c la velocità della luce. Negli atomi sono presenti elettroni che ruotano con frequenza angolare ω_0 e producono una corrente costante

$$i = -\frac{e\omega_0}{2\pi}, \tag{13.7}$$

dove il segno negativo è dovuto al segno della carica dell'elettrone. Per ogni elettrone si ha perciò:

$$\vec{\mu} = -\frac{e\omega_0}{2\pi}\frac{\pi r^2}{c}\,\hat{n} = -\frac{e\omega_0 r^2}{2c}\,\hat{n}. \tag{13.8}$$

Dato che il momento angolare è, per ogni particella in moto rotatorio,

$$\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p} = rmv\hat{n} = m\omega_0 r^2\hat{n}, \tag{13.9}$$

si ottiene che ogni elettrone in moto rotatorio possiede il momento di dipolo magnetico

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2mc}\,\vec{l}. \tag{13.10}$$

Questo risultato è molto importante perché stabilisce la connessione tra momento angolare $\vec{l}$ di una particella carica e momento di dipolo magnetico $\vec{\mu}$.

In meccanica quantistica il momento angolare è quantizzato con autovalori

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar, \tag{13.11}$$

dove l è un numero intero; le sue componenti rispetto a un asse sono pure quantizzate con

$$l_z = m_l\hbar, \tag{13.12}$$

dove $|m_l| \leq l$ è pure un numero intero. Tale quantizzazione dei momenti angolari implica che anche i momenti magnetici sono quantizzati con

$$|\vec{\mu}| = -\frac{e\hbar}{2mc}\sqrt{l(l+1)} = -\mu_0\sqrt{l(l+1)}, \tag{13.13}$$

e

$$\mu_z = -\mu_0 m_l, (\text{con } -l \leq m_l \leq l), \tag{13.14}$$

dove $\mu_0 = \dfrac{e\hbar}{2mc}$ è il magnetone elementare di Bohr.

Ricordiamo che la quantizzazione dei momenti magnetici elementari è evidenziata nell'esperienza di Stern e Gerlach, nella quale fasci di particelle (atomi, mole-

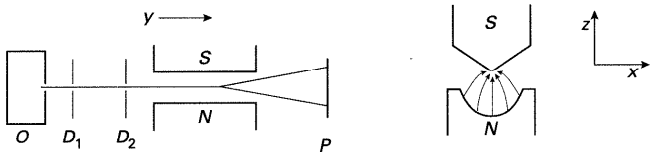


Figura 13.2
Schema dell'esperimento di Stern e Gerlach. Gli atomi d'argento, usciti dal forno O, collimati dalle fenditure D_1 ed D_2 si dividono in un campo magnetico disomogeneo a seconda dei valori di m_j.

cole, o particelle elementari) vengono deviate in un gradiente di campo magnetico come indicato nella fig. 13.2. Le particelle vengono deviate quando attraversano il campo magnetico per effetto della forza che agisce in direzione perpendicolare alla loro direzione di moto. Per ogni particella di momento magnetico $\vec{\mu}$ si ha

$$F_z = -\frac{\partial(\vec{\mu}\cdot\vec{B})}{\partial z} = -\mu_z\left(\frac{\partial\vec{B}}{\partial z}\right). \tag{13.15}$$

Se tutte le orientazioni dei momenti magnetici fossero possibili si avrebbe una distribuzione continua di particelle sullo schermo P. Invece si hanno macchie discrete in accordo con i valori di μ_z dati dalla (13.14). Nel caso di particelle elementari, anche il momento angolare intrinseco (spin) produce un momento magnetico ad esso associato. La maggior parte delle particelle elementari (elettroni, protoni, neutroni) hanno spin $1/2\hbar$ e momento magnetico uguale al magnetone di Bohr. Perciò in tale caso il momento magnetico intrinseco è

$$|\vec{\mu}_s| = 2\mu_0\sqrt{\frac{3}{4}}, \tag{13.16}$$

$$\mu_z = 2\mu_0 m_S, \tag{13.17a}$$

con

$$m_S = \pm\frac{1}{2}\,. \tag{13.17b}$$

Nel caso in cui si abbiano contemporaneamente un momento angolare orbitale e un momento angolare di spin anche il momento magnetico è alterato. La proiezione del momento angolare totale j_z è il buon numero quantico e non lo sono separatamente le proiezioni l_z e s_z. Lo stato del sistema è perciò individuato dai numeri quantici j, m_j, l, s. La proiezione del momento magnetico si ottiene in tale caso quale autostato dell'operatore

$$\hat{\mu}_z = \frac{\mu_0}{\hbar}(\hat{\ell}_z + 2\hat{s}_z), \tag{13.18}$$

dove il circoletto indica che $\hat{\ell}_z$ e $\hat{s}_z$ sono operatori, e il fattore 2 nella parentesi è dovuto alla (13.17). Poiché $\hat{\ell}_z + \hat{s}_z = \hat{j}_z$ commuta con l'hamiltoniana ed ha autovalore $m_j\hbar$, e le regole generali della Meccanica Quantistica mostrano che il valore di aspettazione di s_z su uno stato con valori definiti di j, l, s è

$$\langle j,l,s|\hat{s}_z|j,l,s\rangle = \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}\,m_j \tag{13.19}$$

si ottiene che gli autovalori di μ_z sono

$$\mu_z = \mu_0 g m_j \tag{13.20}$$

dove g è il fattore atomico di Landé

$$g = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}\,. \tag{13.21}$$

Il valore del momento magnetico totale è perciò

$$|\vec{\mu}| = \mu_0 g\sqrt{j(j+1)}. \tag{13.22}$$

Se nell'atomo ci sono più elettroni bisogna sommare i momenti angolari delle particelle tenendo conto del principio di esclusione e definire le quantità J, J_z, L, S del sistema totale. Per lo stato a energia più bassa (stato fondamentale dell'atomo) valgono le seguenti regole di Hund:

i) Molteplicità massima di spin in modo da ottenere il massimo valore di S compatibile con il principio di Pauli.

ii) Molteplicità massima per L compatibilmente con il valore fissato di S.

iii) Se lo stato è occupato per meno di metà $J = L - S$, se lo stato è occupato per più di metà $J = L + S$.

Per esempio, in un atomo di Ce^{3+} a struttura $(4f)^1(5s)^2(5p)^6$ lo stato fondamentale è il $^2F_{5/2}$, con $S = 1/2$, $L = 3$, $J = 3 - 1/2 = 5/2$. Il momento magnetico di tale atomo è perciò

$$|\mu| = \mu_0 g\sqrt{\frac{7}{2}\cdot\frac{5}{2}},$$

con

$$g = 1 + \frac{\frac{5}{2}\cdot\frac{7}{2}+\frac{3}{4}-12}{2\cdot\frac{35}{4}} = \frac{6}{7}\,.$$

Questo dice che ognuno di tali atomi possiede un momento magnetico intrinseco di $2.54\mu_0$, come si ricava dalla (13.22).

Nel definire i momenti magnetici degli atomi abbiamo considerato solo quelli elettronici e abbiamo trascurato nella presente trattazione i momenti magnetici propri dei nuclei, dovuti agli spin di protoni e neutroni. Nel considerare il momento angolare degli atomi occorre sommare quello degli elettroni e quello dei nuclei e si può avere un risultato intero e semintero con conseguente carattere bosonico o fermionico dell'atomo stesso. Il momento magnetico dei nuclei è materia più complessa per la molteplicità delle particelle elementari che li costituiscono. Nei nuclei a momento angolare intero il momento magnetico è nullo, mentre in quelli a spin totale semiintero è diverso da zero. In realtà dovremmo considerare anche tali momenti magnetici, ma ci è lecito trascurarli nel computo del momento magnetico di un atomo, perché il magnetone di Bohr nucleare è tre ordini di grandezza più piccolo di quello elettronico a causa della maggior massa di protoni e neutroni.

13.4 Diamagnetismo

Si ha diamagnetismo quando il momento magnetico proprio degli atomi che costituiscono il solido è nullo perché $J = 0$ e si ha soltanto il momento indotto che agisce contro il campo applicato. Esempi tipici di solidi diamagnetici sono i gas rari solidi, i cristalli ionici e tutti i sali i cui costituenti hanno gli orbitali completamente occupati in modo che, per il principio di esclusione si abbia $L = 0$, $S = 0$. Consideriamo schematicamente la trattazione classica e quantistica del fenomeno.

13.4.1 Teoria Classica

In presenza di campo esterno un elettrone ruotante subisce una precessione con la frequenza di Larmor

$$\omega_L = -\frac{eB}{2mc}, \tag{13.23}$$

dove il segno meno indica che la direzione di precessione è tale da dare un momento magnetico che si oppone al campo. Su ogni atomo si ha allora per la (13.8) il momento magnetico indotto

$$\mu_L = \omega_L \frac{Ze}{2c}\langle\rho^2\rangle, \tag{13.24}$$

dove Z è il numero di elettroni e $\langle\rho^2\rangle$ indica il valor medio del quadrato della proiezione del raggio delle orbite sul piano perpendicolare al campo magnetico esterno.

Sostituendo la (13.23) nella (13.24) e tenendo conto della definizione di χ, si ottiene per la suscettività magnetica

$$\chi = \frac{\mu}{B} N = -\frac{Ze^2}{4mc^2}\langle\rho^2\rangle N, \tag{13.25}$$

dove N è il numero di atomi per unità di volume. Tenendo conto del fatto che negli atomi lo spazio è isotropo e perciò $\langle\rho^2\rangle = \langle x^2 + y^2\rangle = \frac{2}{3}\langle r^2\rangle$, si ha infine

$$\chi = -\frac{Ze^2}{6mc^2}\langle r^2\rangle N. \tag{13.26}$$

Un rapido calcolo di ordini di grandezza, tenendo conto del fatto che $\langle r^2\rangle$ è dell'ordine di 10^{-16} cm^2, ci mostra che χ è dell'ordine di 10^{-6}, quindi molto piccolo rispetto all'unità. Per questo non fa differenza in generale definire il momento magnetico indotto a partire da B o da H, e si usa indifferentemente l'una o l'altra definizione, nel primo caso dalla (13.1) si ottiene $\mu = \frac{1}{1 - 4\pi\chi}$ e nel secondo $\mu = 1 + 4\pi\chi$, che è la forma più comunemente adottata.

Dall'espressione (13.26) si può notare che il valore della suscettività χ per diverse sostanze è proporzionale alla densità e inoltre aumenta all'aumentare del numero atomico, anche perché il raggio medio delle orbite aumenta. Nella tabella 13.1 riportiamo i valori sperimentali della suscettività di alcune sostanze diamagnetiche. Si può osservare che sostanze con lo stesso numero di elettroni hanno valori simili, e quelle con raggio medio maggiore hanno valori di χ leggermente maggiori.

Tabella 13.1
Suscettività diamagnetica χ (in 10^{-6} cm^3/mole) di alcuni ioni.

Li^+	−0.7	He	−1.9		
Na^+	−6.1	Ne	−7.2	F^-	−9.4
K^+	−14.6	Ar	−19.4	Cl^-	−24.2
Rb^+	−22.0	Kr	−28.0	Br^-	−34.5
Cs^+	−35.1	Xe	−43.0	I^-	−50.6

da R. Kuno e T. Nagamiya, eds. *Solid State Physics* (McGraw-Hill, New York, 1969) p. 439.

13.4.2 Teoria Quantistica

Si scriva l'hamiltoniana di ogni atomo in presenza di un campo magnetico costante

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + V(\vec{r}), \tag{13.27a}$$

e si convenga di scegliere il campo magnetico nella direzione z e la "gauge" simmetrica

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B}\wedge\vec{r} = \frac{1}{2}(-By, Bx, 0). \tag{13.27b}$$

Sviluppando l'hamiltoniana (13.27) si ottiene

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{eB}{2mc} L_z + \frac{e^2B^2}{8mc^2}(x^2 + y^2). \tag{13.28}$$

I primi due termini costituiscono l'hamiltoniana dell'atomo in assenza di campo magnetico. Il terzo termine è una perturbazione lineare nel campo magnetico che è responsabile dell'effetto Zeeman e che in questo caso dà contributo nullo perché il momento angolare è nullo. L'ultimo termine è quadratico nel campo magnetico e al primo ordine della teoria delle perturbazioni produce una correzione diamagnetica all'energia, che per ogni elettrone è

$$\Delta E = \frac{e^2B^2}{8mc^2} \langle \psi_0^* | x^2 + y^2 | \psi_0 \rangle, \tag{13.29}$$

dove ψ_0 indica la funzione d'onda dell'elettrone allo stato fondamentale.In virtù della (13.4), e tenendo sempre conto del fatto che l'atomo è isotropo si ottiene

$$\chi = -\frac{2\Delta E}{B^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_i \langle \psi_i | r^2 | \psi_i \rangle N, \tag{13.30}$$

dove la somma è estesa agli elettroni dell'atomo e N indica il numero di atomi per unità di volume.

La formula (13.30) è l'analogo quantistico della formula classica (13.26). Essa è più specifica perché fornisce la prescrizione per calcolare il valore medio di r^2 per ogni elettrone. Si può notare che le orbite più esterne degli atomi danno il contributo più rilevante, e perciò la suscettività diamagnetica è tanto più grande quanto maggiori sono le dimensioni degli atomi (funzioni d'onda più estese e maggior valore di $\langle r^2 \rangle$) come appare nei dati riportati in tabella 13.1.

Nella maggior parte dei casi il diamagnetismo dei solidi si ottiene sommando le espressioni (13.30) relative agli atomi o ioni da cui essi sono composti, ed esplicitando il numero N per ogni tipo di atomo o ione per unità di volume. Tale situazione si presenta, per esempio, nei tipici alogenuri alcalini quali NaCl, nei gas rari solidi, o negli idruri. Nei cristalli molecolari è ancora valida l'espressione (13.30), pur di utilizzare le funzioni d'onda degli elettroni di ogni molecola, e sommare sugli stati occupati. Si può quindi concludere che tutti gli isolanti sono diamagnetici, e la loro suscettività si ottiene sommando la (13.30) sui gusci elettronici totalmente occupati. Nella tabella 13.2 sono riportate le suscettività magnetiche di alcuni isolanti.

Nel caso dei metalli e dei semiconduttori la situazione è complicata dalla presenza contemporanea di contributi diamagnetici e paramagnetici, alcuni dei quali fortemente dipendenti dalla temperatura.

Tabella 13.2
Suscettività diamagnetica degli alogenuri alcalini (in 10^{-6} cm^3/mole).

	Cl^- −24.2	Br^- −34.5	I^- −50.6
Li^+ − 0.7	−24.3	−34.7	−50.0
Na^+ − 6.1	−30.2	−41.1	−57
K^+ − 14.6	−38.7	−49.6	−65.5

da A.H. Morrish, The Physical Principles of Magnetism (Wiley, New York 1965) p. 41.

13.5 Paramagnetismo

Questo caso si presenta quando gli atomi costituenti la sostanza in esame hanno un momento magnetico intrinseco in quanto $\vec{J} \neq 0$. Gli atomi orientano il loro momento magnetico in un campo esterno e in tal modo producono una magnetizzazione aggiuntiva che dovrà avere una dipendenza dalla temperatura a causa della distribuzione statistica delle orientazioni.

13.5.1 Teoria Classica

Se $\vec{\mu}_A$ è il momento magnetico di un generico atomo, la magnetizzazione prodotta da N atomi in un campo magnetico esterno è

$$M = N|\mu_A|\overline{\cos\theta}, \tag{13.31}$$

dove $\overline{\cos\theta}$ indica il valor medio della distribuzione statistica del coseno

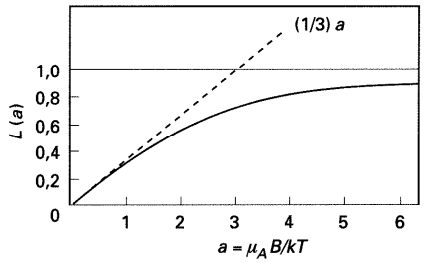


Figura 13.3
Grafico della funzione di Langevin $L(a)$. Per $a \ll 1$ la funzione è approssimata dalla retta con coefficiente angolare 1/3.

dell'angolo che il momento magnetico forma con il campo magnetico esterno. In assenza di campo magnetico la media è zero. In presenza di campo magnetico si ha, usando l'espressione (13.3) nella distribuzione statistica,

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos\theta e^{\mu_A B \frac{\cos\theta}{kT}} \sin\theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} e^{\mu_A B \frac{\cos\theta}{kT}} \sin\theta d\theta} . \tag{13.32a}$$

Ponendo $a = \mu_A B/kT$ e $\cos\theta = x$ tale espressione diventa:

$$\begin{aligned}\overline{\cos\theta} &= \frac{d}{da} \lg \int_{-1}^{1} e^{ax} dx = \frac{d}{da}\left[\lg(e^a - e^{-a}) - \lg a\right] \\ &= \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a).\end{aligned} \tag{13.32b}$$

La funzione di Langevin $L(a)$ (13.32b) governa la magnetizzazione in funzione della temperatura; essa ha l'andamento caratteristico riportato nella fig. 13.3. Satura a basse temperature verso il valore 1, che produce la magnetizzazione massima $N|\mu_A|$.

A temperature elevate ($kT \gg \mu_A B$) si può sviluppare la funzione $L(a)$. Ricordanto che lo sviluppo della $\coth a$, per piccoli a, è $\frac{1}{a} + \frac{a}{3} + \ldots$, possiamo scrivere

$$M \simeq N\mu_A \frac{\mu_A B}{3kT} . \tag{13.33}$$

Per la suscettività magnetica si ottiene allora

$$\frac{M}{B} = \chi = N \frac{\mu_A^2}{3kT}, \tag{13.34}$$

cioè la legge di Curie del paramagnetismo alle alte temperature.

13.5.2 Teoria Quantistica

Il concetto essenziale è il medesimo che nel caso classico, ma si deve ora tener conto del fatto che le possibili proiezioni del momento magnetico atomico nella direzione del campo esterno sono

$$(\mu_A)_z = -g\mu_0 M_J, \tag{13.35}$$

con $M_J = -J, -J+1, \ldots, +J$. Il campo magnetico B separa il livello definito dal numero quantico J in $(2J+1)$ livelli, spaziati di $g\mu_0 B$, dove g è il fattore di Landé (13.21).

La magnetizzazione media va ora calcolata tenendo conto dei livelli discreti sui quali si distribuiscono gli atomi a una certa temperatura.

$$M = Ng\mu_0 \frac{\sum_{-J}^{+J} M_J \cdot e^{M_J g \frac{\mu_0 B}{kT}}}{\sum_{-J}^{+J} e^{M_J g \frac{\mu_0 B}{kT}}}, \tag{13.36a}$$

che, ponendo al solito $x = g\mu_0 B/kT$, diventa

$$\begin{aligned}M &= Ng\mu_0 \frac{d}{dx}\left(\lg \sum_{-J}^{+J} e^{M_J x}\right) = Ng\mu_0 \frac{d}{dx} \lg\left(\frac{1 - e^{(2J+1)x}}{1 - e^x}\right) \cdot e^{-Jx} \\ &= Ng\mu_0 \frac{d}{dx} \lg \frac{\sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)x}{\sinh\frac{x}{2}} .\end{aligned} \tag{13.36b}$$

Eseguendo la derivata rispetto a x e operando la sostituzione

$$a = xJ = \frac{\mu_0 B}{kT} gJ, \tag{13.37}$$

si ottiene infine

$$M = Ng\mu_0 J B_J(a), \tag{13.38}$$

dove $B_J(a)$ è la funzione di Brillouin

$$B_J(a) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} a\right). \tag{13.39}$$

La funzione di Brillouin è analoga alla funzione di Langevin classica ma è definita solo per valori interi e semi-interi di J. Essa ha proprietà molto simili a quelle della funzione classica; in particolare, nel limite delle alte temperature ($kT \gg \mu_0 g J B, a \ll 1$), si può sviluppare la funzione tenendo conto che

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \ldots \tag{13.40}$$

Si ottiene allora

$$B_J(a) \simeq \frac{(J+1)}{J} \frac{a}{3} \simeq (J+1) \frac{\mu_0 B g}{3kT} . \tag{13.41}$$

La suscettività magnetica ad alte temperature è perciò

$$\chi = N\,\frac{g^2\mu_0^2 J(J+1)}{3kT}, \tag{13.42}$$

che coincide con la legge di Curie classica (13.34), purché si usi come momento magnetico dell'atomo l'espressione quantistica $\mu = \mu_0 g\sqrt{J(J+1)}$.

13.5.3 Modificazioni dovute al cristallo e paramagnetismo degli elettroni liberi

Nella formula precedente si è supposto che i momenti magnetici degli atomi isolati non vengano modificati quando gli atomi si trovano nel cristallo. Se però il campo cristallino è così forte che i momenti angolari dei singoli atomi non sono più buoni numeri quantici, la formula va modificata in modo da tenere conto del momento magnetico effettivo dell'atomo nel cristallo. In particolare, quando il valore di aspettazione di L_z è nullo nel cristallo, si ha quel che si suole chiamare un "congelamento" del momento orbitale e solo il momento angolare di spin contribuisce al momento magnetico per atomo. La formula (13.42) mantiene la sua validità pur di porre S in luogo di J.

Nel caso dei metalli poi, i singoli elettroni non risentono più della loro appartenenza agli atomi, ma si comportano come elettroni liberi dotati di spin 1/2. Essi occupano i livelli della banda di conduzione in modo che lo spin totale sia nullo in assenza di campo magnetico. In presenza di campo magnetico si ha uno squilibrio nel numero di elettroni con spin paralleli al campo e opposti al campo in modo da dare un momento magnetico complessivo non nullo, di molto inferiore

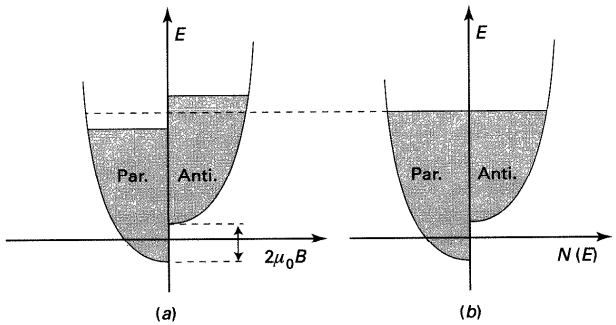


Figura 13.4
Numero di stati elettronici occupati a $T = 0$ in funzione dell'energia nel modello degli elettroni liberi. In (*a*) il campo B è stato appena applicato e la situazione è instabile. In (*b*) è rappresentata la situazione di equilibrio con un eccesso di spin paralleli al campo applicato.

però a quello che ci si aspetterebbe dalla (13.42) con $J = 1/2$. La situazione è schematizzata nella fig. 13.4.

La concentrazione di elettroni con momento magnetico μ_0 parallelo al campo magnetico è, indicando con $D(E)$ la densità di stati elettronici,

$$N_+ = \int_{-\mu_0 B}^{\infty} f(E)D(E+\mu_0 B)dE = \int_0^{\infty} dE f(E)D(E) + \mu_0 B D(E_F), \tag{13.43}$$

dove l'ultima uguaglianza è stata ottenuta sviluppando la funzione di Fermi per $kT \ll E_F$ e ricordando che $\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) \simeq -\delta(E-E_F)$. Analogamente la concentrazione di elettroni con spin opposto al campo è

$$N_- = \int_{\mu_0 B}^{\infty} dE f(E)D(E-\mu_0 B) = \int_0^{\infty} dE f(E)D(E) - \mu_0 B D(E_F). \tag{13.44}$$

La magnetizzazione è allora

$$M = \mu_0(N_+ - N_-) = 2\mu_0^2 B D(E_F). \tag{13.45}$$

La suscettività magnetica si ottiene immediatamente, e può essere posta in forma esplicita nel caso di elettroni liberi, ricordando l'espressione (v. cap. 8)

$$D(E_F) = \frac{3}{4}\,\frac{N}{E_F}\,. \tag{13.46}$$

Si ottiene allora l'espressione di Pauli

$$\chi = \frac{3}{2}\,\mu_0^2\,\frac{N}{E_F} = \frac{3}{2}\,\mu_0^2\,\frac{N}{kT_F}, \tag{13.47}$$

cioè un contributo praticamente indipendente dalla temperatura e molto inferiore a quello ottenuto dalla formula (13.42), perché in genere $T_F \gg T$. Ciò è in accordo con il risultato di carattere generale già discusso; solo gli elettroni vicino alla superficie di Fermi contribuiscono alle variazioni di energia e di correnti.

Per completezza occorre tener conto di altri effetti, come il contributo diamagnetico di Landau, dovuto alla quantizzazione dei livelli introdotta dal campo magnetico per cui

$$E_n(k_z, n) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \tag{13.48}$$

con $\omega_c = \frac{eB}{mc}$, e con degenerazione per unità di area $\frac{eB}{\hbar c}$. Tale contributo diminuisce

di $\frac{1}{3}$ l'espressione (13.47). La dimostrazione di tale risultato è matematicamente complessa, e viene riportata in appendice al capitolo.

Le osservazioni sperimentali confermano la teoria precedente, ma nel caso dei metalli di transizione occorre usare la (13.45) perché gli elettroni d contribuiscono alla densità di stati al livello di Fermi.

13.5.4 Paramagnetismo di Van Vleck

Oltre agli effetti precedentemente considerati esiste un altro contributo al paramagnetismo indipendente dalla temperatura e che non può essere interpretato come orientamento di dipoli. Esso è dovuto alla variazione dell'energia prodotta al secondo ordine dal termine $-B\mu_z$ che deve esser aggiunto all'hamiltoniana (13.27) ed è comunemente noto come "paramagnetismo di Van Vleck". Considerando gli stati eccitati E_n di autofunzioni ψ_n, tali che $\langle\psi_o|\mu_z|\psi_n\rangle \neq 0$, si ha per tale contributo

$$\Delta E \simeq 2NB^2 \sum_n \frac{|\langle\psi_0|\mu_z|\psi_n\rangle|^2}{E_n - E_0} \,. \tag{13.49}$$

Da tale espressione, usando la (13.4) si ricava immediatamente la suscettività χ. Poiché si tratta di un effetto al secondo ordine, esso è generalmente più piccolo dei precedenti. Tale termine compare anche per le sostanze diamagnetiche e deve essere preso in considerazione quando si voglia un accurato confronto con l'esperienza. Nei non metalli a temperatura elevata, questo è l'unico contributo indipendente dalla temperatura e può essere perciò separato dagli altri.

13.6 Ferromagnetismo

In particolari sostanze si ha una permeabilità magnetica molto grande ($\mu \simeq 1000$), e perciò si può avere un momento magnetico M anche in assenza di campo esterno. Questo fenomeno è stato chiamato ferromagnetismo perché tipico del ferro e di altri metalli di transizione. Nei paragrafi precedenti si è visto che l'orientazione statistica dei dipoli magnetici dei singoli atomi in presenza di un campo esterno non può in alcun modo produrre suscettività magnetiche elevate (χ rimane sempre dell'ordine di 10^{-6}). Per spiegare il ferromagnetismo occorre allora ammettere che i dipoli magnetici atomici non siano indipendenti, ma interagendo producano su ogni momento magnetico degli atomi un campo magnetico interno (campo locale) enormemente più grande di qualsiasi campo esterno si possa applicare.

Il meccanismo che fa interagire fra loro i dipoli elementari non ha analogo classico, ma è un risultato del principio di esclusione. Esso è dovuto sostanzialmente all'interazione di scambio tra elettroni su atomi diversi del cristallo. Tale interazione tende ad abbassare l'energia totale quando gli spin sono paralleli. Essa si esprime con l'hamiltoniana di Heisenberg

$$H_H = -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \tag{13.50}$$

nella quale J_{ij} indica l'integrale di scambio tra gli elettroni i e j localizzati su atomi diversi, e si suppone che sia di segno positivo. Nei materiali ferromagnetici l'interazione (13.50) è molto maggiore dell'interazione dipolo-dipolo fra i momenti magnetici degli elettroni su atomi diversi.

Gli elementi essenziali della fenomenologia sperimentale sono:

i) l'esistenza di una temperatura critica T_c, al di sotto della quale si ha magnetizzazione spontanea e al di sopra della quale sparisce la magnetizzazione spontanea e la suscettività segue la legge di Curie

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}; \tag{13.51}$$

ii) la presenza di un ciclo di isteresi per la magnetizzazione in funzione del campo applicato;

iii) un picco nel calore specifico C_V alla temperatura di transizione.

Tali effetti si spiegano con l'esistenza di un campo locale interno proporzionale alla magnetizzazione media (campo di Weiss) la cui origine microscopica è nell'interazione di Heisenberg (13.50).

13.6.1 Teoria fenomenologica

Si introduce un campo locale interno proporzionale alla magnetizzazione media

$$B_w = \lambda N \langle\mu\rangle, \tag{13.52}$$

dove $\langle\mu\rangle$ è il momento magnetico medio per atomo e λ è una costante fenomenologica. Il campo totale B_t che si esercita sul singolo momento magnetico è ora

$$B_t = B + \lambda N \langle\mu\rangle. \tag{13.53}$$

Il valore del momento magnetico medio dipende dalla temperatura, e, considerando come momento elementare soltanto quello di spin di ogni singolo elettrone ($\pm\mu_0$) dato che il momento orbitale dell'atomo non è più presente nel cristallo, si ottiene la media:

$$\langle\mu\rangle = 2\mu_0 \frac{\frac{1}{2} e^{\frac{\mu_0 B_t}{kT}} - \frac{1}{2} e^{-\frac{\mu_0 B_t}{kT}}}{e^{\frac{\mu_0 B_t}{kT}} + e^{-\frac{\mu_0 B_t}{kT}}} = \mu_0 \tanh \frac{\mu_0 B_t}{kT} \,. \tag{13.54}$$

Per spin totale S si ottiene più in generale, come nel caso della (13.38),

$$\langle\mu\rangle = g\mu_0 S B_s \left(\frac{\mu_0 B_t}{kT} gS\right). \tag{13.55}$$

dove B_s è equivalente alla funzione di Brillouin (13.39), con $J = S$, $g = 2$.

Il campo magnetico che va inserito nelle formule precedenti per ottenere il momento magnetico medio è il campo totale (13.53) visto da ogni atomo. Dalla (13.54) si ottiene perciò, per il caso $S = 1/2$,

$$N\langle\mu\rangle = N\mu_0 \tanh\left\{\frac{\mu_0}{kT}(B + \lambda N\langle\mu\rangle)\right\}. \tag{13.56}$$

Per $S > 1/2$, anziché la funzione $\tanh\left(\frac{\mu_0 H_t}{kT}\right)$ avremo la funzione di Brillouin $B_s(a)$ descritta nella (13.39), cioè

$$N\langle\mu\rangle = Ng\mu_0 S B_s\left[\frac{g\mu_0 S}{kT}(B + \lambda N\langle\mu\rangle)\right]. \tag{13.57}$$

La novità della presente trattazione rispetto a quella del paramagnetismo sta nel fatto che l'argomento della funzione che definisce la magnetizzazione contiene la magnetizzazione medesima, e perciò occorre risolvere un'equazione implicita per ottenere $M = N\langle\mu\rangle$. Nel limite delle alte temperature si ottiene, sviluppando la funzione di Brillouin in $\frac{g\mu_0 S B_t}{kT}$, come nella (13.41), o la tangente iperbolica nella (13.56)

$$N\langle\mu\rangle \simeq \frac{Ng^2\mu_0^2 S(S+1)}{3kT}[B + \lambda N\langle\mu\rangle]. \tag{13.58}$$

Dalla relazione precedente si può ricavare la magnetizzazione e si ottiene la legge della magnetizzazione in funzione della temperatura

$$N\langle\mu\rangle \simeq \frac{Ng^2\mu_0^2 S(S+1)}{3kT}\,\frac{B}{1 - \dfrac{\lambda N g^2\mu_0^2 S(S+1)}{3kT}}, \tag{13.59}$$

che si può scrivere nella forma

$$M = N\langle\mu\rangle \simeq \frac{N\mu^2 B}{3k(T - T_c)}, \tag{13.60a}$$

con

$$T_c = \frac{\lambda N g^2\mu_0^2 S(S+1)}{3k}. \tag{13.60b}$$

Questa è la legge di Curie-Weiss per le alte temperature. Essa è la stessa che per il paramagnetismo quando λ è una quantità estremamente piccola e si può porre $T_c = 0$. Nei solidi ferromagnetici T_c può essere anche superiore alla temperatura ambiente (1043°K nel Fe). In ogni caso, per $T > T_c$ si ha magnetizzazione solo se il campo esterno B è diverso da zero. Si ha però la catastrofe di magnetizzazione per $T = T_c$, e quindi si può avere un momento magnetico spontaneo per $T < T_c$. Tale magnetizzazione spontanea si ottiene risolvendo direttamente la (13.56) per $B \simeq 0$, o risolvendo più in generale la (13.57) con $B \simeq 0$.

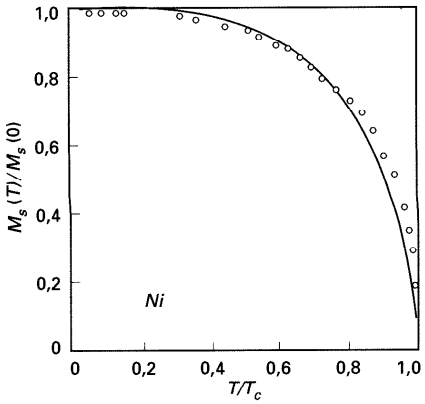


Figura 13.5
Magnetizzazione del nickel in funzione della temperatura. I dati sperimentali (P. Weiss e R. Forrer, Ann. Physik, **5**, 153 (1926)) si accordano con la curva teorica calcolata per $S = 1/2$ dalla equazione (13.61).

Consideriamo il caso generale, includendo le basse temperature, e per semplicità trattiamo il caso dello spin di un solo elettrone $S = 1/2$. A campo magnetico nullo, l'equazione per la magnetizzazione (13.56) diventa

$$M = N\langle\mu\rangle = N\mu_0 \tanh\left[\frac{\mu_0}{kT}\lambda N\langle\mu\rangle\right]. \tag{13.61}$$

La soluzione $\langle\mu\rangle = 0$ è banale e non fornisce informazioni fisicamente significative. Si ha però una seconda soluzione che al limite per $T \to 0$, cioè per $\tanh\left(\frac{\mu_0\lambda N\langle\mu\rangle}{kT}\right) \to 1$, tende al valore massimo della magnetizzazione $N\mu_0$. Questa è la soluzione di interesse fisico per la magnetizzazione spontanea; essa può essere seguita al variare di T e decresce al crescere di T fino al valore 0 che viene raggiunto in corrispondenza a T_c. L'andamento della magnetizzazione spontanea in funzione della temperatura è rappresentato nella fig. 13.5. La curva continua, che rappresenta la soluzione dell'equazione (13.61), è stata ottenuta riscrivendo tale equazione in forma parametrica

$$M = N\mu_0 \tanh\xi, \quad \text{e} \quad M = \frac{kT}{\mu_0\lambda}\xi, \tag{13.62}$$

e considerando le intersezioni delle due curve. Come si può vedere nella fig. 13.6 è chiaro che si hanno soluzioni con $M = 0$ e inoltre soluzioni con $M \neq 0$ solo per quelle temperature per le quali il coefficiente angolare della retta è inferiore a

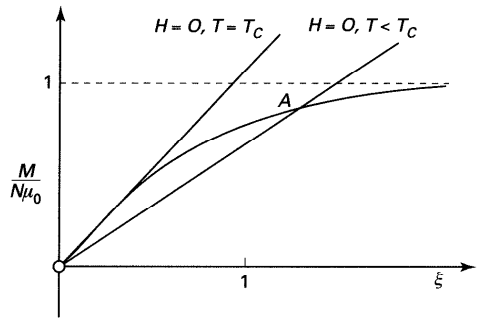


Figura 13.6
Soluzione grafica delle equazioni (13.62) per la magnetizzazione spontanea. Il punto di incontro A delle equazioni (13.62) esiste soltanto per $T < T_c$.

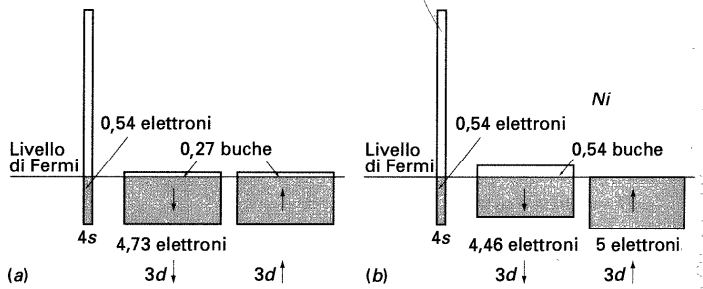


Figura 13.7
(*a*) Elettroni nelle bande di energia del Ni sopra la temperatura di Curie. Il momento magnetico totale è nullo poiché nella banda $3d$ il numero di spin su e di spin giù è uguale. (*b*) Elettroni nella banda di energia del Ni a $T = 0$. Le bande per gli elettroni a spin su sono separate dall'energia di scambio da quelle a spin giù. La banda ad energia inferiore è piena con 5 elettroni per atomo; quella a spin giù contiene 4.46 elettroni producendo così un contributo netto alla magnetizzazione di $0.54\mu_0$ per atomo. La banda $4s$ non contribuisce alla magnetizzazione. (Da C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 3ª Ed. (J. Wiley, New York, 1967) p. 462).

$\frac{kT_c}{\mu_0\lambda} \simeq N\mu_0$, cioè per $T < T_c = \frac{N\mu_0^2\lambda}{k}$, temperatura critica che coincide con la temperatura critica T_c delle (13.60) per $g = 2$ e $S = 1/2$.

I dati sperimentali della fig. 13.5 sono quelli del Nickel, ed è interessante

osservare che essi seguono bene la curva appropriata ad $S = 1/2$ anche se lo spin degli elettroni atomici è 1 in quanto il Nickel ha 8 elettroni nello stato d, unica orbita non completa. Questo significa che nel cristallo le bande s e le bande d si sovrappongono e uno degli elettroni s in media va negli stati d in modo che lo spin degli elettroni d risulti dell'ordine di $1/2$. In realtà si trova che in media il momento magnetico per atomo nel nickel è $0.54\mu_0$, il che significa che più della metà degli elettroni s passano nella banda d nel metallo e contribuiscono al ferromagnetismo. Gli elettroni della banda s non contribuiscono al ferromagnetismo in quanto si tratta di elettroni metallici che si comportano come elettroni liberi e compensano i loro spin. Il discorso precedente è esemplificato nella figura 13.7 dove sono schematizzate le occupazioni delle bande s e d del Nickel.

La trattazione sopra presentata giustifica la magnetizzazione spontanea con il postulare un campo locale, ma non spiega le ragioni microscopiche per l'esistenza di un campo locale così elevato in molte sostanze. L'interazione classica tra momenti magnetici è estremamente piccola e non può giustificare l'effetto. Occorre invocare le forze di scambio.

13.6.2 Teoria microscopica

La teoria fenomenologica precedentemente descritta viene giustificata con l'esistenza di un'interazione tra gli elettroni che è di origine quantistica e tende ad allineare i momenti magnetici di spin. Tale interazione, scoperta da Heisenberg nel 1928 e che porta il suo nome, è dovuta al principio di Pauli, per cui la funzione d'onda di un sistema a più elettroni deve essere antisimmetrica per ogni scambio di due particelle. L'interazione coulombiana produce allora un nuovo termine di interazione tra gli elettroni che è chiamato "forza di scambio" e tende ad allineare gli spin.

Per mostrare semplicemente come sorge tale termine consideriamo il caso di due elettroni con funzioni spaziali indipendenti $\psi_a(\vec{r})$ e $\psi_b(\vec{r})$ e funzioni di spin che possono essere α o β, autofunzioni di $S_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$, con autovalori $\frac{\hbar}{2}$ e $-\frac{\hbar}{2}$ rispettivamente. La funzione totale è di due tipi, ove si tenga conto dell'antisimmetria di scambio: una funzione di singoletto con $S = 0$ (spin opposti) della forma

$$\psi_{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1)\psi_a(\vec{r}_2)]\,\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \tag{13.63}$$

e uno stato di tripletto con $S = 1$ (spin paralleli) rappresentato dalle tre funzioni:

$$\psi_{S=1} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)]\cdot \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2); & S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]; & S_z = 0 \\ \beta(1)\beta(2); & S_z = -1. \end{cases} \tag{13.64}$$

Considerando l'hamiltoniana come costituita di tre termini $H(1) + H(2) + H(1,2)$, si vede che l'energia del primo stato è

$$E_{S=0} = E_a + E_b + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_a^\star(\vec{r}_1)\psi_b^\star(\vec{r}_2)H(1,2)\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) = E_a + E_b + J, \quad (13.65)$$

mentre l'energia del secondo stato è

$$E_{S=1} = E_a + E_b - J, \quad (13.66)$$

dove J è l'integrale di scambio il cui valore dipende criticamente dalla distanza media tra gli elettroni e tende a zero quando tale distanza è molto maggiore dei raggi atomici. Se si considerano due elettroni, ciascuno dei quali appartenente a un atomo diverso e con funzioni indipendenti ψ_a e ψ_b, il termine di scambio si può scrivere esplicitamente a partire dall'hamiltoniana degli atomi e tra gli elettroni:

$$J = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_a^\star(r_1)\psi_b^\star(r_2) \left[-\frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_a|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_b|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \right] \psi_a(r_2)\psi_b(r_1), \quad (13.67)$$

dove i primi due termini corrispondono all'interazione coulombiana di un atomo sull'elettrone dell'altro atomo e gli ultimi termini all'interazione interelettronica e interionica. Se gli elettroni appartengono a due atomi diversi e J è negativo (elettroni debolmente legati agli atomi in modo che l'interazione attrattiva con il nucleo dell'altro atomo prevalga sulla repulsione tra i due elettroni) lo stato a energia più bassa è quello con $S = 0$, cioè gli spin tendono ad essere opposti. Questo è il caso del legame covalente, di cui tipico esempio è la molecola di idrogeno; nei cristalli, come abbiamo menzionato, esempi di tale legame sono i composti covalenti e i bieccitoni. Se gli elettroni appartengono ad atomi diversi e J è positivo (elettroni con funzioni di onda localizzate vicino al proprio nucleo come gli elettroni d e f di metalli di transizione e terre rare) lo stato a energia più bassa è quello con $S = 1$, cioè gli spin tendono ad essere allineati e questo genera il campo locale e il ferromagnetismo.

Si può scrivere la variazione di energia dovuta all'allineamento degli spin di due particelle, come un'hamiltoniana di Heisenberg di interazione spin-spin della forma

$$H_H = -\frac{2}{\hbar^2} J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (13.68a)$$

e per il caso di più particelle

$$H_H = -\frac{2}{\hbar^2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (13.68b)$$

dove il termine J_{ij} indica integrali di scambio (13.67) alle diverse distanze, e

per le diverse particelle. Che il termine (13.68) sia un'espressione che rappresenta la interazione spin-spin e produca la differenza di energia data dalla (13.65) e (13.66) tra gli stati a spin opposti e a spin paralleli si può vedere considerando che lo spin totale S_T

$$S_T^2 = (S_1 + S_2)^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (13.69)$$

è una costante del moto con autovalore $S(S+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$, o 0, per lo stato di tripletto e singoletto rispettivamente, e che S_1^2 e S_2^2 sono pure costanti del moto con autovalori $\frac{3}{4}\hbar^2$. Perciò $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ è pure una costante del moto con autovalori $\frac{\hbar^2}{4}$ e $-\frac{3}{4}\hbar^2$ per tripletto e singoletto. Le energie (13.65) e (13.66) possono essere scritte nella forma operatoriale

$$E = E_a + E_b + J\left(1 - \frac{S_T^2}{\hbar^2}\right), \quad (13.70)$$

che diventa, sostituendo la (13.69) con i rispettivi autovalori

$$E = E_a + E_b - \frac{J}{2} - 2\frac{J}{\hbar^2}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (13.71)$$

da cui si vede che il termine operatoriale dipendente dagli spin relativi è l'ultimo termine, ed è proprio della forma (13.68).

L'esistenza o meno del ferromagnetismo è determinata dal segno di J, che dipende dalla distanza tra gli atomi cui gli elettroni appartengono e dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda. Nel termine di interazione $H(1,2)$ si ha un contributo negativo del tipo

$$-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}, \quad (13.72)$$

che prevale a corte distanze, e un contributo positivo del tipo

$$\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}}, \quad (13.73)$$

che prevale a distanze maggiori. L'andamento dell'integrale di scambio in funzione della distanza interatomica è perciò del tipo rappresentato nella fig. 13.8. Esso ci mostra che nella somma (13.68) occorre considerare solo i primi o al massimo i secondi vicini perché a distanze maggiori J è nullo. Dall'andamento dell'integrale di scambio riportato in fig. 13.8 si può anche osservare che, quando gli atomi si avvicinano molto rispetto all'estensione spaziale delle funzioni d'onda, J diventa negativo e si ha tendenza ad antiallineare gli spin come nel legame covalente. In tal caso il cristallo è antiferromagnetico.

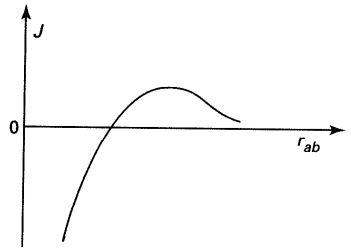


Figura 13.8
Andamento del valore dell'integrale di scambio in funzione della distanza interatomica.

Non rimane ora, per completare la teoria del ferromagnetismo o dell'antiferromagnetismo, che collegare l'hamiltoniana di interazione (13.68) al campo locale di Weiss, e stabilire una relazione tra il valore di J e il parametro λ, entrambi legati alla temperatura critica. Il campo di Weiss della (13.52) può essere espresso dalla (13.68) come l'energia divisa per il momento magnetico, per cui, essendo il momento magnetico $g\,\frac{\mu_0 \vec{S}_i}{\hbar}$, considerando il campo relativo all'elettrone i, abbiamo

$$B_w = \lambda\langle\mu\rangle N = \left(\frac{2}{\hbar^2}\sum_j J_{ij}\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j\right)\frac{\hbar}{g\mu_0 S_i}, \tag{13.74}$$

da cui, essendo per tutti gli $\vec{S}_j$ degli atomi vicini

$$\langle\mu\rangle \simeq \frac{\mu_0 g}{\hbar}\langle S_j\rangle, \tag{13.75}$$

si ottiene

$$\lambda = \frac{1}{N}\,\frac{2\sum_j J_{ij}}{g^2\mu_0^2}\,. \tag{13.76}$$

Se si considerano solo i primi vicini in numero z con integrale di scambio J si ottiene

$$\lambda = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_0^2}\,. \tag{13.77}$$

Questo consente di esprimere la temperatura critica T_c soltanto in funzione dell'integrale di scambio, del numero dei primi vicini e dello spin. Tenendo presente la (13.60), possiamo scrivere

$$T_c = \frac{\lambda N g^2\mu_0^2(S+1)S}{3k}\,. \tag{13.78}$$

e quindi, per la (13.77),

$$T_c = \frac{2zJS(S+1)}{3k}\,. \tag{13.79}$$

Nel caso del ferro per esempio, se si prende $S = 1$, e $z = 8$ perché la struttura è cubica a corpo centrato, si vede che la temperatura di Curie (1043°K) corrisponde a un valore di J di circa $1{,}2\cdot 10^{-2}$ eV, che è dello stesso ordine che si può ottenere calcolando l'integrale (13.67) con funzioni atomiche degli elettroni d.

13.6.3 Ordine magnetico

Finora abbiamo tacitamente supposto che gli atomi di una sostanza ferromagnetica siano tutti uguali e che i momenti magnetici di spin dei vari atomi (uguali a $n_B\mu_0$) siano tutti allineati a causa dell'interazione di Heisenberg. Questa descrizione è corretta per gli elementi ferromagnetici che, come si vede in tabella 13.3 sono Fe, Co, Ni, Gd e Dy.

Esistono però altre sostanze composte nelle quali i momenti magnetici dei vari atomi hanno strutture ordinate (vedi fig. 13.9).

Nel caso in cui gli spin siano tutti paralleli si avrà ovviamente una sostanza ferromagnetica caratterizzata dal valore di saturazione della magnetizzazione spontanea e dal numero effettivo n_B dei magnetoni di Bohr. Alcune di queste sostanze sono riportate in tabella 13.3, ove è indicata anche la temperatura di Curie.

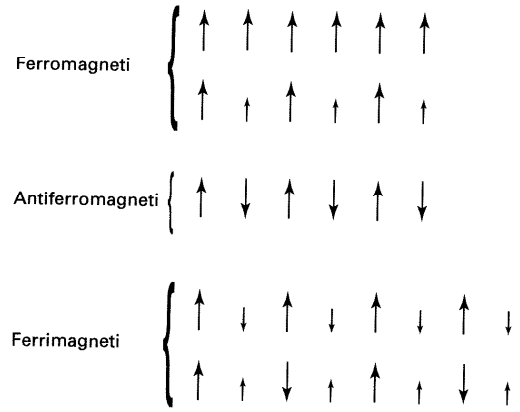


Figura 13.9
Possibili strutture magnetiche con spin ordinati.

Tabella 13.3
Proprietà di alcune sostanze magnetiche.

	M_{sat} a 0°K (gauss)	n_B	T_c (K)
Sostanze ferromagnetiche			
Fe	1752	2.219	1043
Co	1446	1.715	1394
Ni	510	0.604	631
Gd	1980	7.12	293
Dy	3000	6.84	85
EuO	1910	6.9	77
EuS	1184	6.82	16.5
MnAs	870	3.4	318
Cu_2MnAl	726	4.0	630
Sostanze antiferromagnetiche			
MnO			122
FeO			198
CoO			291
NiO			600
$KMnF_3$			88.3
$KFeF_3$			115
MnF_2			67.3
VS			1040
CrSb			723
Sostanze ferrimagnetiche			
Fe_3O_4 (magnetite)	510	4.1	858
$CoFe_2O_4$	475	3.7	793
$NiFe_2O_4$	300	2.4	858
$CuFe_2O_4$	160	1.3	728
$MgFe_2O_4$	140	1.1	713
$MnFe_2O_4$	560	5.0	573
$Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG)	195	5.0	560

M_{sat}: magnetizzazione di saturazione (in gauss);
n_B: momento magnetico (in unità di μ_0) per atomo o per unità di formula;
T_c: temperatura critica di Curie e di Néel (per le sostanze antiferromagnetiche).
I dati sono stati ricavati da: F. Keffer, Handbuch der Physik, vol. 18, parte 2. (Springer, N.Y. 1966).

Un altro possibile ordine magnetico, come già spiegato, è quello antiferromagnetico: gli spin di due atomi vicini, a causa del valore negativo dell'integrale di scambio (13.67), sono antiparalleli. In questo caso si ha una cancellazione dei momenti magnetici macroscopici, ma l'ordine magnetico persiste fino alla temperatura critica, che per le sostanze antiferromagnetiche è detta temperatura di Néel.

Nelle strutture cristalline più complesse, con atomi di differente momento magnetico, la magnetizzazione risultante dagli ordinamenti ferromagnetico ed antiferromagnetico degli spin dei diversi sottoreticoli può essere diversa da zero: è questo il caso delle ferriti, il cui prototipo è la magnetite Fe_3O_4. Le sostanze con le proprietà magnetiche del tipo della ferrite sono chiamate ferrimagnetiche. Le più comuni possono essere pensate come costituite da due ossidi, uno di metallo bivalente, l'altro di uno trivalente. Nel caso della magnetite essi sono FeO e Fe_2O_3, poiché il Fe può essere sia bivalente che trivalente. Gli ioni trivalenti hanno un ordine di tipo antiferromagnetico ed i loro momenti magnetici si cancellano e quindi la magnetizzazione deriva dall'ordine ferromagnetico degli ioni bivalenti. Sempre in tab. 13.3 sono riportati alcuni esempi di ferrimagneti.

Le simmetrie prodotte dall'ordine magnetico sono misurabili mediante la diffrazione elastica di neutroni, descritta al cap. 2. Quando la cella magnetica ha una simmetria diversa dalla cella cristallina compaiono nuovi picchi di diffrazione a temperature inferiori alla temperatura di transizione. Mostriamo ad esempio in fig. 13.10 la diffrazione di neutroni in MnO con evidenza di un picco (111) relativo

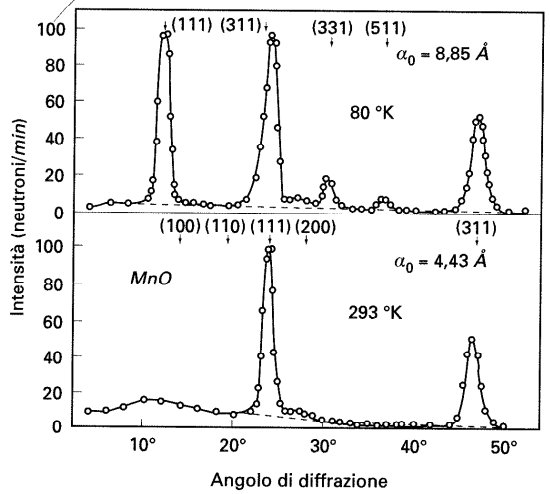


Figura 13.10
Diffrazione elastica di neutroni in MnO sopra e sotto la temperatura di Néel, $T_c = 122°K$. (Da C.G. Shull, W.A. Strauser e E.O. Wollau, Phys. Rev. **83**, 333 (1951)). Si noti come in presenza di ordine antiferromagnetico (a 80°K) la cella elementare "magnetica" abbia un parametro reticolare $a_0 = 8.85$ Å doppio di quello del reticolo cristallino $a_0 = 4.43$ Å. Ad alta temperatura gli ioni Mn^{2+} sono ancora magnetici, ma non sono più ordinati.

ad una cella magnetica con parametro reticolare doppio di quello cristallino; essa indica l'esistenza dello stato antiferromagnetico sotto la temperatura di Néel. Nei ferrimagneti (es. la magnetite Fe_3O_4) la struttura dei picchi di diffrazione non cambia, ma alcune riflessioni hanno un forte contributo magnetico e cambiano di intensità sotto la temperatura di Curie.

13.6.4 Onde di spin e "magnoni"

Accenniamo brevemente al fatto che è possibile produrre eccitazioni relative allo stato ferromagnetico fondamentale, in cui gli spin su atomi diversi sono allineati, producendo un disorientamento relativo degli spin con andamento periodico nello spazio caratterizzato da una lunghezza d'onda λ. Una tale eccitazione è indicata schematicamente nella fig. 13.11, nella quale la deviazione è in una sola dimensione e si è scelta la lunghezza d'onda $12a$, essendo a la distanza reticolare. È evidente che si possono ottenere lunghezze d'onda arbitrariamente grandi permettendo che le deviazioni di spin avvengano sulla superficie di coni, con successivi spin ruotati di una fase costante.

Il problema di calcolare l'energia di queste onde in funzione di $\vec{k}$ è del tutto analogo a quello discusso per il caso dei fononi, con la differenza che l'interazione tra gli spin che occorre considerare è ottenuta in base all'hamiltoniana di Heisenberg anziché dovuta all'interazione elastica. Anche qui si ottiene una relazione di dispersione simile alle curve fononiche, in cui però, per piccoli $\vec{k}$ la frequenza è proporzionale a k^2, anziché essere lineare in k.

Per meglio definire le precedenti asserzioni consideriamo per semplicità una catena lineare di N spin ciascuno del valore $S = 1/2$ accoppiati solo con i primi vicini dall'interazione di Heisenberg:

$$H = -2J \sum_{n=1}^{N} S_n \cdot S_{n+1} \tag{13.80}$$

ove J è l'integrale di scambio e $\hbar S_n$ è il momento angolare di spin nel sito n-esimo. Lo stato fondamentale è quello con tutti gli spin paralleli nel quale l'energia del sistema vale

$$U_0 = -2NJS(S+1). \tag{13.81}$$

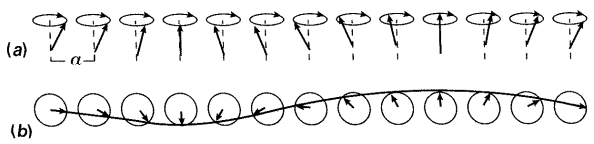


Figura 13.11
Onde di spin in una catena lineare vista in prospettiva (*a*) e vista dall'alto (*b*).

Se capovolgiamo uno spin della catena l'energia aumenta e diventa, tenendo conto delle due interazioni con i primi vicini,

$$U_1 = U_0 + 8JS(S+1). \tag{13.82}$$

Si possono tuttavia ottenere eccitazioni di energia più bassa sparpagliando il disallineamento su tutta la catena di spin e creando così le *onde di spin* o, quando tali eccitazioni vengono quantizzate, i *magnoni*. In un modello classico l'hamiltoniana di Heisenberg è sostituita con l'energia di un dipolo magnetico $\mu_n = g\mu_0 S_n$ in un campo magnetico efficace $\vec{B}_n$. La (13.80) diventa allora

$$U = -\frac{1}{2} \sum_n \vec{\mu}_n \cdot \vec{B}_n. \tag{13.83}$$

Per far coincidere la (13.80) con la (13.83) dobbiamo supporre che il campo magnetico efficace che agisce sullo spin S_n sia

$$\vec{B}_n = -\frac{2J}{g\mu_0} (\vec{S}_{n-1} + \vec{S}_{n+1}). \tag{13.84}$$

Imponendo che la derivata rispetto al tempo del momento angolare sia uguale alla coppia che agisce sullo spin, si avrà:

$$\hbar \frac{d\vec{S}_n}{dt} = \vec{\mu}_n \wedge \vec{B}_n \tag{13.85}$$

ossia

$$\frac{d\vec{S}_n}{dt} = -\frac{g\mu_0}{\hbar} (\vec{S}_n \wedge \vec{B}_n) = \frac{2J}{\hbar} \vec{S}_n \wedge (\vec{S}_{n-1} + \vec{S}_{n+1}). \tag{13.86}$$

L'equazione (13.85) contiene prodotti di spin e quindi non è lineare. Se si suppone che la magnetizzazione media degli spin (presa lungo l'asse z) vari di poco, si può scrivere:

$$\vec{S}_n = \vec{S}_z + \vec{\sigma}_n \tag{13.87}$$

ove $\vec{\sigma}_n$ è un piccolo vettore nel piano (x, y).

Sostituendo la (13.87) nella (13.86) si ottiene, trascurando i termini quadratici in σ,

$$\frac{d\vec{\sigma}_n}{dt} = \frac{2J}{\hbar} \vec{S}_z \wedge (\vec{\sigma}_{n-1} - 2\vec{\sigma}_n + \vec{\sigma}_{n+1}). \tag{13.88}$$

Le componenti lungo gli assi x ed y possono essere scritte in forma esplicita

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma_n}{dt}\right)_y &= \frac{2J}{\hbar} S_z(\sigma_{n-1} - 2\sigma_n + \sigma_{n+1})_x \\ \left(\frac{d\sigma_n}{dt}\right)_x &= -\frac{2J}{\hbar} S_z(\sigma_{n-1} - 2\sigma_n + \sigma_{n+1})_y. \end{aligned} \tag{13.89}$$

Introducendo la variabile complessa $\sigma^+ = \sigma_x + i\sigma_y$ le (13.89) possono essere scritte in un'unica equazione; moltiplicando la seconda per i e sottraendo si ottiene:

$$i\frac{d\sigma_n^+}{dt} = -\frac{2J}{\hbar} S_z(\sigma_{n-1}^+ - 2\sigma_n^+ + \sigma_{n+1}^+). \tag{13.90}$$

Questa equazione è molto simile a quella ricavata per la propagazione delle onde elastiche (6.32). Come allora cerchiamo una soluzione ondulatoria del tipo:

$$\sigma_n^+ = Ae^{i(kna - \omega t)}, \tag{13.91}$$

ove a è il parametro reticolare.

Sostituendo la (13.91) nella (13.90) si trova:

$$\omega = -\frac{2J}{\hbar} S_z(e^{-ika} + e^{+ika} - 2)$$

ossia:

$$\hbar\omega = 4JS_z(1 - \cos ka). \tag{13.92}$$

Notiamo che anche le onde di spin come le onde reticolari sono soluzioni periodiche con periodo $2\pi/a$.

In questa descrizione classica l'onda σ^+ rappresenta una precessione dello spin attorno alla direzione z e la differenza di fase fra due spin contigui lungo la catena è ka. L'equazione (13.92) rappresenta la dispersione $\omega(k)$ delle onde di spin. Per grandi lunghezze d'onda $ka \ll 1$, sviluppando in serie il coseno si ottiene

$$\hbar\omega \simeq 2JS_z a^2 k^2. \tag{13.93}$$

Si noti che la frequenza delle onde di spin per k piccoli cresce quadraticamente come k^2 a differenza delle onde elastiche che crescono linearmente in funzione di k. L'andamento dell'energia si può scrivere

$$E = \hbar\omega = 2JS_z a^2 k^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \tag{13.94}$$

Essa è rappresentabile con particelle, i magnoni, di massa effettiva m^* legata ai parametri tipici del materiale ferromagnetico, analogamente al caso degli elettroni, ma in questo caso tali particelle non obbediscono al principio di esclusione di Fermi. Si possono avere, ad una data frequenza, tante onde di spin quante si vuole: come i fononi, anche i magnoni sono bosoni.

Questi stessi risultati possono essere ricavati in modo più elegante usando le matrici di spin di Pauli e mostrando l'equivalenza di $\sigma^+ = \sigma_x + i\sigma_y$ e $\sigma^- = \sigma_x - i\sigma_y$ con operatori che alzano o abbassano di uno il valore della proiezione S_z dello spin.

Le onde di spin sono quantizzate in modo del tutto analogo a quanto visto per i fononi al cap. 6; le energie sono multipli interi di $\hbar\omega_k$, e il quanto elementare di onda di spin è chiamato "magnone" per indicarne l'origine magnetica. Anche il numero di magnoni presenti a una data temperatura è dato dalla distribuzione statistica di Bose-Einstein

$$n_k = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{kT}} - 1}. \tag{13.95}$$

Su questa base, con procedimento del tutto analogo a quello seguito per i fononi, si può determinare il calore specifico dovuto a queste eccitazioni, che sono presenti solo quando la temperatura scende sotto T_c. Per questo il calore specifico presenta un picco discontinuo in corrispondenza alla temperatura di transizione T_c.

Dal punto di vista sperimentale, si può evidenziare in modo diretto la presenza delle onde di spin mediante la diffusione anelastica dei neutroni perché il momento magnetico dei neutroni interagisce con il momento magnetico degli elettroni e può creare o distruggere magnoni. La sezione d'urto per interazione neutrone-elettrone

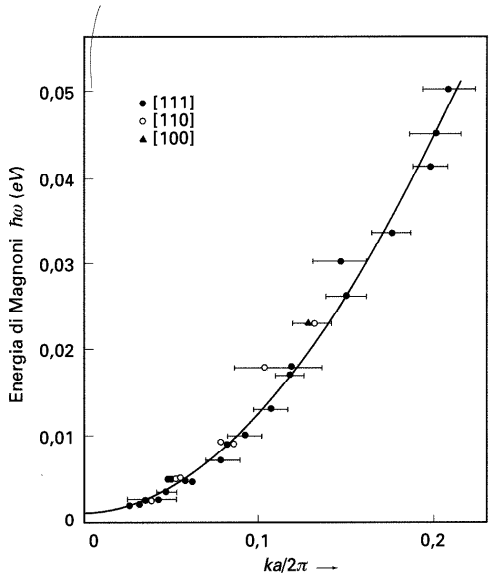


Figura 13.12
Curva di dispersione di onde di spin misurata in una lega di Fe-Co mediante diffrazione anelastica di neutroni. (Da R.N. Sinclair e B.N. Brockhouse, Phys. Rev. **120**, 1638 (1960)). La dipendenza quadratica di $\hbar\omega$ da k è valida per piccoli k.

è dello stesso ordine di quella neutrone-nucleo e perciò nei materiali magnetici la diffusione anelastica dei neutroni fornisce una misura dello spettro magnonico.

Nella figura 13.12 presentiamo una delle prime curve di dispersione di onde di spin, ottenuta con diffusione anelastica di neutroni in un ferromagnete (una lega Fe-Co).

Un modo molto efficace di misurare i "magnoni" e la loro legge di dispersione è anche quello di usare la diffusione anelastica della luce. Per effetto Raman, con le modalità discusse al cap. 7, in un materiale ferromagnetico al di sotto della temperatura di transizione T_C si produce l'eccitazione di un "magnone", e si può osservare un picco di luce diffusa alla frequenza ω_q e con impulso $\hbar\vec{q}$, verificando le stesse condizioni descritte al cap. 7. A scopo di esempio riportiamo in fig. 13.13 le misure di effetto Raman in tellururo di cadmio e manganese; esse evidenziano un picco magnonico sotto la temperatura di transizione, che si aggiunge agli ordinari picchi fonomici.

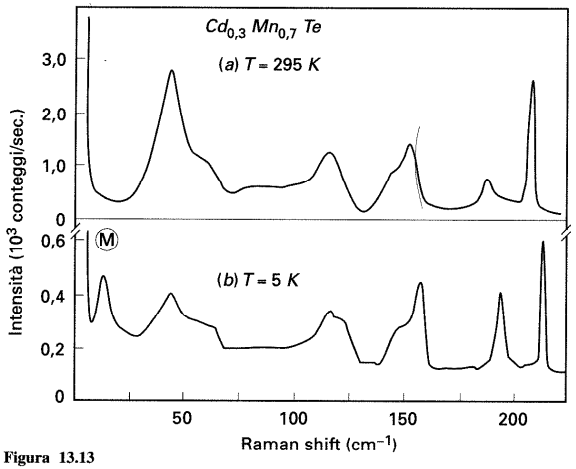


Figura 13.13
Rivelazione dell'eccitazione del magnone in $Cd_{0.3}Mn_{0.7}Te$, nella fase antiferromagnetica. Per confronto si mostra lo spettro Raman a temperatura ambiente (a), e a temperatura inferiore alla temperatura di transizione ($T_N \simeq 36$ K). La risonanza da magnone è indicata con la lettera (M). (Da S. Venugopalan, A. Petrou, R.R. Galazka, A.K. Ramdas e S. Rodriguez. Phys. Rev. **B25**, 2681 (1982)).

13.6.5 Domini ferromagnetici e isteresi

Le trattazioni precedenti considerano il cristallo ferromagnetico elementare con gli spin tutti allineati alla temperatura dello zero assoluto, ma in pratica questo è vero solo su scala microscopica. In un campione cristallino la magnetizzazione

totale può essere molto inferiore a quella teorica perché regioni diverse del cristallo hanno il campo magnetico orientato in direzioni diverse. Una regione del cristallo con gli spin tutti paralleli si chiama un dominio, e il ferromagnete è costituito di tanti domini con campo magnetico interno diversamente orientato.

La più diretta evidenza sperimentale dell'esistenza dei domini magnetici è fornita dal metodo delle polveri, sviluppato da F. Bitter. Questo consiste nel depositare una goccia di una sospensione colloidale di materiale ferromagnetico finemente suddiviso (ad es. magnetite) sulla superficie preparata del campione ferromagnetico in esame. Poiché il campo magnetico locale è più forte vicino ai confini dei domini, le particelle della sospensione si addensano in queste zone ed i domini possono essere identificati con osservazioni al microscopio (fig. 13.14).

L'origine fisica dei domini magnetici può essere spiegata in termini generali di minimizzazione dell'energia. In presenza di un solo dominio (fig. 13.15a) si genera

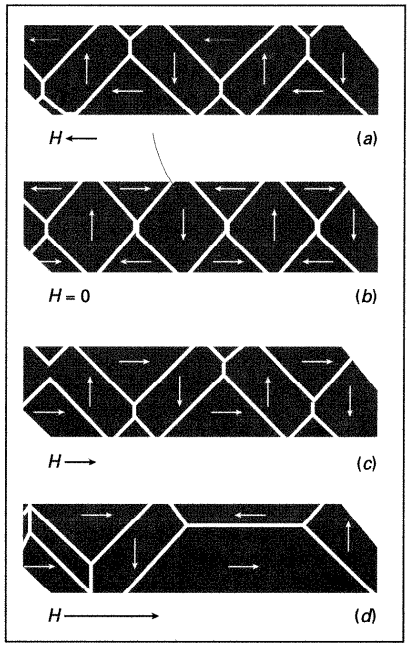


Figura 13.14
Domini magnetici in un cristallo di ferro e loro variazioni con l'applicazione di un campo magnetico esterno B. (Da R.W. de Blois e C.D. Graham, J. Appl. Phys. **29**, 931 (1958)).

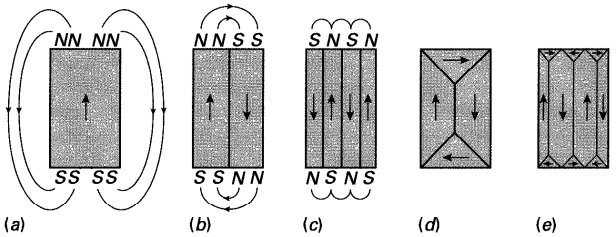


Figura 13.15
Diversi domini magnetici opportunamente orientati. La stabilità aumenta da (*a*) ad (*e*) in quanto viene ridotta o annullata l'energia magnetica al di fuori del cristallo.

un campo magnetico in tutto lo spazio che circonda il ferromagnete e l'energia di questo campo sarà proporzionale a $\frac{1}{8\pi}\int H^2 d\vec{V}$. La presenza di due domini magnetici (fig. 13.15b) diminuisce di molto l'estensione spaziale del campo anche se una certa energia è necessaria per creare la parete fra i domini. La configurazione più stabile è quella a multidomini (fig. 13.15c, d ed e) in cui l'energia magnetica fuori dal campione è nulla e sono presenti "domini di chiusura" con magnetizzazione ortogonale a quella dei domini rettangolari. Le pareti di separazione fra questi domini formano un angolo di 45° con le direzioni di magnetizzazione in entrambi i tipi di dominio. La componente della magnetizzazione normale a tali pareti è continua nell'attraversare le pareti e quindi non ci sono poli liberi e non c'è campo magnetico associato alla magnetizzazione. Il volume dei domini magnetici può variare da 10^{-2} a 10^{-6} cm^3.

Le pareti tra i domini, tuttavia, si spostano sotto l'azione di un campo magnetico ed i domini con la direzione della magnetizzazione uguale a quella del campo esterno crescono a spese degli altri finché il cristallo si riduce ad un unico dominio e acquista la magnetizzazione massima. L'andamento della magnetizzazione in funzione del campo applicato non può essere tuttavia reversibile, perché togliendo il campo non si ricostituiscono i domini e questo spiega l'isteresi magnetica di queste sostanze.

L'andamento della magnetizzazione M, o di $B = H + 4\pi M$, in funzione del campo magnetico applicato in un campione vergine è rappresentato dalla curva O-A-C-D in fig. 13.16. Successive variazioni del campo applicato producono una induzione che presenta il ciclo di isteresi.

La forza coercitiva H_c è definita come il campo magnetico inverso necessario ad annullare l'induzione magnetica di un campione inizialmente magnetizzato alla saturazione. Il valore della forza coercitiva varia moltissimo da materiale a materiale e dipende dai vari trattamenti. Esso può essere di 10^4 Gauss in magneti permanenti di alta stabilità (Fe, Pt) e può ridursi a 0.5 Gauss in lamierini per

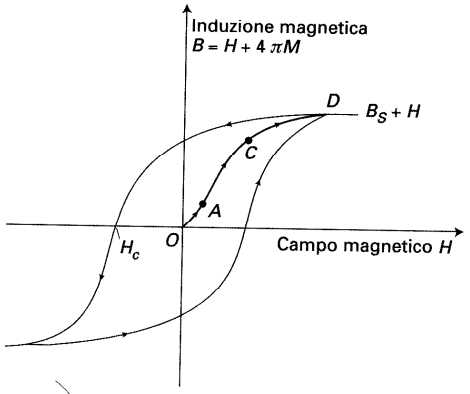


Figura 13.16
Curva della magnetizzazione. L'induzione magnetica B in un campione "vergine" cresce per spostamento reversibile delle pareti dei domini $O - A$, per spostamento irreversibile $A - C$, per rotazione di domini $C - D$. In figura è indicato il campo coercitivo $-H_c$ e il ciclo di isteresi.

trasformatori commerciali a FeSi oppure a 10^{-3} Gauss in trasformatori per impulsi (Supermalloy). Siccome l'energia dissipata in un ciclo di isteresi è dell'ordine di $\vec{H}_c \cdot \vec{B}_{sat}$ è chiaro che la forza coercitiva determina in gran parte le perdite per isteresi. L'energia coercitiva diminuisce in materiali molto puri, o che abbiano subito il processo di ricottura e cresce in presenza di precipitati e in materiali composti di particelle granulari finissime. In questo caso una particella di $10^{-5} - 10^{-6}$ cm di diametro è sempre magnetizzata come un monodominio ed il rovesciamento della magnetizzazione non può avvenire con il moto delle pareti (che richiede deboli campi) ma solo con la rotazione della magnetizzazione di tutta la particella, processo che può richiedere campi magnetici molto intensi.

Come esempio di un'importante applicazione dei precedenti concetti menzioniamo le sottili lamine magnetiche di Ferro-Silicio, la cui caratteristica è di avere grani monocristallini di dimensioni macroscopiche (tipicamente da 5 a 20 mm) con un solo dominio, tutti orientati nella direzione cristallografica [100], che è direzione di facile magnetizzazione. Le tecnologie di produzione sono basate su processi di ricristallizzazione secondaria, che, a partire da processi di laminazione e cottura primaria che producono lamine contenenti monocristalli (grani) di alcuni μ m, con una lenta ricottura in presenza di azoto, consentono di realizzare una crescita abnorme dei grani cristallini di orientazione [100] a spese degli altri grani cristallini, arrivando ad occupare buona parte del volume disponibile. Questo consente di avere lamine di piccole dimensioni e di grande permeabilità magnetica nella direzione [100], che è vicina alla direzione di laminazione. Il materiale viene

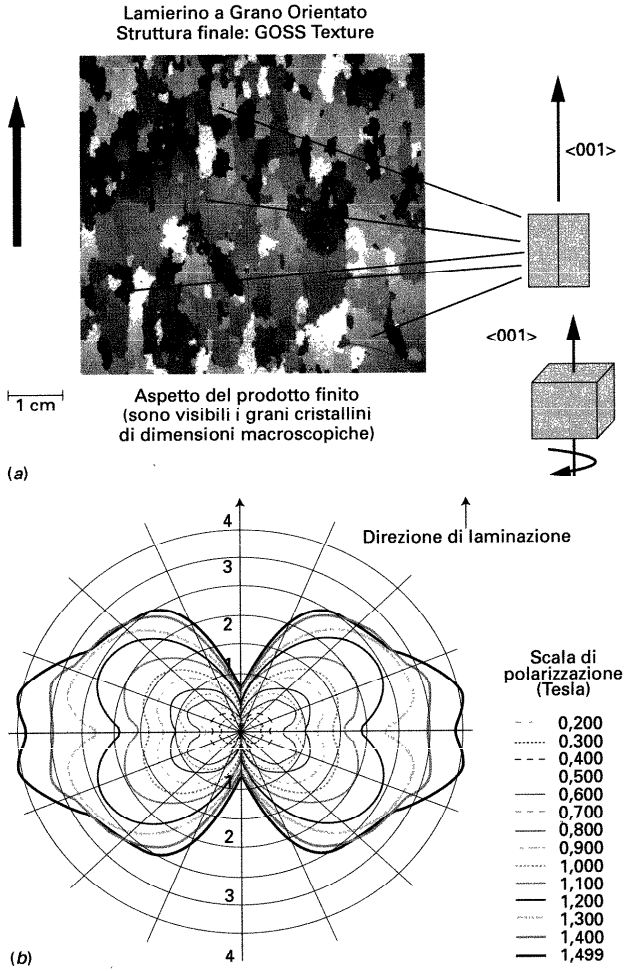


Figura 13.17
Aspetto di lamine di acciai magnetici: (*a*) prodotto finito (con buona visibilità dei grani di dimensioni macroscopiche), (*b*) grano orientato in direzione ⟨001⟩ nel piano {110} durante il processo di crescita secondaria.
(Cortesia di S. Fortunati, S. Cicalè e G. Abruzzese, Centro Sviluppo Materiali, Roma).

prodotto in spessori molto sottili (0.2-0.5 mm) e con aggiunte di Si, allo scopo di massimizzarne la resistività e ridurre quindi le correnti di Foucault e le perdite di energia. I grani cristallini macroscopici attraversano tutto lo spessore della lamina, che assume quindi un aspetto bidimensionale come mostrato nella fig. 13.17. Tali lamierini magnetici sono di grande impiego nei nuclei dei trasformatori elettrici, che possono così assumere dimensioni molto più piccole, ed avere le proprietà migliori. Il loro mercato mondiale è di milioni di tonnellate.

Un'altra applicazione fondamentale del ferromagnetismo si trova nelle memorie magnetiche di uso comune ed assai meno costose delle memorie a semiconduttore, menzionate al cap. 11. Esse sono basate sul fatto che il passaggio di corrente in una data direzione magnetizza il materiale, orientandone i domini, e la risposta ad un successivo passaggio di corrente è diversa se il materiale è stato magnetizzato o non lo è stato. L'esistenza dei due stati consente di stabilire un sistema binario di scrittura e di lettura.

13.7 Appendice

13.7.1 Calcolo esplicito del diamagnetismo di Landau

Valutare il contributo diamagnetico del gas di elettroni liberi, dovuto alla quantizzazione di Landau, presenta qualche difficoltà di carattere matematico. Un metodo pratico e relativamente semplice viene qui descritto. Esso è basato sull'uso dello sviluppo di Fourier del potenziale vettore

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum \vec{A}_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}, \tag{A1}$$

e sul considerare il limite $q \to 0$, appropriato a campi uniformi. Si suppongono condizioni periodiche al contorno di un volume cubico di lato L, e perciò $\vec{q} \equiv \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, $(|n_i| \leq N, L = Na)$ e

$$\vec{A}_q = \frac{1}{V}\int_V d\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} A(\vec{r}). \tag{A2}$$

Si ha $\vec{A}_q = \vec{A}^*_{-q}$ poiché $\vec{A}(\vec{r})$ è reale, e $\vec{q}\cdot\vec{A}_q = 0$, perché la gauge è scelta in modo che sia $\nabla\cdot\vec{A} = 0$. Il vantaggio è di operare sugli sviluppi di Fourier di tutte le grandezze fisiche, salvo poi ricordare che, essendo la suscettività indipendente da $\vec{r}$, basta considerare il termine $\chi(0)$. Tutte le grandezze fisiche, e quindi la magnetizzazione $\vec{M}$, si possono esprimere in funzione di A_q, e di qui si può ricavare la suscettività magnetica $\chi = \frac{M}{B}$.

Usando le trasformate di Fourier per tutte le grandezze si ha infatti

$$\vec{M}_q = \chi(\vec{q})\vec{B}_q = \chi(\vec{q})\vec{\nabla}\wedge\vec{A} = \chi(\vec{q})i\vec{q}\wedge\vec{A}_q. \tag{A3}$$

La magnetizzazione potrebbe essere calcolata indipendentemente attraverso un calcolo perturbativo al secondo ordine dell'energia dovuta al campo magnetico. È più semplice, anziché l'energia, calcolare la densità di corrente $\vec{J}(\vec{r})$ indotta dal campo $\vec{B}$, in quanto essa è legata alla magnetizzazione dalla relazione $\vec{J}(\vec{r}) = c\vec{\nabla} \wedge \vec{M}(\vec{r})$, che in trasformate di Fourier diventa

$$\vec{J}_q = ic\vec{q} \wedge \vec{M}_q, \tag{A4}$$

da cui, per la (A3):

$$\vec{J}_q = -c\vec{q} \wedge (\vec{q} \wedge \vec{A}_q)\chi(q) = cq^2 \vec{A}_q \chi(q), \tag{A5}$$

per cui la suscettività magnetica è

$$\chi(q) = \frac{\vec{J}_q}{cq^2 \vec{A}_q}. \tag{A6}$$

Basta quindi calcolare $\vec{J}_q$ al primo ordine in $\vec{A}_q$, e considerare il limite della (A6) per $q \to 0$ per avere il termine $\chi(0)$ che ci dà la suscettività media richiesta (indipendente da $\vec{r}$). È prevedibile che la dipendenza da q di J_q sia proporzionale a q^2 all'ordine più basso.

Per calcolare la conducibilità occorre definire un operatore che la rappresenti, e trovarne il valore di aspettazione sullo stato fondamentale. L'operatore è

$$\begin{aligned} \vec{J}_{\text{op}} &= \frac{e}{2} \sum_i [\vec{v}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\vec{v}_i] \\ &= \frac{2e}{2m} \sum_i [\vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\vec{p}_i] - \frac{e^2}{mc} \vec{A}(\vec{r}) \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i), \end{aligned} \tag{A7}$$

dove si è usata la sostituzione $\vec{v}_i = \frac{1}{2m}\left(\vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}\right)$, e la gauge $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ assicura la commutabilità tra $\vec{A}$ e $\vec{p}$.

L'Hamiltoniano del problema è

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m}\left(\vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}_i)\right)^2 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \frac{e}{mc}\sum_i \vec{A}(r_i) \cdot \vec{p}_i + \frac{e^2}{2mc^2}\sum_i A^2(\vec{r}_i). \tag{A8}$$

Lo stato fondamentale del problema imperturbato è un determinante di Slater Ψ_0, con gli stati costituiti da onde piane, occupati fino a $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$, con n densità elettronica. Uno stato eccitato si ottiene rimpiazzando un'onda $|\vec{k}>$ con $\vec{k} < \vec{k}_F$ con un'onda $|\vec{k}'>$ con $\vec{k}' > \vec{k}_F$. Poiché la perturbazione è

$$H' = -\frac{e}{mc}\sum_i (\vec{A}_i \cdot \vec{p}_i) + \frac{e^2}{2mc^2}\sum_i A_i^2 \tag{A9}$$

e il termine lineare che ci interessa non cambia lo spin, scegliamo k e k' con lo

stesso spin. Lo stato fondamentale perturbato è così:

$$\Psi = \psi_0 + \sum_{k,k',\sigma} \Psi_{k'k} \frac{\langle \Psi_{k'k} | H' | \psi_0 \rangle}{E_k - E_{k'}}, \tag{A10}$$

dove $E_k = \hbar^2 k^2/2m$. La somma sugli spin σ produce un semplice fattore 2. Valutando l'elemento di matrice al primo ordine in $A_{k'-k} = \langle k'|A|k\rangle$ si ottiene

$$\Psi = \psi_0 + \sum_{k',k}\left(-\frac{2e}{mc}\hbar \frac{\vec{k} \cdot \vec{A}_{k'-k}}{E_k - E_{k'}}\right)\Psi_{k',k} = \psi_0 + \sum_{k',k} c_{k'k}\psi_{k'k}, \tag{A11}$$

dove la seconda uguaglianza definisce il coefficiente $c_{k'k}$. Non rimane ora che calcolare il valore di aspettazione $\langle \psi | \vec{J} | \Psi \rangle = \langle J \rangle$, per cui si usa l'operatore (A5) e la funzione (A9). Al primo ordine in $\vec{A}$ si ottiene:

$$\begin{aligned} \langle J_{\text{op}} \rangle = -\frac{e}{2m}\sum_{k'k} \Bigg\{ & C_{k'k}\left\langle \psi_0 \left| \sum_i \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + c.e. \right| \psi_{k'k} \right\rangle \\ & + C^*_{k'k}\left\langle \psi_{k'k} \left| \sum_i (\vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + c.e.) \right| \psi_0 \right\rangle \Bigg\} \\ & - \frac{e^2}{mc}\vec{A}(\vec{r})\left\langle \psi_0 \left| \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right| \psi_0 \right\rangle. \end{aligned} \tag{A12}$$

Ma, per le proprietà dei determinanti di Slater di onde piane si ha:

$$\begin{aligned} &\left\langle \psi_0 \left| \sum_i (\vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)\vec{p}_i) \right| \psi_{kk'} \right\rangle = \\ &= \langle C_k(\vec{r}_1) | \vec{p}_1 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)\vec{p}_1 | C_{k'}(r_1) \rangle) = \frac{\hbar(\vec{k}' + \vec{k})}{V} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}}. \end{aligned} \tag{A13}$$

Per cui si ottiene:

$$\vec{J}(\vec{r}) = -\frac{e\hbar}{2mV}\sum_{k',k}(\vec{k}' + \vec{k})(C_{k'k}e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} + C_{k'k}e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}}) - \frac{ne^2}{mc}\vec{A}(\vec{r}), \tag{A14}$$

dove è importante ricordare che nella sommatoria i valori indicati con k sono interni alla superficie di Fermi ($|\vec{k}| \le k_F$) e quelli indicati con k' sono esterni ($|k'| > k_F$), il che si può esprimere introducendo il fattore $f_k(1 - f_{k'})$, dove f_k è il fattore di distribuzione di Fermi (1 se $|\vec{k}| \le k_F$ e 0 se $|\vec{k}| > k_F$ a temperatura nulla). Si ottiene allora:

$$\vec{J}(\vec{r}) = -\frac{e\hbar}{2mV}\sum_{k,k'}(\vec{k}' + \vec{k})f_k(1 - f_{k'})(C_{k'k}e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} + c.c.) - \frac{ne^2}{mc}\vec{A}(\vec{r}). \tag{A15}$$

Dall'espressione (A9) di $C_{k'k}$ e $\vec{q} \cdot \vec{A}_q = 0$ si sa che $C^*_{kk'} = -C_{k'k}$, per cui si può semplificare l'espressione precedente, aggiungendo ad essa il termine equivalente

con k e k' scambiati, e dividendo per 2. Si ottiene

$$\vec{J}(\vec{r}) = -\frac{e\hbar}{2mV}\sum_{k,k'}(\vec{k}+\vec{k'})f_k(f_k - f_{k'})C_{k'k}e^{i(\vec{k'}-\vec{k})\cdot\vec{r}} - \frac{ne^2}{mc}\vec{A}(\vec{r}). \tag{A16}$$

Ponendo $\vec{k'} = \vec{k} + \vec{q}$, e usando l'espressione (A9) per $C_{k'k}$ si può ottenere la trasformata di Fourier $\vec{J}_q$ di $\vec{J}(\vec{r})$,

$$\vec{J}_q = -\frac{2e^2\hbar^2}{m^2cV}\sum_k \frac{\left(\vec{k}+\frac{\vec{q}}{2}\right)(\vec{k}\cdot\vec{A}_q)}{E_k - E_{k+q}}(f_k - f_{k+q}) - \frac{ne^2}{mc}\vec{A}_q. \tag{A17}$$

Si vede subito che $\vec{q}\cdot\vec{J}_q = 0$ e che $\vec{J}_q$ è parallelo ad A_q, e quindi si ottiene:

$$\vec{J}_q = -\frac{2e^2\hbar^2}{m^2c\emptyset}\sum_k \frac{\vec{k}(\vec{k}\cdot\vec{A}_q)}{E_k - E_{k+q}}(f_k - f_{k+q}) - \frac{ne^2}{mc}\vec{A}_q. \tag{A18}$$

Per sviluppare in potenze di q si usa lo sviluppo delle funzioni di distribuzione in funzione dell'energia:

$$\begin{aligned} f_{k+q} - f_k &= (E_{k+q} - E_k)\left(\frac{\partial f_k}{\partial E_k}\right) + \frac{(E_{k+q}-E_k)^2}{2}\left(\frac{\partial^2 f_k}{\partial E_k^2}\right) \\ &+ \frac{1}{6}(E_{k+q}-E_k)^3\left(\frac{\partial^3 f_k}{\partial E_k^3}\right) + \dots \end{aligned} \tag{A19}$$

Sostituendo nella (A16), e tenendo solo i termini quadratici in q (quelli lineari si annullano), si ha:

$$\begin{aligned} \vec{J}_q = &-\frac{2e^2\hbar^2}{m^2cV}\sum_k \vec{k}(\vec{k}\cdot\vec{A}_q)\frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \\ &-\frac{e^2\hbar^4q^2}{2m^3cV}\sum_k \vec{k}(\vec{k}\cdot\vec{A}_q)\frac{\partial^2 f(E_k)}{\partial E_k^2} \\ &-\frac{e^2\hbar^6}{3m^4cV}\sum_k(\vec{k}\cdot\vec{q})\vec{k}(\vec{k}\cdot\vec{A}_q)\frac{\partial^3 f}{\partial E^3} + \dots - \frac{ne^2}{mc}\vec{A}_q. \end{aligned} \tag{A20}$$

Il primo termine cancella esattamente l'ultimo perché, ricordando che si può eseguire $\sum_k \to \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\vec{k}$, si ottiene

$$\begin{aligned} -\frac{2e^2\hbar^2}{m^2cV}\sum_k \frac{1}{3}k^2\vec{A}_q\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right) &= \frac{e^2\hbar^2}{6m^2c\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{5/2}\int_0^\infty E^{3/2}\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE = \\ &= \frac{e^2}{mc}nA_q = \frac{ne^2}{mc}A_q. \end{aligned} \tag{A21}$$

Il secondo e il terzo termine danno rispettivamente:

$$-\frac{3ne^2\hbar^2q^2}{8m^2cE_F}\vec{A}_q, \tag{A22}$$

e

$$\frac{ne^2\hbar^2q^2}{4m^2cE_F}\vec{A}_q. \tag{A23}$$

Sostituendo la somma della (A22) e (A23) nella (A20) e nella (A4) si ottiene la suscettività

$$\lim_{q\to 0}\chi(q) = -\frac{ne^2\hbar^2}{8m^2c^2E_F} = -\frac{n\mu_0^2}{2E_F}, \tag{A24}$$

dove $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ è il magnetone di Bohr. Questo deve essere confrontato con la suscettività paramagnetica di spin di Pauli (13.47), e dimostra il risultato che il diamagnetismo di Landau (dovuto all'hamiltoniano in campo magnetico) è $\frac{1}{3}$ del paramagnetismo di spin.

13.8 Esercizi proposti

(13.1) ESERCIZIO *Dimostrare la formula (13.19), usando la proprietà $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.*

(13.2) ESERCIZIO *Trovare il momento magnetico intrinseco dell'atomo Fe, Fe^+, e Fe^{++}. (Ricordare che il numero atomico del Fe è 26). Trovare il momento magnetico del Ni ($Z = 28$).*

(13.3) ESERCIZIO *Calcolare il valore della suscettività diamagnetica di KI (usare i dati della tab. 13.1 e il parametro reticolare del cap. 2).*

(13.4) ESERCIZIO *Confrontare il paramagnetismo dovuto agli elettroni liberi in Al, e confrontarlo con la suscettività magnetica dovuta ai momenti magnetici atomici. Confrontare le dipendenze dalla temperatura. Per la dipendenza della temperatura usare la distribuzione di Fermi. Si troverà*

$$\chi(T) = \chi(0)\left[1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{KT}{E_F}\right)^2\right].$$

(13.5) ESERCIZIO *Mostrare come si calcola la suscettività di "Van Vleck" nel caso di cristalli di Na. (Considerare lo stato eccitato 3p come stato intermedio).*

13.9 Riferimenti bibliografici

J.H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford University Press, 1932).

L.F. Bates, *Modern Magnetism* (Cambridge University Press, 1961).

D.H. Martin, *Magnetism in Solids* (M.I.T. Press, Cambridge, Mass. 1967).

G.T. Rado e H. Shul eds. *Magnetism* (Academic Press, New York, 1966) vv. 1-4.

C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (J. Wiley, New York, 1967) 3ª ed.

A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, (Clarendon Press, Oxford, 1996).

Capitolo 14
Difetti nei solidi cristallini

Molti sono i tipi di difetti che allontanano un sistema fisico reale dalla ideale ripetizione all'infinito della cella elementare caratteristica di un reticolo cristallino. Tra questi possiamo citare: la presenza di superfici esterne che troncano la periodicità in certe direzioni spaziali, quella di difetti di crescita estesi (dislocazioni) costituiti da semipiani, aggiunti o mancanti, di atomi, altre strutture estese che distorcono il reticolo.

I difetti più tipici sono però i difetti reticolari puntiformi (posti reticolari vuoti, atomi interstiziali, atomi di impurezze in posizione sostituzionale o interstiziale). Ci soffermeremo brevemente sulla descrizione delle superfici cristalline e con qualche maggior dettaglio descriveremo le proprietà dei difetti puntiformi.

14.1 Superfici

Possiamo capire mediante un modello sviluppato da Tamm nel 1932 e da Schockley nel 1939 come la semplice presenza di una superficie, che interrompa un cristallo con un piano reticolare identico a quelli propri del materiale esteso, alteri la struttura elettronica del solido introducendo nuovi livelli elettronici (stati di superficie). In fig. 14.1a è rappresentata l'energia potenziale di un elettrone in un solido unidimensionale che si estende lungo la direzione z da $-\infty$ a 0, raccordata con l'energia potenziale dell'elettrone fuori del solido, a grande distanza dalla superficie, E_{vac}. Quest'ultima è maggiore di quella all'interno del cristallo, garantendo così che gli elettroni non escano dal solido.

In un cristallo infinito le soluzioni dell'equazione di Schrödinger sono, come abbiamo visto al cap. 4, delle onde di Bloch:

$$\psi(z) = u_{k_z} e^{ik_z z} \tag{14.1}$$

con k_z reale perché solo in questo caso si può normalizzare la funzione per z tra $-\infty$ e $+\infty$.

Le soluzioni con k_z complesso non rappresenterebbero comunque delle onde

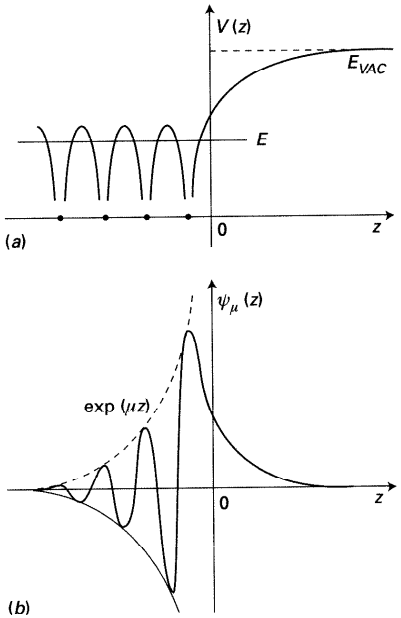


Figura 14.1
(*a*) Andamento dell'energia potenziale di un elettrone in un solido unidimensionale con una superficie a $z = 0$. L'energia totale dell'elettrone è E mentre E_{VAC} è l'energia potenziale di un elettrone fuori del solido a grande distanza dalla superficie. (*b*) Funzione d'onda degli stati elettronici, con $k_z = -i\mu$, $\mu > 0$.

propagantisi nel cristallo, ma onde evanescenti e non vengono prese in considerazione nella descrizione degli elettroni del cristallo. Nel caso del cristallo rappresentato in fig. 14.1, la funzione d'onda (14.1) è normalizzabile anche per $k_z = -i\mu$ ($\mu > 0$) poiché $z < 0$, e questa soluzione può esser raccordata con la soluzione per $z > 0$, esterna alla superficie, che sarà un esponenziale decrescente essendo $E_{vac} > E$. Questa soluzione addizionale introdotta dalla superficie ed ivi localizzata è rappresentata nella fig. 14.1b. Gli autovalori corrispondenti a queste autofunzioni si trovano nella "gap" di energia proibita per gli elettroni del cristallo e rappresentano gli "stati di superficie".

Il caso tridimensionale è ovviamente più complesso. Si può dimostrare che oltre a stati di superficie con energia nella gap proibita esistono stati localizzati (chiamati "stati risonanti") degeneri con il continuo di stati delle bande del cristallo, ma non interagenti con questi. Da un punto di vista chimico, gli stati di superficie

sono associati alla presenza di legami non saturi prodotti negli atomi di superficie dalla interruzione della periodicità. Nel caso di semiconduttori si può pensare che del doppio legame covalente, spezzato alla superficie, rimanga un elettrone appeso (dangling bond) in ciascuno dei due cristalli semiinfiniti in cui si suddivide il cristallo infinito d'origine. La situazione energeticamente più favorevole non sarà in generale il permanere della superficie ideale (identica ad un piano cristallino dell'interno), ma una "ricostruzione" superficiale in cui gli atomi si spostano e possono trasferire cariche elettriche fra di loro, i "dangling bonds" si saturano e la cella elementare (bidimensionale) di superficie non coincide più con quella del cristallo interno, ma ha una nuova simmetria dovuta alla ricostruzione. La cella ricostruita è più grande. Le ricostruzioni più comuni nei semiconduttori sono indicate con (2 x 1) o (2 x 2) nelle quali uno od entrambi i vettori primitivi della

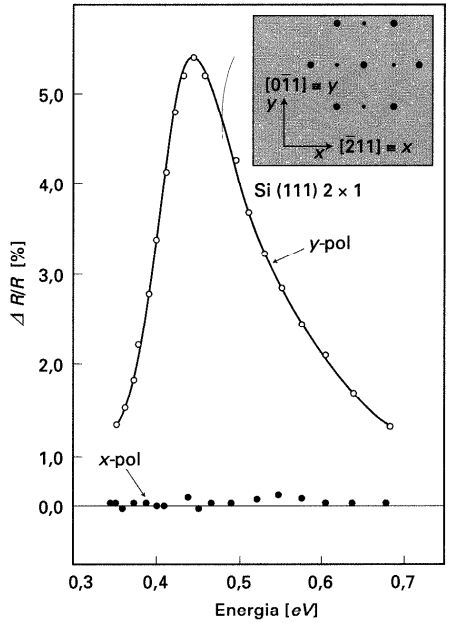


Figura 14.2
Riflettività differenziale $\Delta R/R$ in funzione dell'energia dei fotoni, per una superficie di Si (111) 2×1 con un unico dominio di ricostruzione, ottenuta con luce polarizzata con il campo elettrico nelle due orientazioni [0$\bar{1}$1] e [$\bar{2}$11]. Nell'inserto è mostrata schematicamente la figura LEED. Da P. Chiaradia, A. Cricenti, S. Selci e G. Chiarotti, Phys. Rev. Lett. **52**, 1145 (1984).

cella di superficie sono di lunghezza doppia di quelli della cella del corrispondente piano del cristallo perfetto. La simmetria della ricostruzione superficiale può esser ricavata sperimentalmente da misure di diffrazione di elettroni di bassa energia (LEED = low energy electron diffraction). Gli elettroni lenti, aventi uno scarso potere di penetrazione sono adatti allo studio delle simmetrie superficiali con le tecniche di diffrazione descritte al cap. 2. Queste tecniche rivelano la struttura cristallina della superficie a prescindere da eventuali irregolarità presenti su scala più grande, quali gradini, pozzi, terrazze, che sono sempre presenti in una superficie reale e dipendono dal modo in cui essa viene formata, ad esempio per frattura, per evaporazione degli atomi costituenti, per deposizione da fasci atomici (M.B.E.).

Una conoscenza quanto più completa possibile delle superfici può esser ottenuta solo da un confronto dei risultati ottenuti con diverse tecniche sperimentali. Le prime osservazioni dirette degli stati di superficie sono state ottenute da G. Chiarotti

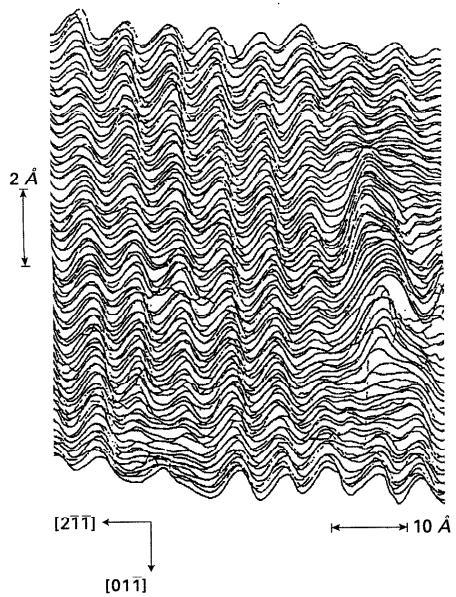


Figura 14.3
Osservazione della superficie (111) 2×1 del Si con il microscopio a effetto tunnel. Si vedono chiaramente le catene nelle direzioni [01$\bar{1}$] con un difetto microscopico nella parte destra. La risoluzione verticale è di 0.1 Å. (Da R.M. Feenstra, W.A. Thompson e A.P. Fein, Phys. Rev. Lett. **56**, 608 (1986)).

e collaboratori a partire dal 1968 con misure di assorbimento ottico della superficie sfaldata di Ge (111) ricostruita (2 x 1) e di quella del Si (111) ricostruita (2 x 1).

In questa ricostruzione, secondo il modello elaborato da Pandey (1981), gli atomi di superficie si spostano per saturare i "dangling bond" formando catene di atomi che, innalzandosi o abbassandosi rispetto al piano ideale, creano un corrugamento superficiale orientato nella direzione [110]. Questo modello è pienamente confermato dal picco di assorbimento anisotropo che viene mostrato nella fig. 14.2 e dall'osservazione diretta della superficie mediante l'altissima risoluzione ottenuta con microscopia tunnel (fig. 14.3).

Analogamente agli stati elettronici di superficie sono stati osservati i fononi di superficie, oscillazioni degli atomi di superficie che risultano diverse da quelle del

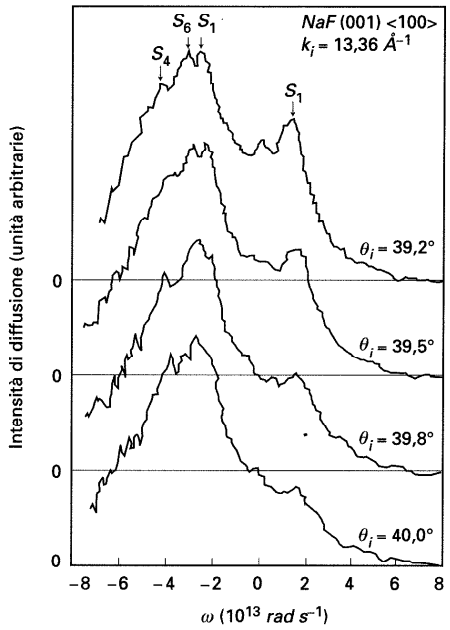


Figura 14.4
Spettri di diffusione anelastica di atomi di He incidenti in direzione ⟨100⟩ sulla superficie (001) di un cristallo di NaF con vari angoli di incidenza θ_i e con impulso $k_i = 13.36$ Å^{-1}. I vari picchi sono dovuti alla creazione o alla distruzione di fononi di superficie. (Da G. Brusdeylins, R. Rechsteiner, J.C. Skofronick, J.P. Toennies, G. Benedek e L. Miglio Phys. Rev. Lett. **54** 466 (1985)).

cristallo interno. Anche in questo caso la diffusione anelastica è il metodo ideale per lo studio dei fononi, ma occorre una sonda che sia sensibile in modo precipuo alle proprietà superficiali quale ad esempio un fascio di atomi neutri di He. Riportiamo in fig. 14.4 un esempio dei risultati ottenuti con tale tecnica.

14.2 Difetti puntiformi

I più semplici tipi di difetti puntiformi sono le "vacanze" ossia posti reticolari vuoti e gli "interstiziali" ossia atomi del cristallo in posizioni normalmente non occupate da atomi (interstizi). Nel seguito parleremo di questi difetti con particolare riferimento ai cristalli ionici: infatti questi difetti, che pure sono presenti anche nei metalli e semiconduttori, sono stati soprattutto studiati negli isolanti, dove essi sono rivelati facilmente per le drastiche modificazioni che la loro presenza produce sulle proprietà ottiche e di trasporto.

Il tipo ed il numero di difetti presenti in un cristallo dipende dall'energia di formazione. Nei cristalli ionici la tendenza a mantenere la neutralità della carica elettrica favorisce la creazione di un ugual numero di "vacanze" di ioni positivi e negativi. Una coppia di vacanze dei due segni si chiama difetto di Schottky. Una coppia formata da una vacanza e dal corrispondente ione che occupa un vicino posto interstiziale prende nome di difetto di Frenkel. Questi difetti possono esser artificialmente introdotti in gran numero nei cristalli, ma un piccolo numero di difetti è sempre presente all'equilibrio termodinamico.

Descriviamo la situazione di equilibrio termodinamico considerando anzitutto l'energia libera F_p di un cristallo perfetto:

$$F_p = E_p - TS_p \tag{14.2}$$

E_p rappresenta l'energia di legame e quella vibrazionale, S_p rappresenta l'entropia termica poiché in un cristallo perfetto l'entropia configurazionale è nulla essendo tutti gli ioni nelle posizioni prefissate dalla simmetria. Supponiamo ora di avere un cristallo reale con n vacanze positive e n vacanze negative su un totale di $N + n$ posti reticolari positivi ed altrettanti negativi. L'entropia configurazionale sarà

$$S_{\text{conf}} = k \log \left[\frac{(N+n)!}{N!n!}\right]^2. \tag{14.3}$$

Il termine in parentesi quadra rappresenta il numero di modi in cui N ioni positivi ed n vacanze positive possono sistemarsi su $(N + n)$ posti reticolari. Il quadrato deriva dalla considerazione che un'analoga distribuzione esiste per i posti reticolari negativi. L'energia libera F_r di un cristallo reale è dunque

$$F_r = F_p + n\phi - T(S_r - S_p) - 2kT \log \frac{(N+n)!}{N!n!}, \tag{14.4}$$

ove ϕ è l'energia di formazione di una coppia di vacanze e $S_r - S_p = n\,\Delta S_t$ è la variazione di entropia termica (modifica degli stati vibrazionali) dovuta alla formazione delle vacanze. Questo termine è piccolo e in generale può esser trascurato. Sotto quest'ipotesi si trova la condizione di equilibrio calcolando $\left(\frac{\partial F_r}{\partial n}\right)_T = 0$. Si ottiene, dalla (14.4), ricordando la formula di Stirling $\log x! \simeq x \log x - x$ per $x \gg 1$,

$$\frac{\partial F_r}{\partial n} \simeq \phi - 2kT\left[\frac{N}{n+N} + \log(N+n) + \frac{n}{n+N} - \log n - 1\right] = 0, \tag{14.5}$$

ossia

$$\frac{n}{n+N} \simeq \frac{n}{N} = e^{-\frac{\phi}{2kT}}. \tag{14.6}$$

Siccome i valori per l'energia di formazione di una coppia di vacanze sono dell'ordine dell'elettrone-volt si ricava che a temperatura ambiente il numero di vacanze all'equilibrio è dell'ordine di 10^{14} cm^{-3}, ma aumenta considerevolmente ad altissime temperature.

La presenza di vacanze a coppie, oltre ad esser favorita dalla necessità di conservare la neutralità di carica elettrica, è rivelata anche dalla mobilità. Infatti la presenza di vacanze reticolari è la causa della diffusione. Ciò si dimostra con la tecnica dei traccianti radioattivi. Depositando un sottile strato di NaCl contenente ^{24}Na su una faccia di un cristallo di NaCl e misurando, in funzione del tempo e della temperatura, la distanza a cui sono giunti gli ioni radioattivi, si può risalire al coefficiente di diffusione. La diffusione degli ioni radioattivi avviene grazie alle imperfezioni poiché essi, con salti successivi, possono migrare spostandosi o in posizioni interstiziali o in posti reticolari vacanti. Questa seconda possibilità è quella predominante negli alogenuri alcalini. Ad esempio uno degli ioni positivi, che si trovi ad essere secondo vicino di una vacanza di ione positivo, salta in essa; conseguentemente la vacanza si muove nel cristallo e la diffusione è così possibile. In presenza di un campo elettrico la diffusione si trasforma in conduzione ionica nella quale le vacanze reticolari sono i portatori di carica. La conducibilità ionica cresce proporzionalmente a $e^{-A/T}$ riflettendo così la dipendenza dalla temperatura della concentrazione di vacanze in equilibrio termico (cfr. 14.6).

14.3 Produzione di difetti puntiformi

È facile aumentare il numero di difetti reticolari oltre quello necessario all'equilibrio termodinamico mediante irraggiamento dei cristalli con radiazioni ionizzanti o con un processo di riscaldamento in vapori alcalini che viene chiamato colorazione additiva. Il termine colorazione, come vedremo, deriva dal colore che i cristalli ionici, normalmente trasparenti, assumono in presenza di difetti.

Per ottenere colorazione additiva si scalda il cristallo poco sotto la temperatura di fusione in un'atmosfera di vapori del metallo alcalino. Per opportuni valori di

temperatura e pressione si ha una diminuzione di energia libera quando l'atomo alcalino si lega alla superficie del cristallo in posizione reticolare e si ionizza cedendo l'elettrone al cristallo. Ioni alogeni migrano dall'interno alla superficie creando nuovi piani reticolari e lasciando all'interno delle vacanze reticolari negative (fig. 14.5). La mancanza di uno ione negativo si comporta agli effetti del potenziale coulombiano come una carica efficace positiva che intrappola l'elettrone formando quello che viene chiamato centro F. In cristalli colorati additivamente non vi sono interstiziali e la colorazione permane nel tempo, a meno di riscaldare il cristallo ad elevate temperature.

Gli alogenuri alcalini, quando formano un cristallo perfetto e senza impurezze sono trasparenti dal lontano infrarosso (ove i cristalli assorbono per l'eccitazione dei fononi ottici intorno a 40-100 μm) fino all'ultravioletto (ove iniziano le transizioni elettroniche dalla banda di valenza ai livelli eccitonici e poi alla banda di conduzione con soglia a lunghezza d'onda inferiore ai 300 nm). La presenza di difetti reticolari introduce livelli elettronici nel gap di energia proibita del cristallo perfetto, proprio perché l'elettrone legato al difetto non può essere descritto dalle funzioni d'onda periodiche degli elettroni del cristallo, ma da quelle caratteristiche degli stati localizzati. Essi sono analoghi a quelli ampiamente descritti nei semiconduttori al cap. 11, ma con potenziale a grande correzione di cella centrale a causa della vacanza e del piccolo valore dello schermo dielettrico (potenziale coulombiano schermato tagliato a $R \simeq a$). Transizioni ottiche fra questi livelli localizzati generano bande di assorbimento che cadono spesso nello spettro visibile determinando particolari colorazioni dei cristalli (fig. 14.6). Ad esempio il difetto costituito da un elettrone localizzato attorno ad una vacanza reticolare di uno ione negativo (chiamato centro F) fa assumere ai cristalli prima trasparenti diverse colorazioni: l'NaCl diviene giallo, il KBr blu, il LiF rosa, il KCl viola e così via. Questa è la ragione

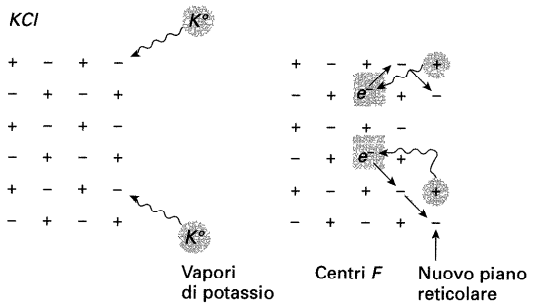


Figura 14.5
Meccanismo della colorazione additiva in KCl. Si mostra come l'aggiunta di potassio superficiale introduce posti vacanti da ione negativo ed elettroni in eccesso che vanno ad occuparli.

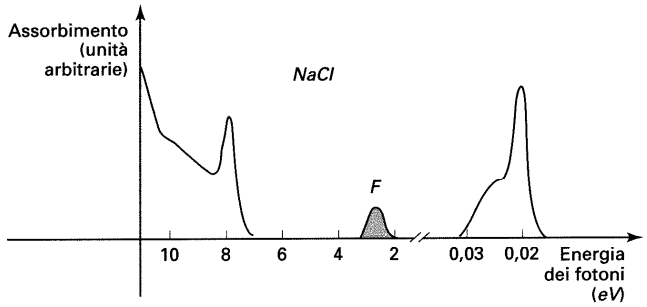


Figura 14.6
Schema dell'assorbimento ottico di un cristallo di NaCl colorato. Si noti nel visibile la banda dovuta al centro F, il picco eccitonico nell'ultravioletto e l'assorbimento dei fononi ottici nell'infrarosso.

storica del nome "centri di colore" dato a questi difetti e del nome di centro F (dal tedesco Farbe = colore) dato al difetto sopra descritto. I difetti non possono annichilarsi, ma, soprattutto in presenza di luce, possono aggregarsi formando difetti più complessi.

Nella colorazione mediante radiazione e particelle ionizzanti, il meccanismo fisico di produzione di difetti non è ancora completamente chiarito, ma si pensa che abbiano luogo i seguenti processi che brevemente descriviamo riferendoci al

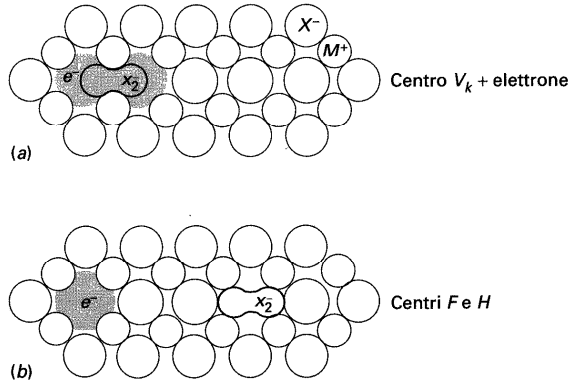


Figura 14.7
Colorazione con raggi X: (*a*) stadio intermedio in cui si forma il centro V_K ed un elettrone e (*b*) stadio finale in cui si separano un centro F ed un centro H allontanandosi lungo la direzione ⟨110⟩.

KCl. Le radiazioni ionizzanti (raggi X, γ, U.V.) producono elettroni e buche. La buca immediatamente si autointrappola e forma un centro V_k, coincidente con lo ione molecolare Cl_2^- che occupa 2 posti reticolari lungo una direzione $\langle 110 \rangle$. L'elettrone viene successivamente legato a tale centro formando un eccitone localizzato. L'energia di ricombinazione elettrone-buca può essere emessa come luminescenza, ma può anche essere ceduta al cristallo sotto forma di energia cinetica. Per effetto di collisioni successive lungo una direzione $\langle 110 \rangle$ il centro si trasforma in centro H (= Cl° interstiziale). Ossia i due ioni Cl occupano ora un solo posto reticolare, cosicché nel cristallo perfetto si ha ora una vacanza anionica e un atomo interstiziale, ossia un centro H. La vacanza di ione negativo intrappolando un elettrone si trasforma in un centro F. La formazione di difetti avviene dunque mediante la creazione di coppie di difetti di Frenkel ossia di vacanze e di interstiziali che si allontanano fra loro dal punto di creazione lungo una direzione $\langle 110 \rangle$. Per minimizzare l'energia del processo i difetti mobili sono neutri (Cl° interstiziale e vacanza di ione negativa con legato un elettrone). Lo schema descritto è illustrato in fig. 14.7.

I due meccanismi sopradescritti consentono di aumentare notevolmente la concentrazione di difetti e di centri di colore rispetto ai valori previsti dall'equilibrio termodinamico, fino ad ottenere concentrazioni d'ordine di 10^{19} cm^{-3}.

14.4 Modelli di centri di colore

La varietà dei difetti reticolari studiati è così grande da risultare qui possibile solo una descrizione di alcuni tipi di difetti, la cui morfologia è rappresentata nella fig. 14.8. Come sopra accennato i centri di colore sono dovuti a difetti puntiformi, che interessano uno o al più pochissimi siti reticolari del cristallo. Non fanno quindi parte di questi i difetti estesi quali le dislocazioni, i precipitati etc. Per comodità suddividiamo i difetti e i centri di colore che da essi si ottengono in: difetti intrinseci, difetti da impurezze, e difetti intrinseci perturbati da impurezze.

14.4.1 Difetti intrinseci

Sono difetti che non coinvolgono ioni diversi da quelli che formano il reticolo, ma sono imperfezioni reticolari quali la mancanza di uno ione del proprio sito (vacanza reticolare) e la presenza di atomi o ioni in posizione interstiziale. Essi possono produrre stati legati per elettroni o per buche secondo la carica elettrica che deve essere compensata.

Centri associati ad elettroni. Il prototipo del centro associato ad una vacanza anionica è il centro F sopra descritto. Questo centro è in complesso neutro perché la mancanza di uno ione negativo dal punto di vista della carica del cristallo perfetto è equivalente alla presenza di una carica positiva in più, ed a questa carica è legato un elettrone. La ionizzazione del centro F produce un centro carico positivamente,

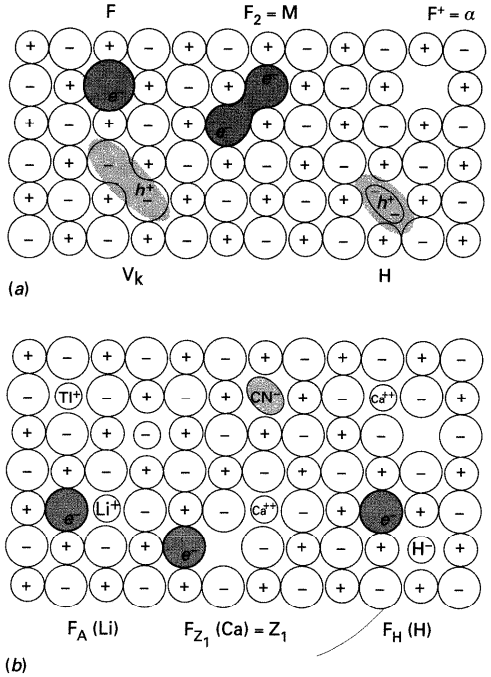


Figura 14.8
Modelli di centri di colore. (*a*) Centri intrinseci. (*b*) Centri che richiedono la presenza di impurezze (semplici impurezze o associazioni di vacanze e impurezze).

il centro F^+ (detto anche centro α), ossia una vacanza anionica isolata che non produce un proprio assorbimento, ma modifica l'assorbimento eccitonico, creando un picco aggiuntivo vicino alla soglia. La cattura di un secondo elettrone da parte del centro F produce invece un altro centro carico, chiamato centro F^- o F', con un proprio picco d'assorbimento a maggiore lunghezza d'onda.

L'associazione di questi centri a coppie e terne produce i più semplici difetti aggregati, chiamati centri F_2 (o M) e centri F_3 (o R). Il centro F_2 ha un asse di simmetria lungo la direzione $\langle 110 \rangle$; nel centro F_3 i tre centri F sono disposti ai vertici di triangolo equilatero posto nel piano (111). I centri aggregati possono essere ionizzati o catturare un elettrone dando così origine ai centri F_2^+, $F_3^+ \ldots$ e F_2^-, $F_3^- \ldots$ etc.

Centri associati a buche. La conoscenza dei centri associati alle buche (cioè alla mancanza di elettroni) è molto meno sviluppata di quella dei centri ad elettroni. I due centri più studiati sono il centro V_k ed il centro H chiamato anche X_2^-.

Il primo è costituito da una buca, che polarizzando il reticolo degli ioni vicini si autointrappola nella buca di potenziale che lei stessa si è scavata; in generale si pensa ad un polarone (particella carica in un mezzo polarizzabile) autointrappolato con avvicinamento degli ioni nella direzione ⟨110⟩ per rottura di simmetria.

Il centro H è formato da un atomo alogeno interstiziale. Questo atomo si lega ad uno degli ioni alogeni vicini formando lo ione molecolare X_2^- (Cl_2^-,Br_2^- ...). Sia il centro V_k che il centro H sono stati studiati con misure di risonanza paramagnetica e dicroismo ottico, ed hanno mostrato l'asse di simmetria lungo le direzioni ⟨110⟩.

I difetti del sottoreticolo cationico sono molto meno noti di quelli sopra descritti del sottoreticolo anionico perché i due metodi principali di produzione di difetti (irraggiamento con radiazioni ionizzanti e riscaldamento in vapori del metallo alcalino) producono solo difetti nel reticolo anionico.

14.4.2 Difetti associati ad impurezze

Impurezze isovalenti sostituzionali. Lo studio del drogaggio con impurezze degli alogenuri alcalini è servito da guida nelle ricerche che hanno portato ai fondamentali risultati descritti nel capitolo sui semiconduttori.

Dalle proprietà di assorbimento e di luminescenza delle impurezze, dal confronto con le analoghe proprietà dello ione libero si hanno informazioni sull'interazione elettrone-reticolo, sul campo cristallino, e sulla rimozione delle degenerazioni (effetto Jahn Teller). Le impurezze più studiate sono state Tl^+, In^+, Ga^+, Li^+, Cu^+, Ag^+, Au^+ e fra quelle negative H^-, OH^-, SH^- e CN^-. Questi ultimi ioni molecolari sono anche essi sostituzionali. Le impurezze di raggio ionico molto piccolo quali Li^+ o Cu^+ possono occupare posizioni reticolari leggermente distorte (in inglese "off-center").

Impurezze aliovalenti sostituzionali. Nel caso di ioni bivalenti, le impurezze entrano nel reticolo sostituzionalmente, ma per conservare la neutralità di carica si producono anche vacanze. Ad esempio gli ioni Ca^{2+}, Sr^{2+} sono accompagnati da vacanze positive, gli ioni O^{2-}, S^{2-} da posti vacanti negativi. Questi difetti introducono dunque dipoli elettrici e possono essere studiati mediante la conducibilità ionica, le perdite dielettriche o in modo ancor più completo con la tecnica delle termocorrenti ioniche inventata e sviluppata da C. Bucci, R. Cappelletti e R. Fieschi. I difetti dipolari possono associarsi e dar luogo a dimeri, trimeri, etc. fino a creare larghi aggregati di difetti che si orientano in super reticoli (fasi di Suzuki) o danno luogo a precipitati.

14.4.3 Difetti associati ad elettroni perturbati da impurezze

L'unione di centri elettronici intrinseci con le impurezze crea una serie di nuovi centri di colore, la cui caratteristica peculiare è la riduzione della simmetria

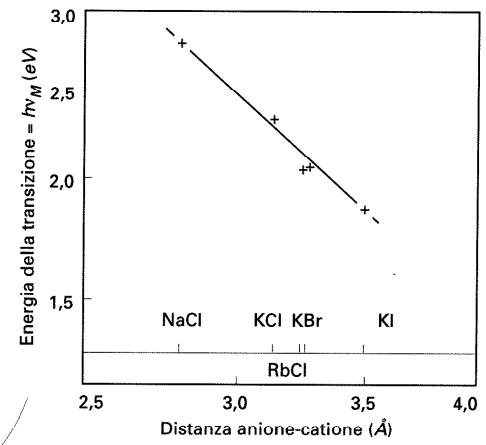


Figura 14.9
Energia del picco della banda F in funzione della distanza anione-catione di alcuni alogenuri alcalini.

del centro originario che in una direzione ha un vicino diverso da quello del cristallo ospite. Prototipo di questi centri è il centro F_A in cui un centro F ha in una posizione di primo vicino uno ione alcalino sostituzionale più piccolo di quelli del reticolo normale; ad es. in KCl il centro F è vicino ad uno ione Li^+ o Na^+. Il centro ha quindi un asse di simmetria lungo una direzione ⟨100⟩ e la transizione analoga a quella del centro F si divide in due: una con momento di dipolo parallelo all'asse del centro, l'altra (doppiamente degenere) perpendicolare all'asse del centro. A questa categoria di centri appartengono i centri F_A in cui lo ione impurezza è un alogeno, i centri F_H ove l'impurezza è uno ione negativo del tipo H^-, OH^-, CN^-, ed i centri F_Z ($\equiv Z$) in cui la impurezza è bivalente e quindi il centro contiene anche una vacanza cationica.

14.5 Il centro F

Discuteremo un po' più diffusamente solo il modello del più semplice centro di colore: il centro F, ossia un elettrone intrappolato in una vacanza di ione negativo.

L'elettrone legato alla carica positiva della vacanza anionica costituisce un sistema di tipo idrogenoide ed i suoi livelli elettronici localizzati sono usualmente denominati $1s$, $2s$, $2p$ etc. Una descrizione approssimata alternativa, che considera predominante l'effetto della buca di potenziale al centro della cella rispetto

all'attrazione coulombiana a grande distanza è data dal modello di un elettrone confinato in una buca di potenziale a pareti infinite di lato d. Gli autovalori di questo sistema sono dati da $E = n^2h^2/8md^2$ ed assumendo che la banda F sia dovuta alle transizioni dallo stato fondamentale $n = 1$ al primo stato eccitato debolmente legato $n = 2$, si ha

$$\Delta E = h\nu \simeq 3h^2/8md^2, \tag{14.7}$$

da cui si ricava la nota legge empirica di Mollwo (1931)

$$\nu d^2 = \text{cost.}, \tag{14.8}$$

che lega la posizione del picco di assorbimento della banda F con la distanza d fra i primi vicini del cristallo ospite. Come si può vedere nella fig. 14.9 questa previsione è confermata sperimentalmente con una piccola correzione all'esponente [Ivey (1947)]:

$$\nu d^{1.84} = \text{cost.} \tag{14.9}$$

In tab. 14.1 sono riportati alcuni dati sulla banda F nei diversi alogenuri alcalini.

In fig. 14.10 sono mostrati i tratti salienti dell'assorbimento del centro F, in cui le transizioni elettroniche sono perturbate ed allargate dal forte accoppiamento

Tabella 14.1
Posizione, semilarghezza della banda F a 0 K e frequenza del fonone responsabile dell'allargamento (eq. 14.31b) in diversi alogenuri alcalini.

Cristallo	E_{picco} (eV)	HW (eV)	ω (10^{13} s^{-1})
LiF	5.102	0.43	5.86
NaF	3.723	0.366	5.10
NaCl	2.77	0.255	2.77
NaBr	2.38	0.28	2.1
NaI	2.08	0.215	1.96
KF	2.847	0.228	2.78
KCl	2.313	0.163	1.86
KBr	2.064	0.158	1.76
KI	1.875	0.155	1.60
RbF	2.428	0.199	2.47
RbCl	2.050	0.145	1.54
RbBr	1.857	0.133	1.35
RbI	1.708	0.121	1.04
CsF	1.89		
CsCl	2.17		
CsBr	1.96		
CsI	1.68		

da W.B. Fowler, Physics of Color Centers, Academic Press (New York 1968), p. 627 e G. Baldacchini, comunicazione privata.

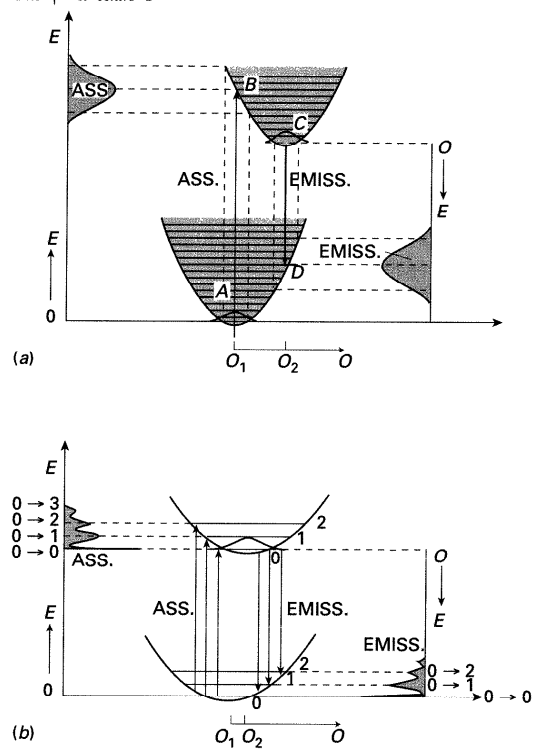


Figura 14.10
Ciclo ottico di un centro con forte accoppiamento elettrone-reticolo (*a*) e di un centro con accoppiamento debole (*b*). Si osservi che nel primo caso le posizioni di equilibrio nello stato fondamentale e nello stato eccitato sono molto diverse.

con il moto degli ioni reticolari vicini. Questa interazione può essere illustrata nel diagramma a *coordinate configurazionali* in cui l'energia dell'elettrone nello stato fondamentale e nel primo stato eccitato è disegnata in funzione della distanza dei primi vicini. Sono poi indicati i livelli vibrazionali quantizzati in corrispondenza di ogni stato elettronico e la distribuzione della funzione d'onda dell'elettrone nello stato fondamentale, che a bassa temperatura è una gaussiana centrata nel minimo dell'energia dello stato.

L'interazione elettrone-reticolo è schematizzata in questo modello da un unico modo di vibrazione total-simmetrico (breathing mode) e quindi l'energia elettronica

è rappresentata in funzione di una sola coordinata Q che rappresenta la distanza media dei primi vicini dal centro della vacanza.

La transizione ottica avviene in tempi così brevi che il reticolo degli ioni non ha tempo di muoversi (principio di Franck-Condon), e pertanto è disegnata con una freccia verticale. La distribuzione elettronica nello stato eccitato è però molto più diffusa, allargata all'esterno della buca del centro F, e viene così a mancare parte della carica negativa che attirava a sé gli ioni vicini. La buca di potenziale si allarga e la configurazione di equilibrio dello stato eccitato avrà quindi il minimo in corrispondenza ad un valore più grande della coordinata configurazionale. Il punto B raggiunto nella transizione non sarà allora un valore di equilibrio e l'elettrone rilasserà successivamente al minimo dello stato eccitato (C) con emissione di fononi, in tempi dell'ordine dei picosecondi. Nello stato rilassato eccitato l'elettrone rimarrà per un tempo pari al tempo di vita media determinato dalla probabilità di transizione allo stato fondamentale. L'emissione di un fotone (processo CD) porterà l'elettrone nello stato fondamentale e l'emissione di fononi (DA) completerà il ciclo ottico.

È evidente dalla fig. 14.10a che la frequenza della luce emessa (fluorescenza) è inferiore a quella dell'assorbimento (Stokes-shift) e che molti stati vibrazionali sono coinvolti nelle transizioni sia in emissione che in assorbimento; essi danno così luogo a bande di larghezza di circa 0.2 eV. Al crescere della temperatura, il numero di stati vibrazionali occupato cresce e per questo le bande si allargano (fig. 14.11). Questo ciclo ottico descrive il comportamento della grandissima maggioranza dei centri di colore con l'importante eccezione dei centri aggregati (F_3, F_4, etc.) che presentano un debole accoppiamento elettrone-reticolo. In questi centri le curve dei livelli energetici hanno il minimo quasi allo stesso valore della coordinata configurazionale e quindi (vedi fig. 14.10b) si osservano distinte le transizioni fra gli stati vibronici fondamentali ossia le righe che non coinvolgono fononi ($0-0$), quelle che ne contengono uno ($0-1$) e così via. Nel caso estremo di accoppiamento nullo le curve sarebbero esattamente sovrapposte, la riga di assorbimento a zero fononi coinciderebbe con quella di emissione, e quelle a più fononi in assorbimento e in emissione sarebbero vietate nell'approssimazione armonica.

Nel paragrafo seguente svilupperemo in modo quantitativo la teoria della forma delle bande di assorbimento dei centri di colore.

14.6 Teoria delle transizioni ottiche nei centri di colore

Ricordiamo che nell'approssimazione adiabatica si può scomporre l'autofunzione del sistema elettroni + nuclei nel prodotto di due autofunzioni che descrivano l'una il moto degli elettroni e l'altra quello dei nuclei. Se r sono le coordinate elettroniche e R quelle dei nuclei si ha:

$$\psi_n(r,R) = \varphi_\ell(r,R)\chi_{\ell v}(R), \tag{14.10}$$

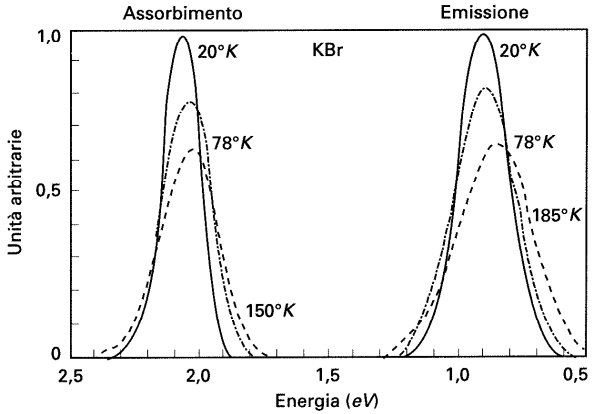


Figura 14.11
Assorbimento ed emissione del centro F in KBr a varie temperature. (Da W. Gebhardt e H. Kühnert, Phys. Letters **11**, 15 (1964)).

ove lo stato n è caratterizzato dalla funzione elettronica φ_ℓ che dipende da r e parametricamente da R e dalla funzione $\chi_{\ell v}(R)$ che rappresenta il moto dei nuclei. Gli stati elettronici sono indicati dal numero quantico ℓ e per ciascun ℓ i moti dei nuclei sono caratterizzati dal numero quantico v che indica il livello vibrazionale.

Come abbiamo visto al cap. 12, la probabilità di transizione fra uno stato iniziale $n = (\ell, v)$ ed uno stato finale $n' = (m, f)$ è proporzionale al modulo quadrato dell'elemento di matrice di dipolo

$$M_{n',n} = |\langle\psi_{n'}|\vec{d}|\psi_n\rangle|^2, \tag{14.11}$$

ove

$$\vec{d} = -e\sum_\alpha \vec{r}_\alpha + e\sum_\beta Z_\beta\vec{R}_\beta = \vec{D}_{e\ell}(\vec{r}) + \vec{D}_N(\vec{R}), \tag{14.12}$$

e gli indici α e β rappresentano rispettivamente le coordinate degli elettroni e dei nuclei. Sostituendo nella (14.11) le autofunzioni (14.10) e il momento di dipolo (14.12) si ottiene:

$$\begin{aligned} M_{n',n} &= \int\int dRdr\varphi_m(r,R)\chi_{mf}[\vec{D}_{e\ell} + \vec{D}_N]\varphi_\ell(r,R)\chi_{\ell v}(R) = \\ &= \int dR\left[\int dr\varphi_m(r,R)\vec{D}_{e\ell}(r)\varphi_\ell(r,R)\right]\chi_{mf}(R)\chi_{\ell v}(R) + \\ &+ \int dR\chi_{mf}(R)\vec{D}_N(R)\chi_{\ell v}(R)\left[\int dr\varphi_m(r,R)\varphi_\ell(r,R)\right]. \end{aligned} \tag{14.13}$$

A causa dell'ortogonalità e della normalizzazione delle autofunzioni elettroniche, l'ultimo integrale è nullo per $m \neq \ell$ ed è uguale ad uno per $m = \ell$. L'ultimo termine descrive dunque le transizioni puramente vibrazionali entro un singolo livello elettronico che daranno luogo ad assorbimenti nell'infrarosso e al rilassamento; esse possono essere trascurate nel descrivere le transizioni ottiche. Il termine rilevante è

$$D_{ml} = \int dr \varphi_m(r, R) \vec{D}_{e\ell}(r) \varphi_\ell(r, R), \tag{14.14}$$

che rappresenta l'elemento di matrice di dipolo per le autofunzioni elettroniche. Dipende poco da R ed, usando l'approssimazione di Franck-Condon, possiamo ritenerlo costante e indicarlo con $D^{\circ}_{m\ell}$.

Si avrà così per la probabilità di transizione vibronica la seguente espressione:

$$W = M^2 = |D^{\circ}_{m\ell}|^2 \cdot |\langle \chi_{mf}(R) \mid \chi_{\ell v}(R) \rangle|^2. \tag{14.15}$$

La probabilità di transizione, e quindi la forma dell'assorbimento, dipenderà dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda vibrazionali χ_{mf} e $\chi_{\ell v}$ che non sono necessariamente ortogonali poiché appartengono a differenti stati elettronici, m e ℓ. Se l'energia di questi stati elettronici ha la stessa forma ed il minimo corrisponde allo stesso valore di R, le autofunzioni vibrazionali sono le stesse per i due stati e la (14.15) ci dà la regola di selezione che vieta transizioni in cui varia il numero quantico vibrazionale $\Delta v = f - v = 0$. Nel caso più generale di interazione elettrone-fonone lineare, la forma dell'energia elettronica è costante, ma varia la posizione del minimo. Nell'approssimazione armonica le curve sono parabole con la stessa apertura e diversi minimi. In questo caso l'espressione (14.15) non si annulla anche se $\Delta v \neq 0$ e il suo valore è proporzionale alla probabilità di transizione (principio di Franck-Condon). Questa è massima come vedremo per gli stati vibrazionali che hanno il punto di inversione del moto dell'oscillatore classico alla coordinata R del minimo dello stato fondamentale. In altri termini il principio di Franck-Condon ci dice che le transizioni nello spazio della coordinata configurazionale R sono essenzialmente verticali. L'ipotesi semplificativa che normalmente si fa è che solo una coordinata nucleare sia importante. Questo modello è esatto per una molecola biatomica (R è la distanza fra i nuclei) ma vale con buona approssimazione per il centro F ove si consideri un solo modo vibrazionale totalsimmetrico (breathing mode) attorno alla vacanza reticolare (in questo caso R è la distanza dalla vacanza dei primi vicini). Si considera così un solo fonone di frequenza ω, che determina l'apertura della curva parabolica che descrive il potenziale dei nuclei.

Cerchiamo ora la forma dell'assorbimento nell'ipotesi di un forte accoppiamento elettrone-fonone ossia di grande spostamento dei minimi dell'energia potenziale dello stato fondamentale e di quello eccitato. Nel caso di basse temperature ($T \to 0$) solo lo stato vibrazionale più basso ($v = 0$) sarà popolato. La sua funzione d'onda che è quella di un oscillatore armonico di massa m, frequenza ω, centrato a $R = 0$

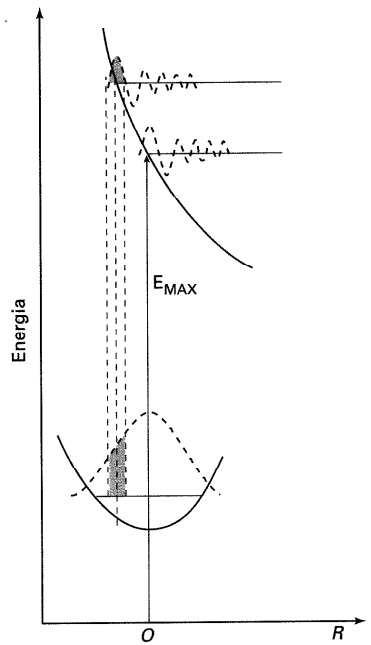


Figura 14.12
Diagramma a coordinate configurazionali nel caso di interazione forte elettrone-reticolo a $T = 0$. Sono indicate le funzioni d'onda vibrazionali per $f = 0$ nello stato fondamentale e per $f \gg 1$ nello stato eccitato. Il contributo all'integrale di sovrapposizione $\langle \chi_{1f} \mid \chi_{00} \rangle$ deriva dalle parti tratteggiate delle due funzioni d'onda.

è data da:

$$\chi_{\ell v} = \chi_{\ell 0}(R) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega R^2}{2\hbar}\right). \tag{14.16}$$

Nel caso di forte accoppiamento la sovrapposizione fra χ_{ℓ_0} e le χ_{mf} dello stato elettronico eccitato è diversa da zero solo per grandi valori del numero quantico vibrazionale f. Le funzioni d'onda vibrazionali per alti valori di f sono funzioni oscillanti rapidamente variabili che presentano un lobo positivo vicino al punto di inversione dell'oscillazione classica. (v. fig. 14.12). Poiché questo lobo è circa costante per un ampio intervallo di valori di f, l'integrale dell'eq. (14.15) è

proporzionale alla probabilità di trovare l'elettrone nel punto R ossia al modulo quadro di χ_{ℓ_0} e sarà massima in corrispondenza ad $R = 0$ ove l'energia della transizione è E_{MAX}. (vedi fig. 14.10a e 14.12).

Sotto le ipotesi precedenti e trascurando la quantizzazione dei livelli vibrazionali, si possono scrivere (vedi fig. 14.13) le due curve $E_1(R)$ dello stato eccitato ed $E_0(R)$ dello stato fondamentale come:

$$E_1 = A_0 + \frac{m\omega^2}{2}(R - \Delta)^2, \tag{14.17}$$

$$E_0 = \frac{m\omega^2}{2} R^2. \tag{14.18}$$

L'energia della transizione $E = E_1 - E_0$ sarà

$$E = A_0 + \frac{m\omega^2 \Delta^2}{2} - m\omega^2 R\Delta = E_{\mathrm{MAX}} - m\omega^2 R\Delta. \tag{14.19}$$

La coordinata configurazionale R può esser espressa come

$$R = \frac{E_{\mathrm{MAX}} - E}{m\omega^2 \Delta}. \tag{14.20}$$

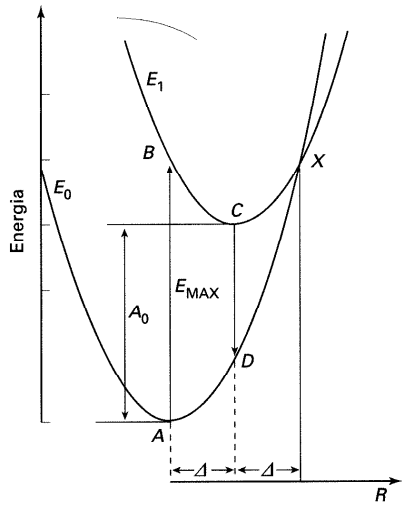


Figura 14.13
Diagramma a coordinate configurazionali che mostra un possibile incontro X fra lo stato fondamentale e quello eccitato.

Sostituendo nella (14.16) e considerando il modulo quadro si ottiene che il coefficiente d'assorbimento ha la forma gaussiana

$$\eta(\varepsilon) \propto \exp\left[-\frac{(E_{\mathrm{MAX}} - E)^2}{m\omega^3 \Delta^2 \hbar}\right], \tag{14.21}$$

dove la costante di proporzionalità è ottenibile nel modo consueto (v. cap. 12). Introducendo il fattore di Huang-Rhys S, che rappresenta il numero di fononi corrispondenti all'eccesso di energia assorbita rispetto al minimo dello stato eccitato (vedi fig. 14.13):

$$S = \frac{E_{\mathrm{MAX}} - A_0}{\hbar\omega} = \frac{\frac{m}{2}\omega^2 \Delta^2}{\hbar\omega}, \tag{14.22}$$

si ottiene

$$\eta(E) \propto \exp\left[-\frac{(E_{\mathrm{MAX}} - E)^2}{2(\hbar\omega)^2 S}\right]. \tag{14.23}$$

La varianza della gaussiana è data quindi da

$$\sigma = \hbar\omega S^{1/2}.$$

Ricordiamo che per una gaussiana

$$\exp\left[-\frac{(E_{\mathrm{MAX}} - E)^2}{2\sigma^2}\right],$$

la larghezza totale a mezza altezza è:

$$(HW) = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}. \tag{14.24}$$

Se $T \neq 0$ vi è una certa probabilità che siano occupati stati con $v \neq 0$. La probabilità di occupazione secondo Boltzmann sarà

$$p(v) = \frac{\exp\left(-v\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\sum_v \exp\left(-v\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} = e^{-v\frac{\hbar\omega}{kT}}\left(1 - e^{-v\frac{\hbar\omega}{kT}}\right), \tag{14.25}$$

e quindi la probabilità di trovare un oscillatore nel punto R con qualsiasi valore di v sarà:

$$P(R) = \sum_v p(v)\chi_v^2(R), \tag{14.26}$$

e la probabilità di assorbimento $\eta(E)$ è proporzionale a $P(R)$. Scrivendo $\hbar\omega/kT = \beta$, $e^{-\beta} = t$ si ha:

$$P(R) = 2\sinh\frac{\beta}{2}\sum_v t^{v+\frac{1}{2}}\chi_v^2(R). \tag{14.27}$$

La somma che compare nella (14.27) si calcola sfruttando le proprietà dei polinomi di Hermite che compaiono nella $\chi_v(R)$. Si ottiene la formula

$$\sum_v t^{v+\frac{1}{2}} \chi_v^2(Q) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{1-t^2}\right)^{1/2} \exp\left[-Q^2 \frac{1-t}{1+t}\right], \tag{14.28}$$

ove

$$Q^2 = \frac{m\omega R^2}{\hbar} . \tag{14.29}$$

Prendendo R della (14.20) e sfruttando la (14.27) e (14.28) si ottiene per il coefficiente di assorbimento

$$\eta(E) \propto \sqrt{\tanh \frac{\hbar\omega}{2kT}} \exp\left[-\frac{(E_{\mathrm{MAX}} - E)^2}{m\hbar\omega^3 \Delta^2 \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}}\right] . \tag{14.30}$$

La dipendenza dalla temperatura è essenzialmente contenuta nel denominatore dell'esponenziale da cui si ricava la varianza della Gaussiana (14.23)

$$\sigma(T) = \sigma(0)\sqrt{\coth \frac{\hbar\omega}{2kT}} \tag{14.31a}$$

ossia, indicando con HW la larghezza della banda a mezza altezza, dalla (14.24) si ottiene:

$$[HW(T)]^2 = [HW(0)]^2 \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} . \tag{14.31b}$$

Osserviamo però che l'area della Gaussiana (14.30) è

$$\int \eta_{\mathrm{MAX}}\, e^{-\frac{(E_{\mathrm{MAX}}-E)^2}{2\sigma^2}}\, dE = \sqrt{2\pi}\sigma(0)\eta_{\mathrm{MAX}}, \tag{14.32}$$

e quindi essa non dipende da T in accordo col teorema di stabilità spettroscopica, già visto per le transizioni di forma lorentziana.

Per alte temperature ($\beta \to 0$) si può sviluppare in serie

$$\coth \frac{\beta}{2} \simeq \frac{2}{\beta} + \ldots, \tag{14.33}$$

per cui

$$\sigma(T) = \sigma(0)\sqrt{\frac{2kT}{\hbar\omega}} . \tag{14.34}$$

Quest'ultima dipendenza può essere dedotta intuitivamente notando che la varianza $\sigma \simeq \overline{MB}$ è proporzionale alla distanza $\overline{BC}$ compresa fra i punti di inversione

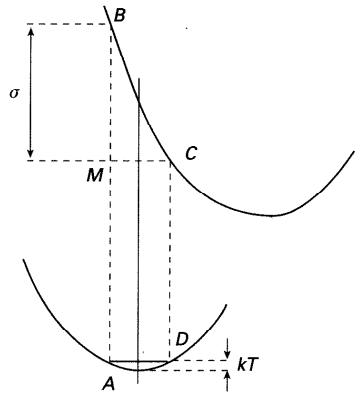


Figura 14.14
Diagramma a coordinate configurazionali che mostra nel caso di accoppiamento forte la dipendenza della larghezza di banda dalla temperatura, nel limite di alte temperature.

dell'oscillatore classico (vedi fig. 14.14), corrispondente agli estremi A e D del più alto livello vibrazionale popolato nello stato elettronico fondamentale. Ma $\overline{BC} \propto \overline{MC} = \overline{AD} = 2R_1$, ed il massimo livello occupato $E(D)$ è proporzionale alla temperatura $E(D) = \frac{m\omega^2}{2} R_1^2 \propto kT$, da cui si ricava $\sigma \propto R_1 \propto \sqrt{kT}$. La dipendenza della larghezza a mezza altezza (HW) dalla temperatura, quale risulta dalla (14.31a e 14.31b) è stata verificata sperimentalmente ed i risultati della misura nella banda F in due cristalli sono riportati in fig. 14.15.

Da questi dati sperimentali si può ricavare la energia dell'oscillatore armonico $\hbar\omega$ e il rilassamento del reticolo Δ, che nel KCl sono rispettivamente $\simeq$ 12 meV e $\simeq$ 0.28 Å ossia il 9% circa della distanza interionica.

Il calcolo dell'integrale di sovrapposizione della χ della (14.15) può essere fatto esplicitamente tenendo conto dello spostamento Δ fra i minimi.

Usando la coordinata ridotta (adimensionale)

$$Q = \xi = \sqrt{\frac{\omega m}{\hbar}}\, R \tag{14.35}$$

e riferendo la coordinata dello stato fondamentale ξ_ℓ a quella dello stato eccitato ξ

$$\xi_\ell = D + \xi \tag{14.36}$$

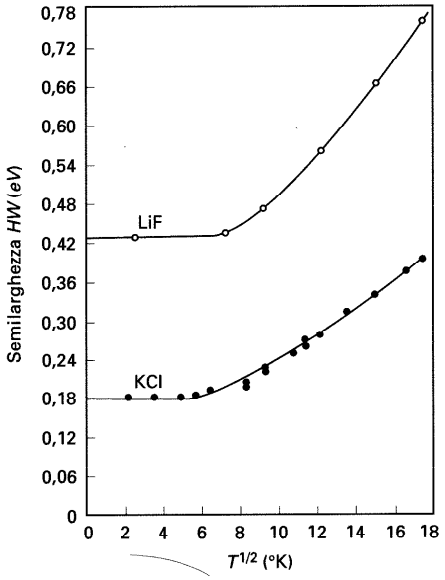


Figura 14.15
Larghezza a mezza altezza della banda F in funzione della temperatura in LiF e KCl (la scala è stata scelta per mostrare l'andamento ad alte temperature). (Da G.A. Russel e C.C. Klick, Phys. Rev. **101**, 1473 (1956)).

si può scrivere

$$\chi_0 = K_0 e^{\xi_i^2/2} = K_0 e^{-D^2/2} e^{\xi^2/2} e^{D\xi}, \tag{14.37}$$

con $K_0 = \pi^{-1/4}$.

La funzione d'onda dello stato eccitato m relativa allo stato vibrazionale f sarà

$$\chi_f = K_f e^{\xi^2/2} \frac{d^f}{d\xi^f} e^{-\xi^2} \tag{14.38}$$

con

$$K_f = \frac{(-1)^f}{(2^f f! \sqrt{\pi})^{1/2}} . \tag{14.39}$$

L'integrale di sovrapposizione delle χ_0 e χ_f diventa:

$$J_{0f} = K_0 K_f e^{-D^2/2} \int_{\infty}^{+\infty} e^{-D\xi} \frac{d^f}{d\xi^f} e^{-\xi^2} d\xi. \tag{14.40}$$

Integrando per parti f volte si ottiene

$$\begin{aligned} J_{0f} &= K_0 K_f e^{-D^2/2} D^f \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-D\xi} e^{-\xi^2} d\xi \\ &= K_0 K_f D^f e^{-D^2/2} e^{D^2/4} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(D/2+\xi)^2} d\xi \\ &= \frac{(-D)^f e^{-\left(\frac{D}{2}\right)^2}}{\sqrt{2^f f!}} . \end{aligned} \tag{14.41}$$

La probabilità di transizione fra lo stato $(1,0)$ e lo stato (m,f) è allora proporzionale a:

$$W_{0f} \simeq J_{0f}^2 = \left(\frac{D^2}{2}\right)^f \frac{e^{-D^2/2}}{f!} . \tag{14.42}$$

Introducendo il fattore di Huang-Rhys (14.22) e ricordando che $\frac{m\omega\Delta^2}{\hbar} = D^2$ si può scrivere

$$W_{of} \propto \frac{S^f e^{-S}}{f!} . \tag{14.43}$$

La funzione (14.43) è rappresentata in fig. 14.16 per $S = 0.1$ e $S = 10$. Nel caso limite di $S = 0$ le funzioni d'onda vibrazionali sono centrate sullo stesso punto e per la proprietà di ortogonalità delle χ, $W \neq 0$ solo per $f = 0$ o in generale solo per transizioni fra livelli con lo stesso numero quantico vibrazionale. Si hanno così solo righe a zero fononi. Nel caso $S \neq 0$ si hanno anche righe a più fononi. Le righe a zero, uno, due fononi sono visibili nelle bande di assorbimento del centro R in LiF e KCl come mostrate in fig. 14.17. La riga a zero fononi non essendo ovviamente allargata dall'interazione con i fononi reticolari è molto più stretta delle bande usuali e la sua larghezza inomogenea ($= 1 \div 10$ cm^{-1}) è dovuta alle perturbazioni locali (per es. dislocazioni o impurezze), che producono una distribuzione dei valori del campo elettrico o elastico nei diversi siti del cristallo dove vi sono i centri di colore.

L'intensità della riga decresce al crescere di S ed il massimo della distribuzione al variare di f si ha per $S = f$ come si può verificare notando che il rapporto fra due righe successive $0 \to f-1$ e $0 \to f$ è f/S. Per S grande si ritrova la forma gaussiana dell'eq. (14.30). Rispetto a questa la principale differenza che presenta la (14.43) sta nella asimmetria fra le regioni a destra e a sinistra del picco.

Il modello a coordinate configurazionali, oltre a spiegare la forma delle bande di assorbimento e lo Stokes-shift dell'emissione, fornisce un criterio per spiegare la mancanza di emissione in alcuni centri F. Se si disegnano con due para-

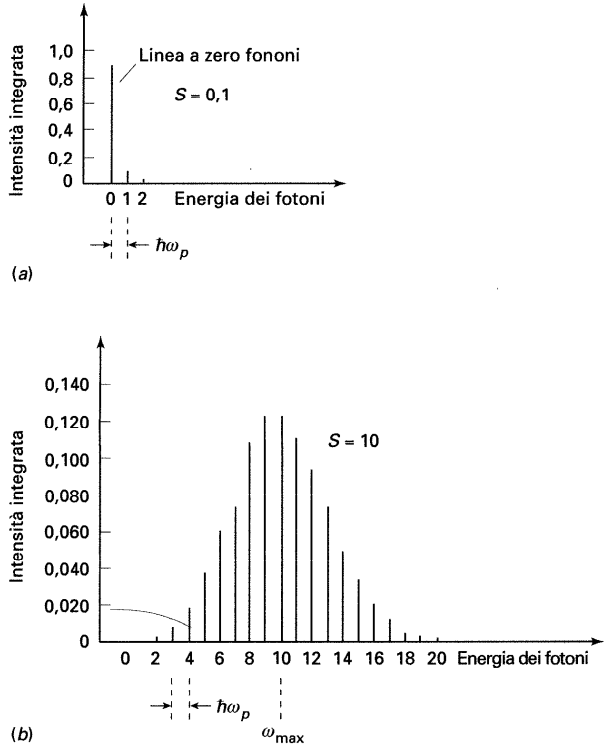


Figura 14.16
Spettro di assorbimento di un centro di colore nel caso di interazione elettrone-fotone debole, $S = 0.1$ (*a*) e di interazione forte, $S = 10$ (*b*).

bole simili le curve dell'energia potenziale dello stato fondamentale e dello stato eccitato centrate su due diversi valori di R, si vede che le due curve si intersecano (fig. 14.13). Questo fa intuire come vi sia una certa probabilità di ritorno dell'elettrone allo stato fondamentale lungo le due curve con emissione di fononi, ma senza emissione di fotoni. L'elettrone deve in questo caso raggiungere durante l'assorbimento un livello con un'energia maggiore di quella del punto d'incrocio delle parabole. In caso contrario non potrà passare sullo stato fondamentale altrimenti che con un salto dal minimo dello stato eccitato rilassato verso lo stato inferiore come descritto sopra.

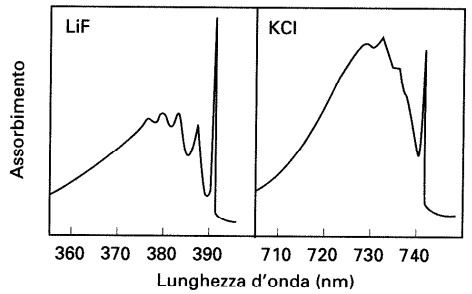


Figura 14.17
Spettri di assorbimento del centro R in LiF e KCl, che mostrano le strutture a zero fononi e a più fononi. (Da D.B. Fitchen, R.H. Silsbee, T.A. Fulton e E.L. Wolf, Phys. Rev. Lett. **11**, 275 (1963)).

Con riferimento alla fig. 14.13 si può dedurre che non si avrà luminescenza, ma solo transizioni non radiative se

$$E_1(B) \geq E_0(X) = E_1(X). \tag{14.44}$$

Questo si verifica quando l'ascissa del punto d'incrocio delle due parabole è compresa fra Δ e 2Δ. Dalle (14.17) e (14.18) prendendo per semplicità $m = 1$ si ottiene

$$\begin{aligned} E_1(B) &= A_0 + \frac{1}{2}\omega^2\Delta^2 \\ E_0(X) &= E_0(2\Delta) = 2\omega^2\Delta^2 \end{aligned} \tag{14.45}$$

definito $\Lambda = \left(\frac{\omega^2}{2}\Delta^2\right) / \left(A_0 + \frac{\omega^2}{2}\Delta^2\right)$, dalla (14.45) si ottiene la condizione per la sparizione dell'emissione:

$$\Lambda \leq \frac{1}{4}\,. \tag{14.46}$$

Questo criterio spiega qualitativamente la mancanza di luminescenza dei centri F in LiF, LiCl ed in altri sali.

Il modello a coordinate configurazionali può anche servire ad interpretare i diversi fenomeni presenti nel ciclo ottico dei centri di colore. I risultati di un interessante studio sulla dinamica del rilassamento del centro F nello stato eccitato sono riportati in fig. 14.18. La tecnica sperimentale usata è quella del "pump and probe" e consiste nell'eccitare (pump) il sistema in studio (nel nostro caso il

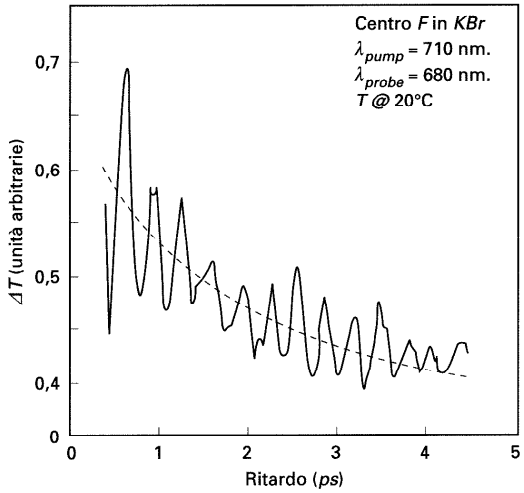


Figura 14.18
Variazione della trasmissione di un impulso laser sonda (probe) in funzione del ritardo rispetto all'impulso di pompa (pump) nella banda di assorbimento del centro F in KBr a temperatura ambiente. La curva tratteggiata rappresenta il processo di rilassamento con τ =2,6 ps, mentre il segnale rapidamente variabile corrisponde alle oscillazioni coerenti del pacchetto d'onda nello stato eccitato e nello stato fondamentale. (Da M. Nisoli, S. de Silvestri, O. Svelto, R. Scholtz, R. Fanciulli, V. Pellegrini, F. Beltram e F. Bassani, Phys. Rev. Lett. **77**, 3463 (1996)).

centro F in KBr) con un impulso laser di breve durata e poi misurare (probe) la trasmissione del campione con un secondo breve impulso che arriva sul cristallo in un tempo successivo a quello dell'eccitazione. Nell'esperimento descritto la durata degli impulsi era di 10 fs e la loro lunghezza d'onda variabile fra 1.6 eV ed 1.9 eV. Ritardando con continuità l'impulso di misura rispetto a quello di eccitazione si ricostruisce l'evoluzione temporale della trasmissione che dipende sia dal ripopolamento dello stato iniziale, svuotato dall'eccitazione, che dalla probabilità della transizione ottica fra lo stato iniziale e finale. Poiché il pacchetto d'onde dell'elettrone nello stato eccitato oscilla sui livelli vibrazionali durante il rilassamento (percorso $B-C$ in fig. 14.10a) e il pacchetto d'onde dello stato fondamentale oscilla anch'esso sui livelli vibrazionali, la trasmissione del "probe" mostra un comportamento oscillante in funzione del tempo, che riflette anche il battimento delle frequenze vibroniche dei due livelli. Queste frequenze (rispettivamente di 3.2 THz e 3.5 THz per il livello fondamentale ed il livello eccitato) sono in buon accordo con i dati ricavati dagli spettri Raman del centro F.

Il decadimento più lento (2.6 ps) dell'intero segnale è invece dovuto al ritorno dell'elettrone eccitato al minimo della curva delle coordinate configurazionali sia mediante rilassamento $B-C$ nello stato eccitato con successiva transizione $C-D$ (vedi fig. 14.10a), sia mediante un processo indiretto con trasferimento di energia dal centro F a centri F_2 eventualmente presenti nel cristallo.

14.6.1 Regole di somma

L'intensità di una banda di assorbimento è dovuta all'effetto cumulativo degli assorbimenti di tutti i centri presenti nel cristallo che in generale sono 10^{15}-10^{18} cm^{-3}. La relazione fra il numero dei centri e l'area della banda di assorbimento è una regola di somma analoga a quelle descritte nel cap. 12, che nel caso specifico dei centri di colore è nota come relazione di Smakula (1930). Nell'ipotesi di centri non interagenti questa relazione sarà del tipo

$$N = C \int \eta(\omega) d\omega. \tag{14.47}$$

Nel caso di un difetto all'interno di un dielettrico si sostituisce E con E_{locale} essendo quest'ultimo il campo che polarizza l'oscillatore costituito dall'elettrone legato. Questa è la differenza con la discussione del cap. 12, dove avevamo considerato il campo medio di Maxwell appropriato al caso di scarsa localizzazione degli elettroni. Nel caso in esame si avrà, modificando la (12.18):

$$\eta = \frac{\omega \varepsilon_2}{c} \left(\frac{E_{\text{loc}}}{E}\right)^2 . \tag{14.48}$$

Il campo locale si approssima generalmente con il campo di Lorentz

$$E_{\text{loc}} = \left(\frac{n^2+2}{3}\right) E. \tag{14.49}$$

Ricordiamo che il valore della parte immaginaria della costante dielettrica di un insieme di N oscillatori armonici smorzati per unità di volume è dato dalla (12.56):

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi e^2 N}{m} \cdot \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \tag{14.50}$$

dove ω_0 è la frequenza dell'oscillatore e γ il coefficiente di smorzamento. Abbiamo visto che in presenza di diverse frequenze dell'oscillatore (o equivalentemente di diverse transizioni ottiche nello stesso centro) occorre introdurre un coefficiente f che dà la forza dell'oscillatore e per il quale vale la regola di somma $\sum_i f_i = 1$.

La f_i contiene ovviamente la probabilità di transizione fra lo stato iniziale e lo stato i-esimo. Ricordiamo la relazione (12.84) che riscriviamo come

$$f_i = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{0i} |\vec{d}_{0i}|^2 \tag{14.51}$$

ove $\vec{d}_{0i}$ è l'elemento di matrice di dipolo elettrico fra lo stato iniziale e quello i-esimo.

Dalle (14.48), (14.49), (14.50) e introducendo la forza dell'oscillatore f per la transizione studiata si ottiene:

$$\eta(\omega) = \frac{4\pi N e^2}{nmc}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \frac{f\gamma\omega^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2+\gamma^2\omega^2}\,. \tag{14.52}$$

Osserviamo che la (14.52) è un'espressione del tipo (14.48). Ponendo $\omega = \omega_0$, $\eta(\omega_0) = \eta_{\mathrm{MAX}}$ si ottiene

$$Nf = \frac{9mc}{4\pi e^2}\frac{n}{(n^2+2)^2}\eta_{\mathrm{MAX}}\gamma. \tag{14.53}$$

Introducendo la larghezza totale della banda a metà altezza HW che per una lorentziana coincide con γ, ed esprimendola in eV

$$HW = \hbar\gamma \tag{14.54}$$

si ha

$$\begin{aligned} Nf &= \frac{9mc}{2he^2}\frac{n}{(n^2+2)^2}\eta_{\mathrm{MAX}}\cdot HW \\ &= 1.29\cdot 10^{17}\frac{n}{(n^2+2)^2}\cdot\eta_{\mathrm{MAX}}(\mathrm{cm}^{-1})HW(\mathrm{eV}). \end{aligned} \tag{14.55}$$

Se si considerano i dati sperimentali e la teoria riportata al paragrafo precedente, si vede che l'approssimazione dell'oscillatore armonico smorzato, che conduce ad una forma di banda di assorbimento lorentziana, non è molto accurata. Una forma gaussiana corrisponde più da vicino ai dati sperimentali. In questo caso il coefficiente numerico della (14.55) diventerebbe 0.87. Per risalire dalla misura dell'assorbimento alla concentrazione di centri F presenti nel cristallo occorre conoscere il valore della forza dell'oscillatore della transizione. Questo è stato ottenuto misurando il numero dei centri in modo indipendente dall'assorbimento ottico, per esempio con metodi chimici o mediante la risonanza di spin da cui si può contare il numero degli elettroni spaiati. Per la banda F in quasi tutti gli alogenuri alcalini $f \simeq 0.85$. La regola di somma (12.59) ci dice che ci saranno, seppure con minore probabilità, delle ulteriori transizioni dallo stesso stato fondamentale verso stati eccitati superiori. Queste transizioni sono state identificate nella banda K che corrisponde alle eccitazioni $1s \to np$ $(n > 2)$ e nelle bande L che corrispondono a transizioni a stati risonanti nel continuo.

Le proprietà dei centri di colore sono studiate da oltre mezzo secolo con tecniche sempre più raffinate. Misure ottiche e risonanze magnetiche, elettroniche e nucleari, effetti di perturbazioni esterne, quali campi elettrici, magnetici, deformazioni etc. hanno fornito una massa di dati sperimentali con cui si sono confrontati i calcoli teorici sempre più complessi ed accurati. I centri di colore negli alogenuri alcalini hanno costituito il problema più semplice, ma nello stesso tempo suscettibile di

maggiori approfondimenti, nel campo dei difetti cristallini, e lo studio del centro F ha rivestito in questo campo un ruolo paragonabile a quello dell'atomo di idrogeno nella fisica atomica.

14.7 Applicazioni dei centri di colore

La conoscenza, sempre più approfondita, delle proprietà fisiche dei centri di colore ha portato negli anni alla loro utilizzazione pratica.

Ha interesse ormai solo storico ricordare l'impiego dei centri di colore negli schermi radar durante la II guerra mondiale. Lo schermo del tubo a raggi catodici era coperto da un film di KCl ed il bombardamento del pennello elettronico produceva una "traccia oscura" dovuta alla formazione di centri F instabili.

In tempi più recenti, i centri di colore in LiF drogato con Mg sono stati applicati nella realizzazione di dosimetri di radiazione. La termoluminescenza, che viene emessa dal cristallo durante un ciclo di riscaldamento, serve per la lettura del dosimetro. Essa è infatti proporzionale al numero di elettroni intrappolati nei difetti presenti nel cristallo che, attivati termicamente, producono la transizione radiativa. A sua volta il numero di elettroni intrappolati nei difetti dipende dalla radiazione assorbita. Analoghe tecniche di termoluminescenza dei centri di colore sono state usate per misurare le dosi di radiazione assorbite, e da queste ottenere la datazione di reperti archeologici o di rocce.

Le più interessanti e recenti applicazioni dei centri di colore sono state nel campo dell'immagazzinamento dell'informazione, dell'"hole burning" e dei laser.

Si chiama immagazzinamento ottico di informazione o "optical information storage" la modificazione (reversibile) delle proprietà ottiche di un cristallo prodotte mediante luce. Nel campo dei centri di colore sono state esaminate le possibilità di produrre mediante luce polarizzata il dicroismo ottico di centri che si allineano quando sono illuminati nella loro banda di assorbimento. Sono state soprattutto studiate memorie ottiche a centri M e F_A. Si possono così registrare ologrammi di volume in cui si creano zone di dicroismo locali prodotte dall'interferenza di due fasci di luce coerenti. Inconvenienti di questi sistemi sono la necessità di mantenere il cristallo a bassa temperatura durante la lettura della memoria per evitare che la luce di lettura faccia ruotare il centro distruggendo così l'informazione.

Diversi metodi di "information storage" sono stati provati nel campo dei centri di colore quali le conversioni fra i centri F e F' o il dicroismo indotto dall'orientazione dei centri F_2 o F_A. Come abbiamo visto, il centro F_A possiede una banda di assorbimento F_{A1} permessa con luce polarizzata parallelamente all'asse del centro ed una F_{A2} dovuta alla transizione (due volte degenere) eccitata da luce perpendicolare all'asse del centro. Se i centri sono orientati a caso si osservano entrambe le bande di assorbimento, ma se i centri assorbono luce possono ruotare e riorientarsi in modo da non assorbire più quel tipo di polarizzazione. Misurando con luce polarizzata si osserva quindi la sparizione di una banda di assorbimento e naturalmente l'aumento dell'altra (vedi fig. 14.19b).

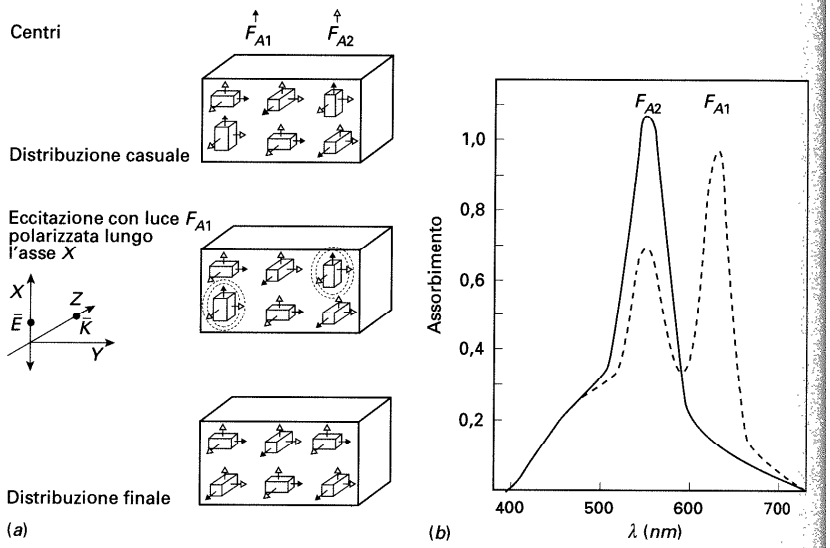


Figura 14.19
Riorientazione dei centri F_A (*a*) e loro spettro dicroico (*b*) misurato con luce polarizzata lungo l'asse x (___) e lungo l'asse y (– – –). Si osservi che dopo illuminazione con luce F_{A1} di polarizzazione x spariscono i centri allineati lungo questa direzione. (Da G. Baldacchini, G.P. Gallerano, U.M. Grassano, A. Lanciano, A. Scacco, F. Somma, F. Meucci e M. Tonelli, Phys. Rev. **B33** 4273 (1986)).

Un tipo speciale di registrazione di informazione è mostrato in fig. 14.20. Si usano due fasci con polarizzazione ortogonale e a 45° rispetto agli assi dei centri che sono assorbiti nella banda F_{A2}. Questa illuminazione non provoca alcuna riorientazione dei centri. Se tuttavia i vettori campo elettrico $\vec{E}$ dei due fasci risultano in fase, la loro somma è diretta lungo la direzione [100] e questo produce una diminuzione dell'assorbimento per luce polarizzata lungo la direzione [100] e un aumento dell'assorbimento per luce polarizzata nella direzione perpendicolare [010]. In questo modo le relazioni di fase fra i due fasci sovrapposti creano nel volume del cristallo una distribuzione tridimensionale di dicroismo. L'ologramma che così si ottiene può essere ricostruito usando un fascio laser che incide sul cristallo con lo stesso angolo del fascio usato per la registrazione. Si vede quindi che diverse centinaia di ologrammi possono essere registrati indipendentemente nello stesso cristallo variando l'angolo di incidenza dei laser. Anche se la densità di immagazzinamento di informazioni è grande ($\sim 10^{11}$ bits/cm^2) sono evidenti gli inconvenienti di queste memorie, dovuti alla necessità di usare bassa temperatura

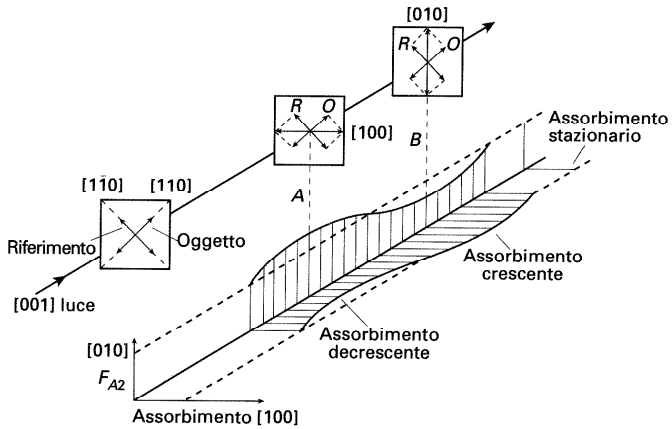


Figura 14.20
Registrazione di un ologramma sfruttando il dicroismo orientazionale dei centri F_A. (Da M. Blume, T. Bader e F. Luty, Opt. Commun. **12**, 147 (1974)).

di lettura per evitare il riorientamento termico dei centri che comporta la perdita di informazione.

Un più recente metodo di immagazzinamento dell'informazione è quello dell'"hole burning" che sfrutta non solo il volume del cristallo, ma anche la frequenza della riga di assorbimento. Abbiamo visto che in generale a causa del forte accoppiamento elettrone-reticolo, le transizioni ottiche sono allargate in bande la cui larghezza omogenea è di 0.1 eV. In alcuni casi però, specialmente quello degli aggregati del centro F, l'accoppiamento elettrone-reticolo è debole e si possono osservare le transizioni a zero fononi fra gli stati vibrazionali fondamentali $v = 0$ $(0 \rightarrow 0)$, ad 1 fonone $(0 \rightarrow 1)$ ... etc. La larghezza delle righe a zero fononi è quindi una larghezza inomogenea di circa 1-10 cm^{-1}. Se si illumina il cristallo con luce laser la cui larghezza di riga è 10^{-4} cm^{-1} e quindi circa 1000 volte inferiore alla larghezza della riga a zero fononi si possono eccitare, e quindi con opportuni processi fotochimici distruggere, quei particolari centri di colore che assorbono la riga laser. Nella riga di assorbimento a zero fononi sarà così presente un buco dovuto ai centri distrutti che non assorbono più. Questo processo viene chiamato "hole burning". Se si varia a piccoli intervalli la frequenza del laser si possono creare nella riga a zero fononi una serie di buchi che possono poi venire letti con un analogo laser di intensità ridotta. La densità di informazione è circa 1000 volte piu grande di quella di superficie, che può essere valutata in 1 bit/d^2 ove d è la dimensione fisica su cui focalizziamo i

BIBLIOTECA DI MILANO - BICOCCA

laser di scrittura e di lettura. Se prendiamo $d \simeq 1\mu$ m si ottengono in questo caso 10^8 bits/cm^2.

Un'altra applicazione dei centri di colore è stata la realizzazione di laser accordabili nel vicino IR che sfruttano il ciclo ottico di alcuni di questi difetti. Il primo laser operante fu realizzato da Mollenauer nel 1974 sfruttando i centri F_A in KCl:Li. Questi centri sono particolari centri F_A in cui a causa della piccola dimensione dell'impurezza, il rilassamento verso il minimo dello stato eccitato avviene con un'ampia risistemazione degli ioni che formano una configurazione ionica a punto di sella prima di tornare alla configurazione normale dopo l'emissione ottica (fig. 14.21). I livelli elettronici nella configurazione a punto sella sono assai diversi da quelli dei normali centri F. L'emissione è stretta e spostata verso l'infrarosso. Questi fattori fanno crescere il coefficiente di emissione stimolata, che ad esempio per il centro sopra ricordato è 100 volte superiore a quello del centro F. L'assenza di indesiderati effetti di autoassorbimento del cristallo e la stabilità dei centri almeno fino alla temperatura dell'azoto liquido hanno permesso di realizzare laser che si accordano su tutta la banda di emissione del difetto. Variando il cristallo ospite e sfruttando centri della stessa famiglia (F_B) si è riusciti a coprire l'intervallo spettrale 2.3 - 3μm.

Nella fig. 14.22 è riportato uno schema della cavità di questo laser costruita con 3 specchi per correggere l'astigmatismo dovuto allo spessore del campione. La principale attrattiva di questi laser nasce dalla mancanza di comuni laser a coloranti (dyes) che possano funzionare nel vicino IR e dalla strettezza di riga, selezionabile con opportuni "etalons", dovuta alla stabilità del materiale attivo.

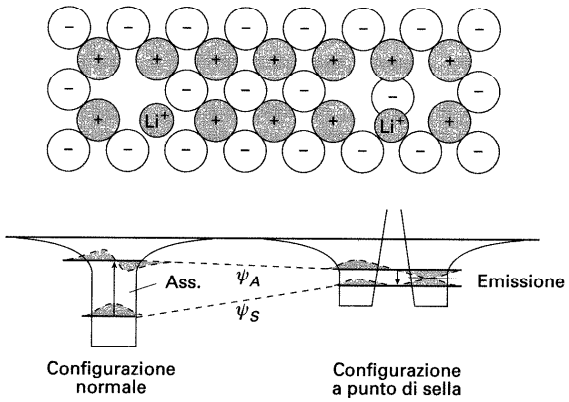


Figura 14.21
Configurazione normale e a punto di sella dei centri F_A in KCl:Li. (Da F. Luty in *Physics of Color Centers* ed. W.B. Fowler, Academic Press, New York, 1968) cap. 3.

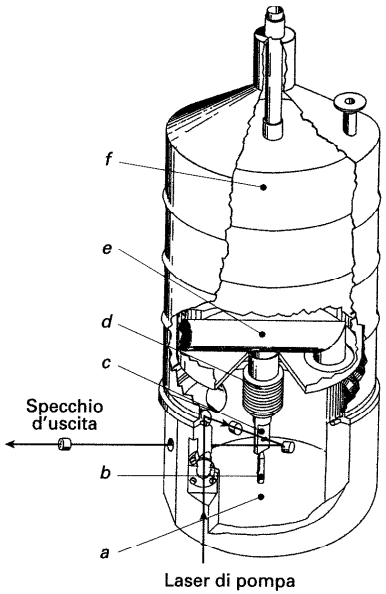


Figura 14.22
Modello di un prototipo di laser a centri di colore costruito presso i laboratori ENEA di Frascati. Sono indicati:

(*a*) cavità ottica a tre specchi (di cui 2 nella camera evacuabile)
(*b*) supporto isolante
(*c*) dito freddo con il cristallo laser
(*d*) soffietto metallico per il contatto termico
(*e*) pompa da vuoto ad assorbimento
(*f*) contenitore di azoto liquido.

(Da G. Baldacchini, G.P. Gallerano, D. Censi, M. Tonelli, P. Violino, U.M. Grassano, M. Meucci e A. Scacco, Revue Phys. Appl. **18**, 301 (1983)).

Queste caratteristiche permettono importanti applicazioni dei laser a centri di colore nella spettroscopia molecolare ad alta risoluzione, nelle reazioni chimiche stimolate da laser, nella separazione isotopica, nel controllo dell'inquinamento, nelle comunicazioni ottiche etc.

Altre classi di difetti sono state utilizzate nei laser a centri di colore. I centri F_2^+ isolati o vicini ad impurezze, hanno una configurazione ionica analoga a quella a punto sella descritta precedentemente. Essi hanno prodotto emissione laser nei vari cristalli ospiti da 0.6 μm a 3.5 μm ma la loro instabilità termica ed ottica

ha finora impedito un vasto impiego. Molto più affidabile si è rivelato il centro F_A (Tl) chiamato anche $Tl^0(1)$ formato da un centro F vicino ad uno ione Tl^+, o con descrizione alternativa, da un'impurezza di tallio neutro (Tl°) vicino ad una vacanza di ione negativo. Questo centro è interessante perché la sua emissione laser cade attorno a 1.5 μm dove le fibre ottiche di quarzo hanno un minimo di assorbimento, e può quindi essere un ottimo candidato per la realizzazione di una sorgente di segnali ottici da trasmettere via fibra.

14.8 Esercizi proposti

(14.1) ESERCIZIO *Quale è il raggio massimo di una sfera rigida che può entrare in posizione interstiziale in un reticolo* bcc*?*

(14.2) ESERCIZIO *Consideriamo il centro F come un elettrone libero di massa m che si muove in un campo creato da una carica puntiforme $+e$ in un mezzo di costante dielettrica ε. Quale sarebbe l'energia della transizione $1s-2p$ per il centro F in NaCl? Confrontare il risultato con quello che si ottiene dal modello dell'eq. 14.7 e con il dato sperimentale ($E = 2.77eV$).*

(14.3) ESERCIZIO *Calcolare il numero di centri F che in un cristallo di KCl producono una banda di assorbimento di 100 cm^{-1} al picco ($HW = 0.16$ eV ed $f = 0.85$).*

14.9 Letture consigliate

H. Lüth, *Surfaces and interfaces of solid materials* (Springer, Berlin 1998).

J.L. Schulman e W.D. Compton, *Color Centers in Solids* (Pergamon Press, Oxford, 1963).

J.J. Markham *F-centers in alkali halides* in Solid State Physics eds. F. Seitz e D. Turnbull (Academic Press, New York, 1966) Suppl. 8.

W.B. Fowler ed. *Physics of color centers* (Academic Press, New York, 1968).

P.W.M. Jacobs e G.J. Dienes eds. *Defects and impurity centers in ionic crystals*, J. Phys. Chem. Solids, **51**, 589-887 (1990) e **52**, 1-349 (1991).

Capitolo 15
Superconduttività

Desideriamo, in questo breve ultimo capitolo, fornire alcuni elementi di riflessione sul fenomeno della superconduttività, scoperto nel 1911 a Leida da H. Kamerling Onnes, il fondatore della fisica delle basse temperature, dopo che aveva ottenuto la liquefazione dell'elio (1908). La superconduttività è una transizione di fase alla condizione di resistività nulla al di sotto di una temperatura critica T_c.

La comprensione microscopica di tale fenomeno ha dovuto attendere quasi mezzo secolo, ed è stata ottenuta finalmente da J. Bardeen, L.N. Cooper e J.R. Schrieffer (1957) con il loro celebre modello degli elettroni accoppiati (B.C.S.). Contemporaneamente si sono avute le applicazioni più varie della tecnologia dei superconduttori, particolarmente con la realizzazione di magneti di alte prestazioni.

La ricerca di materiali che fossero superconduttori a temperature elevate (nelle vicinanze della temperatura di liquefazione dell'azoto (78 K)) è stata perseguita per molti decenni senza grandi successi. La temperatura di transizione più elevata nei metalli era di 23 K per una lega di niobio e germanio, fino a quando, nel 1986, J.G. Bednorz e K.A. Müller rivolsero la loro attenzione a speciali ossidi di rame con contenuto di ossigeno diverso dalla composizione stechiometrica, e trovarono la superconduttività ad alte temperature critiche, 35 K in ossidi di rame, lantanio e bario. La famiglia dei materiali superconduttori ad alte temperature venne poi estesa, con il raggiungimento di temperature critiche di 93 K in ossidi di rame, ittrio, e bario (YBCO), 125 K in ossidi di tallio, bario e rame, e sembra di poter dire che il raggiungimento della temperatura ambiente per T_c non sia un miraggio irraggiungibile.

La spiegazione microscopica del fenomeno della superconduttività ad alte T_c non è ancora completa, perché il meccanismo B.C.S., che funziona molto bene per il caso dei metalli, non può essere trasferito facilmente a sostanze complesse, in cui le vibrazioni reticolari hanno caratteristiche tanto diverse.

Nel seguito forniremo soltanto alcuni elementi che possono essere utili per una conoscenza preliminare, rinviando ai molti testi specifici per uno studio approfondito.

15.1 Fatti sperimentali semplici

Il primo fatto sperimentale è la brusca transizione a zero della resistività elettrica di metalli, e come detto, di semiconduttori a base di rame e ossigeno, in corrispondenza alla temperatura critica T_c. A titolo di esempio riportiamo in fig. 15.1 la misura originale di Kamerling Onnes sul mercurio. Si può osservare che la temperatura di transizione è di 4.2 K, e la resistenza misurata è inferiore a 10^{-5} ohm nel campione considerato, che corrispondeva ad una conducibilità elettrica superiore a 10^{13} ohm^{-1} cm^{-1}. Successive misure di alta precisione hanno posto la temperatura critica del mercurio a 4.15 K, e la conducibilità a valore infinito, cioè a resistività nulla, entro ogni limite sperimentale raggiungibile. Il metodo più accurato per raggiungere tale limite sperimentale è di fare circolare la corrente in un anello chiuso senza forza elettromotrice, e verificare la diminuzione di intensità nel tempo, proporzionale a $(e^{-\frac{R}{L}t}-1)$, dove L è l'induttanza. Esperimenti di questo tipo non hanno mostrato diminuzione nel tempo, e hanno consentito di stabilire che la conducibilità è superiore a 10^{25} ohm^{-1} cm^{-1} (resistenza praticamente nulla).

La superconduttività è un fenomeno comune, nel senso che tutti i metalli dovrebbero diventare superconduttori a temperature sufficientemente basse. In realtà sono favoriti i metalli con più elettroni per cella, e con una forte interazione elettrone-fonone, cioè quei metalli che allo stato normale non hanno le conducibilità più elevate. Nella tabella 15.1 riportiamo un elenco di elementi metallici e di metalli composti con le loro temperature di transizione.

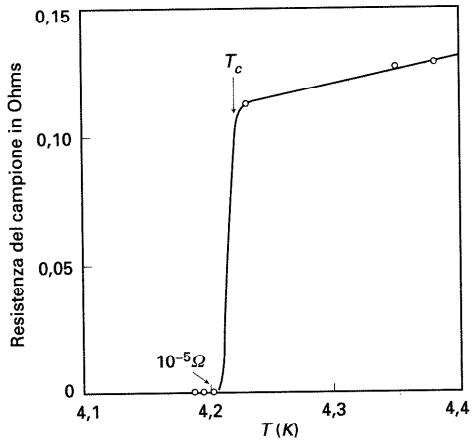


Figura 15.1
Resistenza di un campione di mercurio, con evidenza della transizione allo stato superconduttore. (Da H.K. Onnes, Akad. Wetenschaffen (Amsterdam) **14**, 113 (1911)).

Per quanto riguarda gli ossidi superconduttori, con contenuto nonstechiometrico di ossigeno, la cui varietà è assai grande, segnaliamo che il loro costituente elementare è un ottaedro di ossigeno, come indicato nella fig. 15.2, con rame al centro; la disposizione spaziale di questi "mattoni" nel composto complesso è tale da formare strutture lamellari, con piani a struttura quadrata formati dai piani di base dell'ottaedro, con due atomi di ossigeno per uno di rame (piani CuO_2). Riportiamo in fig. 15.3 la resistività del $YBa_2Cu_3O_7$, che mostra una transizione allo stato superconduttore alla temperatura critica $T_c = 93$ K. In tale composto si ha un eccesso di ossigeno rispetto al composto normale $YBa_2Cu_3O_6$, che è un semiconduttore antiferromagnetico; questo eccesso di ossigeno produce buche nel piano dei CuO_2, e quindi il composto diventa un debole conduttore, con conducibilità fortemente anisotropa. Riportiamo in fig. 15.4 il diagramma di fase del composto YBCO sopracitato, in funzione del contenuto di ossigeno. Riportiamo poi nella tabella 15.2 i valori delle temperature critiche di composti nonmetallici, che in condizioni particolari (eccesso di ossigeno, o aggiunta di impurezze donatrici o accettrici) presentano il fenomeno della superconduttività ad elevata temperatura critica.

Un effetto di grande importanza per capire il fenomeno della superconduttività è il fatto che un campo elettromagnetico a frequenza elevata distrugge la superconduttività, quando la radiazione viene assorbita, cioè a frequenza maggiore di una frequenza critica. Tale effetto è esemplificato nella fig. 15.5. Il valore della

Tabella 15.1
Temperature di transizione allo stato superconduttore di elementi, composti e leghe metalliche, e valori dei campi critici H_c ($T = 0$ K). Si noti che i superconduttori composti sono tutti di tipo II e per essi viene riportato il campo critico H_{c2} (vedi par. 15.2). Vengono anche indicati i valori di $\hbar\omega_D$, e il rapporto $\frac{2\Delta(0)}{kT_c}$ (vedi eq. 15.36) (da G. Burns, High Temperature Superconductivity (Academic Press, New York, 1992)).

Materiale	T_c (K)	$\hbar\omega_D$ (meV)	$H_c(T)$	$\frac{2\Delta(0)}{kT_c}$
Nb	9.25	22.9	0.206	3.6
Tc	7.80	34.1	0.141	3.6
Pb	7.20	7.97	0.080	4.5
V	5.40	31.8	0.141	3.4
Ta	4.47	21.4	0.083	3.5
Hg	4.15	7.22	0.041	4.6
Ga	1.08	27	0.006	3.2
			H_{c2} (T)	
NbN	17.3	25.6	47	4.3
ZrN	10.7	29.0	0.3	-
MoC	14.3	51.5	9.8	-
NbC	11.6	29.5	2.0	-
Nb_3Ge	23.2	25.0	38	4.2
Nb_3Ga	20.3		34	4.1
V_3Ga	16.5	25.7	27	4.0
V_3Si	17.1	27.4	25	3.6
HfV_2	9.4	15.5	20	-
$PbMo_6S_8$	15.3	34.1	60	3.84
$PbMo_6Se_8$	6.7	24.4	7	-

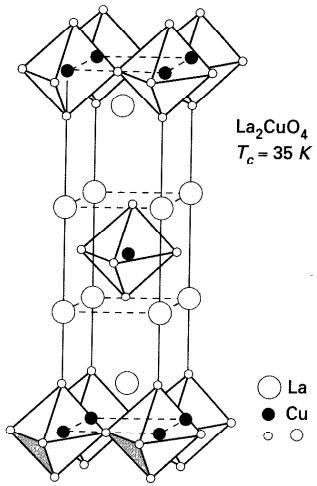


Figura 15.2
Ottaedro CuO_6, "mattone" di base per gli ossidi superconduttori, inserito nella struttura del La_2CuO_4. Si osservi il piano equatoriale CuO_2, in cui il rame è Cu^{2+}; con eccesso di ossigeno il rame diventa Cu^{3+} e si hanno buche che trasportano la corrente. Il composto diventa metallico.

Tabella 15.2
Temperature di transizione per alcuni superconduttori ad alta T_c, e alcuni valori del campo critico H_{c2} (in Tesla) in direzione perpendicolare e parallela all'asse di simmetria. Una più completa elencazione si trova nel libro C.P. Poole, H.A. Farach e R.J. Czeswick *Superconductivity* (Academic Press, New York, 1995).

Formula generale	Composto	T_c (max) (K)	$H_{c2}\perp c$ (T)	$H_{c2}\parallel c$ (T)
$(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$	$(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$	38		
	$Tl_2Ba_2CuO_6$	80		
$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	108		
	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125		
	$Bi_2Sr_2CuO_6$	20		
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	85		
	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110		
$(Nd_{2-x}Ce_x)CuO_4$	$(Nd_{2-x}Ce_x)CuO_4$	30		
	$TlBa_2CuO_5$	50		
$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{3+2n}$	$TlBa_2CaCu_2O_7$	80		
	$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	110		
	$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	122		
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$YBa_2Cu_3O_7$	92	240	34
$YBa_2Cu_4O_8$	$YBa_2Cu_4O_8$	80		
$Y_2Ba_4Cu_7O_{14+x}$	$Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$	40		
	$EuBa_2Cu_3O_7$	95	190	45
	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	131		190

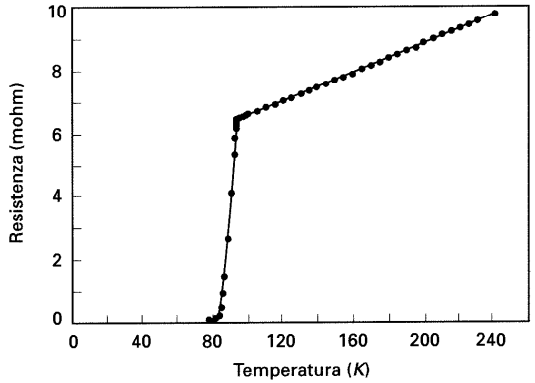


Figura 15.3
Resistività di un campione di (YBCO) $YBa_2Cu_3O_7$, con transizione allo stato superconduttore con $T_c = 93$ K. (Da M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang e C.W. Chu, Phys. Rev. Lett., **58**, 908 (1987)).

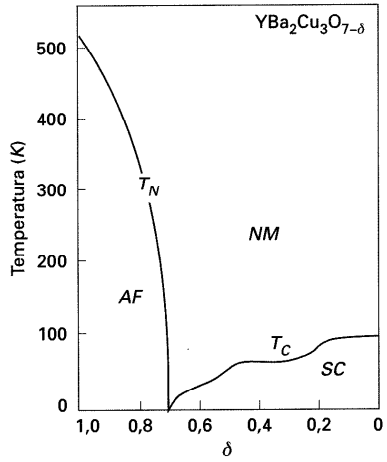


Figura 15.4
Diagramma di fase del composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in funzione di δ e della temperatura, con δ compreso tra 1 e 0. NM indica la fase metallica normale, AF la fase isolante antiferromagnetica (T_N = temperatura di Néel), SC la fase superconduttrice (T_c = temperatura critica). (Da G. Burns, High Temperature Superconductivity (Academic Press, New York, 1992)).

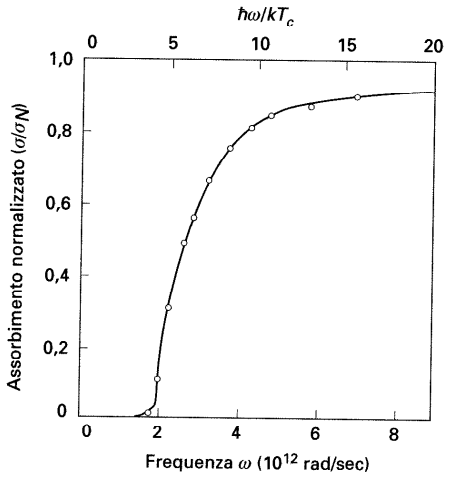


Figura 15.5
Dipendenza dalla frequenza dell'assorbimento di un sottile film superconduttore di indio. L'ordinata è normalizzata all'assorbimento nel metallo normale. Si osserva lo sparire della superconduttività per frequenze angolari superiori a $\frac{4kT_c}{\hbar}$. (Da D.M. Ginsberg e M. Tinkham, Phys. Rev. **118**, 990 (1960)).

frequenza critica ω_c a $T = 0$ è di circa $\hbar\omega_c \simeq 4kT_c$ corrispondente alla soglia di eccitazione del condensato. Per $\omega > \omega_c$ la resistività è quella dello stato normale.

Un altro fatto importante è l'anomalia del calore specifico, già esemplificata al cap. 8. Sotto la temperatura di transizione il calore specifico ha un andamento esponenziale del tipo $Ce^{-\Delta/kT}$, che aumenta fortemente con la temperatura e con discontinuità si raccorda al valore lineare γT alla temperatura critica.

Questi fatti sperimentali inducono a pensare che la transizione superconduttrice porti ad una condensazione degli elettroni in uno stato "superfluido" (senza attrito), simile a quello che si ottiene con la condensazione di Bose-Einstein di un gas di bosoni (superfluidità di He_4 per esempio) quando tutte le particelle si accumulano nello stesso stato fondamentale, formando un unico stato collettivo di dimensioni macroscopiche. La soglia di assorbimento critico e la discontinuità nel calore specifico indicano però che nella superconduttività esiste un "gap", cioè una separazione finita di energia tra lo stato superconduttore e l'energia fondamentale dello stato normale. Elettroni che vengono portati allo stato normale debbono superare tale energia di attivazione per effetto termico o per eccitazione ottica con onde elettromagnetiche.

Come nel caso della superfluidità però, a temperatura $T > 0$ solo una frazione

finita degli elettroni è realmente condensata nello stato macroscopico "superfluido", quasi a formare una grossa macromolecola che si estende su tutto il volume e si muove senza incontrare ostacoli. Anche se una parte degli elettroni è normale, come nel caso di due resitenze in parallelo, basta che una parte sia a resistenza nulla perché la resistenza totale sia nulla. A temperatura zero la condensazione tuttavia è completa e tutti gli elettroni sono parte dello stato macroscopico unico. Al crescere della temperatura una frazione di elettroni evapora dal condensato e forma un gas di eccitazioni (fluido normale) che pure si estende su tutto il cristallo congiuntamente alla parte superfluida. Alla temperatura di transizione T_c la frazione di elettroni che rimane nello stato supefluido tende a zero e il sistema subisce la transizione dallo stato superconduttore allo stato normale. Questo modello a due fluidi è comune ai superconduttori e ai superfluidi, con le importanti differenze dovute al "gap" di energia nel primo caso, e alle proprietà magnetiche. È anche utile osservare che nel caso dei superconduttori la corrente non può superare una soglia critica $\vec{J}_c$. Per valori superiori ad essa la superconduttività non è presente.

15.2 Proprietà magnetiche

Già nel 1933 W. Meissner e R. Ochsenfeld scoprirono che un superconduttore è un perfetto corpo diamagnetico, è cioè dotato di un così grande diamagnetismo ($M < 0$) che il campo $\vec{B}$ è nullo all'interno del materiale superconduttore ($H + 4\pi M = 0$). Il campo magnetico penetra soltanto per una piccola profondità ($\ell_B \simeq 500$ Å) nel campione, e viene espulso dal suo interno.

La proprietà di avere diamagnetismo totale è così importante che si può ritenere sinonima della superconduttività stessa. L'esclusione del campo magnetico dal campione è completa per campi applicati minori di un campo critico H_c, che dipende dalla temperatura. Per valori del campo applicato maggiori di H_c, il campo magnetico penetra completamente nel materiale, e viene ristabilito lo stato normale. Un campo magnetico sufficientemente elevato distrugge quindi la superconduttività. Entrambi gli stati con $H < H_c$ e con $H > H_c$ sono di equilibrio termodinamico, il che significa che la transizione di fase è del secondo ordine, con assenza di calore latente e una netta discontinuità finita nel calore specifico.

Il campo critico che distrugge la superconduttività dipende dalla temperatura; è massimo a $T = 0$, e nullo a $T = T_c$, secondo la legge empirica

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \tag{15.1}$$

Riportiamo in fig. 15.6 l'andamento sperimentale del campo critico $H_c(T)$ per il caso del piombo, e notiamo il buon accordo con la (15.1).

Le leghe superconduttrici però hanno due campi critici, un primo campo H_{c_1}, tale che per valori superiori ad esso si ha una parziale penetrazione del flusso magnetico nel campione, che tuttavia rimane superconduttore, e un campo limite superiore H_{c_2} che penetra completamente nel campione e distrugge la supercon-

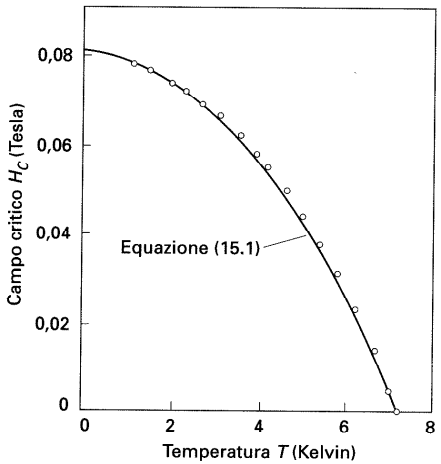


Figura 15.6
Campo critico di distruzione della superconduttività in funzione della temperatura nel Pb (T_c = 7.19 K, H_0 = 0.0803 Tesla). (Dati sperimentali da D.L. Decker, D.E. Mapother e R.W. Shaw, Phys. Rev. **112**, 1888 (1958)).

duttività. Questi superconduttori sono detti di II tipo, e il loro comportamento magnetico è schematizzato nella fig. 15.7. I dati dei campi critici appaiono nelle tabelle 15.1 e 15.2. La loro grande importanza pratica è dovuta al valore di H_{c2} particolarmente elevato, ed è legata alla possibilità di produrre magneti con campi magnetici elevati mediante avvolgimenti che rimangono superconduttori, e quindi non hanno dissipazione termica (vengono prodotti in tal modo magneti superconduttori con campi superiori ai 10 Tesla).

L'espulsione del flusso magnetico dal superconduttore non avviene però all'interno di una parte vuota del superconduttore, per esempio nel caso di un cilindretto internamente vuoto. In questo piccolo cilindro interno vuoto, il flusso magnetico permane anche quando il campo magnetico esterno viene azzerato, ma la corrente nel cilindro superconduttore esterno è persistente. Poiché la superconduttività è un fenomeno quantistico F. London ipotizzò che tale flusso fosse quantizzato in unità di $\frac{2\pi\hbar c}{e}$ ($\simeq 4.14 \cdot 10^{-7}$ gauss cm^2)

$$\Phi_n = n\frac{hc}{e} \cdot \tag{15.2}$$

La dimostrazione di tale quantizzazione del flusso si può ottenere dal modello dei due fluidi, imponendo il legame tra densità di supercorrente e potenziale vettore che assicura il persistere della corrente a campo nullo (condizione di London), e

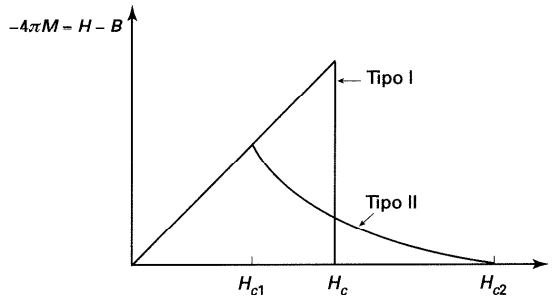


Figura 15.7
Schema del diamagnetismo dei superconduttori di tipo I e di tipo II in funzione del campo esterno applicato. Si noti come lo stato superconduttore cessi bruscamente al campo critico H_c nei superconduttori di tipo I che mostrano un diamagnetismo perfetto. Nei superconduttori di tipo II l'esclusione del flusso non é più completa a partire dal campo H_{c1}, ma la superconduttività permane fino a H_{c2}.

associando il potenziale vettore al flusso del campo. La derivazione è lasciata come esercizio a fine del capitolo. Esperimenti eseguiti negli anni sessanta dimostrarono tale quantizzazione, ma stabilirono che il valore del quanto elementare di flusso è $\frac{2\pi\hbar c}{2e}$, corrispondente ad una carica $2e$. Questo risultato fornisce una conferma della teoria microscopica per cui il fenomeno della superconduttività è sempre legato a coppie di elettroni e non può essere attribuito all'elettrone singolo.

Un effetto di natura diversa indica l'importanza delle vibrazioni reticolari per la produzione di coppie di elettroni, necessarie alla superconduttività. È il cosiddetto effetto isotopico, per cui sia la temperatura critica T_c che il campo critico H_0 aumentano circa proporzionalmente a $M^{-1/2}$; quando la massa μ degli isotopi costituenti il materiale varia, la temperatura critica segue tale dipendenza, che è tipica delle frequenze vibrazionali (v. cap. 6).

15.3 Teoria fenomenologica

La presenza di una funzione d'onda macroscopica, già postulata da London sia per la superfluidità che per la superconduttività, è alla base della teoria fenomenologica di Ginzburg-Landau. Tale funzione macroscopica $\Psi(\vec{r})$ viene collegata alla densità elettronica $n_S(\vec{r})$ dello stato condensato in modo che sia

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = \frac{n_S(\vec{r})}{n}, \tag{15.3}$$

dove n è la densità totale di elettroni, e la parte condensata n_S può dipendere dalla posizione. In tal modo si concretizza il modello a due fluidi sopramenzionato; a $T = 0$ la (15.3) assume il valore 1, e a T_c il suo valore diventa nullo.

La teoria di Ginzburg-Landau considera $\Psi(\vec{r})$ come un parametro d'ordine, che può essere determinato in ogni punto dello spazio minimizzando l'energia libera che da esso dipende. La dipendenza dell'energia libera da $\Psi(\vec{r})$ non è conosciuta, ma può essere ipotizzata introducendo una funzione $f(\Psi, T)$, che rappresenti la differenza tra l'energia libera per unità di volume nello stato superconduttore e nello stato normale. Per $\Psi(\vec{r}) \ll 1$ si può allora sviluppare tale funzione nei primi termini diversi da zero

$$f(r) \simeq a(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2} b(T)|\Psi|^4. \tag{15.4}$$

La condizione di equilibrio termodinamico si ottiene minimizzando rispetto a $|\Psi|^2$, ed è

$$|\Psi_{\text{eq.}}|^2 = -\frac{a(T)}{b(T)} \cdot \tag{15.5}$$

Ricordando che la differenza di energia tra lo stato superconduttore e lo stato normale deve essere uguale all'energia magnetica espulsa per l'effetto Meissner $-\frac{H_c^2}{8\pi}$, sostituendo la (15.5) nella (15.4) si ottiene:

$$f_S(T) - f_N(T) = -\frac{1}{2}\frac{a^2(T)}{b(T)} = -\frac{H_c^2}{8\pi} \cdot \tag{15.6}$$

Per determinare a e b, occorre però una seconda condizione, che si ottiene usando il modello a due fluidi di London in cui si tiene conto del fatto che la corrente superfluida J_s scorre senza attriti e quindi

$$\frac{d\vec{J}_S}{dt} = \frac{n_S e^2}{m}\vec{E}, \tag{15.7}$$

da cui, per le equazioni di Maxwell:

$$\text{rot}\,\vec{J}_S = -\frac{n_S e^2}{mc}\vec{B}. \tag{15.8}$$

Sostituendo la (15.8) nel rotore applicato all'ultima equazione di Maxwell si ottiene, anziché l'equazione di propagazione, l'espressione

$$\vec{\nabla}^2\vec{B} = \frac{4\pi n_S e^2}{mc^2}\vec{B}, \tag{15.9}$$

che indica che il campo magnetico penetra nel campione soltanto per una lunghezza

$$\lambda_L = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_S e^2}\right)^{1/2}, \tag{15.10}$$

che è molto piccola e inversamente proporzionale alla radice della densità del superfluido. Tale risultato giustifica l'effetto Meissner e fornisce la relazione:

$$\frac{\lambda_L^2(0)}{\lambda_L^2(T)} = \frac{|\Psi_{eq}(T)|^2}{|\Psi_{eq}(0)|^2} = |\Psi_{eq}(T)|^2 = -\frac{a(T)}{b(T)} \cdot \tag{15.11}$$

Le equazioni (15.6) e (15.11) ci consentono di ottenere

$$\begin{aligned} a(T) &= -\frac{H_c^2(T)}{4\pi}\frac{\lambda_L^2(T)}{\lambda_L^2(0)} \\ b(T) &= \frac{H_c^2(T)}{4\pi}\frac{\lambda_L^4(T)}{\lambda_L^4(0)}, \end{aligned} \tag{15.12}$$

ed esprimere quindi la funzione termodinamica $F = \int (f_S - f_N)d\vec{r}$, a partire da quantità misurabili (lunghezze di penetrazione e campi critici).

Se la funzione $\Psi(\vec{r})$ non è spazialmente uniforme, oltre ai due termini precedenti occorre includere correzioni all'energia libera dipendenti da $\vec{\nabla}\Psi(\vec{r})$. Non le riportiamo esplicitamente, lasciando la loro derivazione come esercizio, ma segnaliamo che esse conducono al seguente risultato: se la funzione $\Psi(\vec{r})$ è leggermente perturbata dal suo valore all'equilibrio, tale perturbazione decresce esponenzialmente secondo una lunghezza caratteristica che dipende dalla densità n^* delle entità che formano il superfluido e della loro massa effettiva m^*, secondo la relazione

$$d = \left[\frac{\pi n^* \hbar^2}{m^* H_c^2(T)}\right]^{1/2}\frac{\lambda(0)}{\lambda(T)} \cdot \tag{15.13}$$

Tale lunghezza è chiamata "lunghezza di coerenza".

La teoria fenomenologica spiega molte proprietà, ma il significato e l'origine della $\Psi(\vec{r})$, così come il significato e i valori degli altri parametri rimangono oscuri. Tocca alla teoria microscopica stabilire il significato della $\Psi(\vec{r})$ e mostrare che $n^* = n/2$, $m^* = 2m$, e $e^* = 2e$, sulla base del fatto che le entità costitutive della superconduttività sono coppie di elettroni, come già indicato dalla quantizzazione del flusso.

15.4 Teoria microscopica B.C.S.

L'obiezione di principio alla condensazione in uno stato macroscopico è nel fatto che gli elettroni obbediscono alla statistica di Fermi. Tale difficoltà venne rimossa quando L. Cooper dimostrò che l'interazione elettrone-fonone, comunque piccola, produce un'attrazione tra elettroni $\vec{k}\uparrow$ e $-\vec{k}\downarrow$ alla superficie di Fermi, che vince la repulsione coulombiana e produce stabili coppie di elettroni di impulso nullo, spin 0, e carica $2e$. Considerando il problema di due particelle di tali caratteristiche, esterne alla superficie di Fermi ma di energia massima riferita a quella della superficie di Fermi non superiore a quella del fonone $\hbar\omega_D$ (dove ω_D indica la frequenza di Debye), si trova che l'energia di legame è:

$$E_b = 2\hbar\omega_D e^{-2/N_0 V}, \tag{15.14}$$

dove si è posto $V_{k,k'} = -V$ (attrazione media) tra gli elettroni considerati e zero

per tutti gli altri, e N_0 è la densità di stati al livello di Fermi per intervallo unitario di energia. Il valore corrispondente del raggio dello stato legato è molto grande (dell'ordine di 10^4 Å), per cui le coppie di elettroni si sovrappongono in gran numero e non possono essere trattate come bosoni individuali e indipendenti. Un rapido calcolo mostra che ci sono in media circa un milione di coppie che hanno il centro di massa entro il raggio di una coppia. Questo richiede una trattazione collettiva del sistema di particelle interagenti.

Il problema si affronta determinando l'energia dello stato fondamentale del sistema nel suo insieme in modo variazionale, presupponendo l'interazione semplificata

$$\begin{aligned} V_{k,k'} &= -V, \quad \text{se } |E_k - E_F|,\ |E_{k'} - E_F| < \hbar\omega_D \\ V_{k,k'} &= 0, \quad \text{altrimenti.} \end{aligned} \tag{15.15}$$

Si costruisce una funzione di prova, in cui se è presente un elettrone nello stato $\vec{k}\uparrow$, è anche presente un elettrone nello stato $-\vec{k}\downarrow$, dove $\uparrow$ indica lo stato con $S_z = +\frac{1}{2}\hbar$ e $\downarrow$ lo stato con $S_z = -\frac{1}{2}\hbar$. Tale funzione è la produttoria:

$$|\Psi\rangle = \prod_k (u_k + v_k c^+_{k\uparrow} c^+_{-k\downarrow})|0\rangle, \tag{15.16}$$

e la funzione è normalizzata; v_k quindi è l'ampiezza di probabilità che esista una coppia $\vec{k}\uparrow$, $-\vec{k}\downarrow$, e u_k l'ampiezza di probabilità che essa non esista, $|0\rangle$ essendo lo stato di vuoto (gas di Fermi degli elettroni).

Le coppie di operatori $c^+_{k\uparrow} c^+_{-k\downarrow}$ che compaiono nella funzione d'onda (15.16) sono operatori di creazione di coppie di Cooper b^+_k, e ad esse si possono associare i corrispondenti operatori di distruzione b_k (v. Appendice). L'operatore hamiltoniano conterrà un termine di interazione tra tali coppie e, come mostrato in (A.4), può essere scritto così:

$$H = \sum_{k,s} E_k n_{k,s} + \sum_{k,k'} V_{k'k} b^+_{k'} b_k, \tag{15.17a}$$

dove

$$V_{k'k} = \langle k', -k' | V | k, -k \rangle. \tag{15.17b}$$

Poiché i moduli delle ampiezze u_k e v_k sono legati dalla condizione di normalizzazione

$$|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1, \tag{15.18}$$

valida per ogni valore di k, si può scrivere:

$$u_k = \sin\theta_k, \quad v_k = e^{iS}\cos\theta_k, \tag{15.19}$$

e cercare i loro valori minimizzando il valore medio dell'operatore (15.17) sulla funzione d'onda (15.16), rispetto agli angoli θ_k. Si ottiene la condizione:

$$(E_k - \mu)\,\mathrm{tg}\,2\theta_k = \frac{1}{2}\sum_{k'} V_{kk'} \sin 2\theta_{k'}, \tag{15.20}$$

dove $\mu = E_F$ è il potenziale chimico, che è necessario introdurre per la condizione aggiuntiva $\langle\psi_0|N_{op}|\psi_0\rangle = N_0$. L'equazione (15.20) può essere risolta ponendo

$$|\Delta_k| = -\frac{1}{2}\sum_{k'} V_{kk'} \sin 2\theta_{k'} = -\sum_{k'} V_{kk'} |u_{k'}|\,|v_{k'}|, \tag{15.21}$$

da cui è immediato ricavare i valori di θ_k, $|u_k|$, e $|v_k|$ in funzione di E_k, μ, Δ_k. Si ottiene

$$2u_k v_k = \sin 2\theta_k = \frac{\Delta_k}{\sqrt{(E_k - \mu)^2 + \Delta_k^2}}, \tag{15.22}$$

che sostituito nella (15.21) dà:

$$\Delta_k = -\frac{1}{2}\sum_{k'} V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{\sqrt{(E_{k'} - \mu)^2 + \Delta_{k'}^2}}. \tag{15.23a}$$

Questa deve essere risolta con la condizione restrittiva

$$\left\langle \psi_0 \left| \sum_{ks} n_{ks} \right| \psi_0 \right\rangle = 2\sum_k |v_k|^2 = N_0, \tag{15.23b}$$

dove N_0 è il numero di coppie possibili. Usando la solita approssimazione (15.15) per $V_{kk'}$ è chiaro che $|\Delta_{k'}| = \Delta_0$ per $|E_k - \mu| < \hbar\omega_D$, e $\Delta_k = 0$ altrimenti. La (15.23) diventa allora un'equazione di autoconsistenza

$$1 = \frac{V}{2}\sum_k \frac{1}{[(E_k - \mu)^2 + \Delta_0^2]^{1/2}}, \tag{15.24a}$$

dove la somma su k è ristretta dalla condizione $|E_k - \mu| < \hbar\omega_D$. Come più volte mostrato, il potenziale chimico μ coincide con l'energia di Fermi, e in vicinanza della superficie di Fermi si possono riferire tutti gli stati a tale valore, e porre $\mu = 0$. Quando $\Delta_0 \ll \hbar\omega_D \ll E_F$, la (15.24a) ammette la soluzione approssimata

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-1/N_0 V}, \tag{15.24b}$$

che è simile all'energia di legame (15.14) di una coppia di Cooper. Si può osservare che tale soluzione non è analitica nella costante di accoppiamento $N_0 V$, il che significa che non è ottenibile come serie di potenze a meno di sommarle tutte, e quindi non è approssimabile con uno sviluppo perturbativo. Questo spiega perché i molti tentativi di affrontare il problema della superconduttività con la teoria delle perturbazioni siano falliti.

La conoscenza di Δ_0 e della densità di stati N_0 alla superficie di Fermi consente di calcolare l'energia dello stato fondamentale del superconduttore, relativa all'energia dello stato normale. L'hamiltoniana del superconduttore può essere riscritta dalla (15.17), tenendo conto del fatto che, indipendentemente dall'interazione, ad ogni coppia corrisponde il doppio dell'energia elettronica E_k, e riferendola al potenziale chimico:

$$\begin{aligned} H_{\text{ridotta}} &= \sum_k 2(E_k) b_k^+ b_k + \sum_{kk'} V_{kk'} b_k^+ b_{k'} = \\ &= \sum_k 2E_k v_k^2 + \sum_{k,k'} V_{k'k} u_k v_k u_{k'} v_{k'}. \end{aligned} \tag{15.25}$$

Dalle soluzioni precedenti si ottiene infine l'energia di condensazione:

$$E_{TN} - E_{TS} = \frac{1}{2} N_0 \Delta_0^2 \simeq 2N_0(\hbar\omega_D)^2 e^{-\frac{2}{N(0)V}}. \tag{15.26}$$

Tale risultato si può facilmente interpretare come il prodotto dell'energia di legame per coppia Δ_0, per il numero di coppie $\frac{1}{2} N_0 \Delta_0$ che si trovano in un guscio di spessore Δ_0 attorno alla superficie di Fermi. Come si vede lo stato B.C.S. è un nuovo stato a energia finita sotto lo stato fondamentale normale.

Il risultato ottenuto per l'energia dello stato fondamentale è indipendente dalla fase S che compare in v_k (vedi eq. 15.19), il che significa che particolari campioni con la stessa energia hanno valori diversi di S. Questo fatto è all'origine di un effetto di coerenza specifico, per cui due campioni a contatto mostrano passaggio di corrente in funzione del tempo (effetto Josephson).

La conoscenza dell'energia dello stato fondamentale del superconduttore consente di ricavare immediatamente il valore del campo magnetico critico H_0, come mostrato nella teoria fenomenologica di Ginzburg-Landau. Uguagliando la (15.26) all'energia magnetica $\frac{H_0^2}{8\pi}$, si trova

$$H_0 = 2(\pi N(0))^{1/2} \Delta_0, \tag{15.27}$$

che collega il campo limite a $T = 0$, all'energia Δ_0. Usando valori stimati o dedotti da esperimenti di $N(0)$ e Δ_0, si ottengono risultati in sostanziale accordo con i valori sperimentali, già riportati in tabella 15.1.

Un altro risultato importante ottenibile dalla teoria B.C.S. è l'identificazione degli stati eccitati del superconduttore. Essi possono essere ottenuti aggiungendo un elettrone di impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ e spin $\uparrow$ spaiato al sistema e creando così quella che viene chiamata una quasi-particella. Lo stato superfluido non partecipa all'interazione perché in esso tutti gli elettroni sono fra loro accoppiati e perciò l'energia di eccitazione, ottenuta togliendo alla (15.25) l'energia della coppia rotta,

e aggiungendo l'energia dell'elettrone spaiato, è

$$E_{\text{ex}} = -2E_p v_p^2 - 2\left[\sum_{k'} V_{pk'} u_{k'} v_{k'}\right] u_p v_p + E_p = E_p(1 - 2v_p^2) + 2\,\Delta_p\, u_p v_p, \tag{15.28}$$

dove nell'ultima espressione si è usata la relazione (15.21). Osservando dalla (15.22) che

$$u_k v_k = \frac{\Delta_k}{2(E_k^2 + \Delta_k^2)^{1/2}}, \tag{15.29}$$

e usando le espressioni calcolate di u_k e v_k si trova che l'energia di eccitazione è

$$E_{\text{ex}}(p) - E_0 = \frac{E_p^2}{\sqrt{E_p^2 + \Delta_0^2}} + \frac{\Delta_0^2}{\sqrt{E_p^2 + \Delta_0^2}} = \sqrt{E_p^2 + \Delta_0^2}. \tag{15.30}$$

Questo significa che non si possono avere eccitazioni con energia inferiore a Δ_0, e per $|k|$ grande rispetto a k_F (ricordiamo che E_p e l'impulso $\hbar k$ si misurano a partire da k_F) l'andamento diventa parabolico, con k maggiore o minore di k_F.

La descrizione precedente degli stati di eccitazione (15.30) modifica notevolmente la densità di stati vicino al livello di Fermi rispetto allo stato normale. Gli stati che nello stato normale si trovano entro il valore Δ_0, sopra o sotto l'energia di Fermi, sono accumulati con grande densità fuori della regione del "gap".

Il fatto che non ci siano stati disponibili per un intervallo di energia $2\,\Delta_0$ sopra lo stato fondamentale superconduttore aiuta a capire intuitivamente l'assenza di collisioni con i fononi, e quindi l'assenza di resistività della supercorrente a $T = 0$. Non esistono infatti a $T = 0$ fononi di energia sufficiente, e non ne possono essere creati perché non ci sono stati disponibili ad energia inferiore. Con ragionamento analogo si può capire perché l'illuminazione con luce di frequenza angolare superiore a $\frac{2\,\Delta_0}{\hbar}$ distrugge la superconduttività (v. fig. 15.5). L'assorbimento infatti è dovuto a transizioni allo stato eccitato che distruggono lo stato superfluido.

15.5 Conseguenze termodinamiche della teoria B.C.S.

Per calcolare gli effetti della temperatura occorre ripetere la trattazione precedente, usando al posto degli operatori quantistici del paragrafo precedente le loro medie termiche (approssimazione del "campo medio" in cui si trascurano le fluttuazioni). Le energie di eccitazione $E_{\text{ex}}(k)$ dipendono dalla temperatura tramite il parametro Δ_k, il quale a sua volta dipende dalla temperatura. Tutto procede come nel paragrafo precedente, ma anziché lo stato fondamentale $|0, N\rangle$, si usa lo stato $|T, N\rangle$ eccitato alla temperatura T. Si ottiene per la creazione di coppie, anziché la (15.22),

$$B_k^+ = u_k v_k = \langle T, N + 2|b_k^+|T, N\rangle = \frac{\Delta_k}{2E_{\text{ex}}(k)}(1 - f_{k\uparrow} - f_{-k\downarrow}), \tag{15.31}$$

e usando la distribuzione di Fermi si ottiene

$$B_k^+ = \frac{\Delta_k}{2E_{ex}(k)} \tanh \frac{E_{ex}}{2kT}, \tag{15.32}$$

che sostituito nell'espressione (15.21) ci dà:

$$\Delta_p(T) = -\sum_k V_{kp} \frac{\Delta_k}{2E_{ex}(k)} \tanh \frac{E_{ex}(k)}{2kT} \cdot \tag{15.33}$$

Questa è l'equazione autoconsistente B.C.S. per il "gap" a temperatura finita che nel limite $T \to 0$ si riduce alla (15.23a). Se V_{kp} è approssimata al solito modo ($-V < 0$, per $|E_k|$ ed $|E_{k'}| < \hbar\omega_D$), si ottiene l'equazione autoconsistente:

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dE}{(E^2+\Delta^2)^{1/2}} \tanh \left[\frac{(E^2+\Delta^2)^{1/2}}{2kT}\right] \cdot \tag{15.34}$$

All'aumentare di T, $\Delta(T)$ diminuisce, e raggiunge il valore 0 alla temperatura critica, che quindi si ottiene dalla relazione

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{dE}{E} \tanh \frac{E}{2kT_c} \cdot \tag{15.35}$$

Nell'accoppiamento debole questo dà, come suggerito nel problema 8,

$$kT_c = 1.14\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}}, \tag{15.36}$$

che, ricordando la (15.24b), fornisce l'importante relazione:

$$\frac{2\,\Delta(0)}{kT_c} \simeq 3.5. \tag{15.37}$$

Questa relazione consente di determinare il "gap" a temperatura nulla dal valore della temperatura critica T_c. La (15.36) contiene anche l'effetto isotopico a causa del fattore ω_D, con deviazioni calcolabili rispetto all'andamento $M^{-1/2}$.

I risultati precedenti, e quindi tutta la teoria B.C.S., hanno ricevuto la conferma più convincente e immediata da esperimenti di effetto tunnel, che consentono una misura diretta del gap $\Delta(T)$ e della densità di stati eccitati. La misura consiste nell'applicare una differenza di potenziale V tra due metalli separati da un sottile strato di ossido, e misurare la corrente $\vec{J}(V)$, dovuta al tunnel di elettroni. Quando entrambi i metalli sono nello stato di superconduttività, perché la corrente passi occorre che si abbia $eV > 2\,\Delta$; in tal caso si ha trasporto di coppie. Si può avere corrente tra due superconduttori (giunzione S.S.), ma anche tra un metallo normale e un superconduttore (giunzione N.S.). La densità di stati è nulla tra $-\Delta$ e $+\Delta$, riferiti alla superficie di Fermi nel superconduttore, e perciò le caratteristiche $J(V)$

sono sostanzialmente diverse nei due casi. Nella giunzione S-S la corrente ha un rapido aumento quando $eV \geq 2\,\Delta$, mentre nella giunzione N-S basta che eV sia $\geq \Delta$, perché gli elettroni nel metallo normale già si trovano all'energia di Fermi. Questo effetto è esemplificato nella fig. 15.8. I risultati per il gap $\Delta(T)$ così ottenuti possono essere confrontati con la teoria (eq. 15.34). Il confronto è mostrato nella fig. 15.9. Si può notare che in prossimità della temperatura critica l'andamento di $\Delta(T)$ è proporzionale a $\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$ (tipico andamento di una transizione di fase in approssimazione di campo medio). La derivata di $\Delta(T)$ rispetto a T ha valore infinito per $T \to T_c$, caratteristica di una transizione di fase di II specie (senza calore latente).

Quando le barriere di ossido tra i due metalli superconduttori (S.S.) sono molto sottili le funzioni d'onda si sovrappongono e questo consente il passaggio di coppie per effetto tunnel anche senza campo applicato. Si osserva così una debole corrente che dipende dalla differenza di fase $S_2 - S_1$ tra i due superconduttori. Questo è

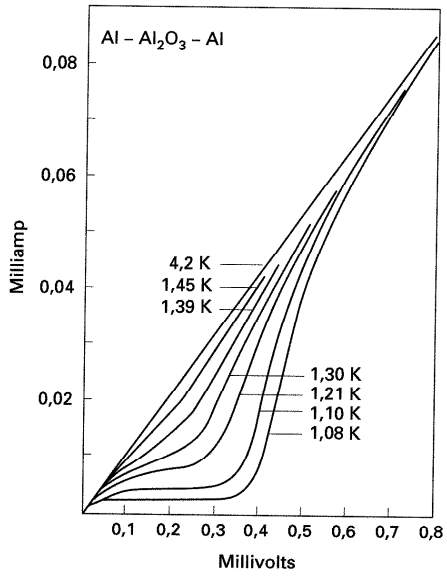


Figura 15.8
Caratteristiche corrente-tensione di una giunzione Al-Al_2O_3-Al a varie temperature. (Da I. Giaever e K. Megerle, Phys. Rev. **122**, 1101 (1961)). Si osservi che da essa si può determinare $2\,\Delta_0 \simeq 0.35$ meV. (Nell'alluminio $T_c = 1.18$ K).

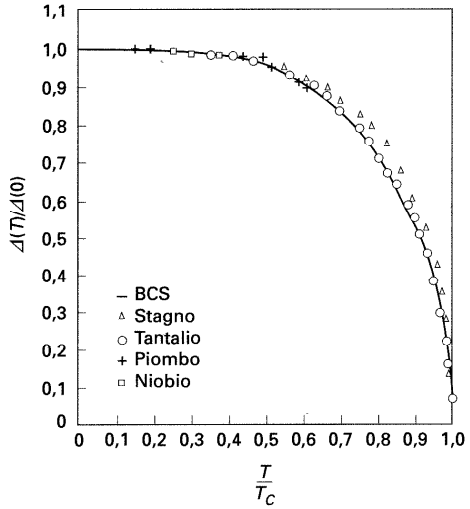


Figura 15.9
Dipendenza dalla temperatura della "gap" $\Delta(T)$. La curva è il risultato B.C.S.; i dati sperimentali sono presi da P. Townsend and J. Sutton, Phys. Rev. **128**, 591 (1962).

l'effetto Josephson cui avevamo accennato al paragrafo precedente. In assenza di tensione applicata si ha una corrente che deve dipendere dalla differenza di fase, e risulta essere della forma

$$I = I_0(T)\,\sin(S_2 - S_1). \tag{15.38}$$

Questo significa che se alla giunzione passa una corrente $I < I_0$, le fasi si adattano nei due semiconduttori in modo da avere passagio di corrente senza differenza di potenziale. Per $I > I_0$ viene generata una differenza di potenziale e la corrente passa soltanto quando $eV \geq 2\Delta$.

Un ulteriore risultato della teoria B.C.S. è la spiegazione della dipendenza dalla temperatura del calore specifico nei metalli con transizione alla fase superconduttrice. Per $T < T_c$ l'esistenza del "gap" giustifica l'andamento esponenziale del numero di quasiparticelle termicamente eccitate, e quindi $C_V \propto Ce^{-\frac{\Delta}{kT}}$. Quando ci si avvicina alla temperatura critica, Δ diminuisce e il calore specifico aumenta, per poi scendere bruscamente alla dipendenza lineare tipica dei metalli normali per $T > T_c$. L'andamento del calore specifico del tipo previsto dalla teoria è mostrato per il gallio nella fig. 15.10.

Il risultato forse più significativo della teoria B.C.S. è che essa spiega com-

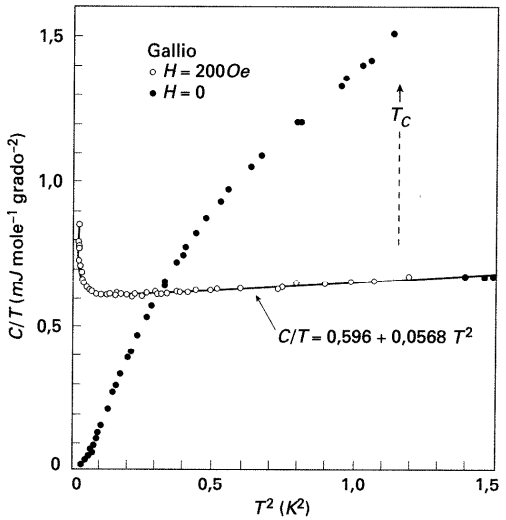


Figura 15.10
Calore specifico del gallio in funzione della temperatura, per $T < T_c$ e $T > T_c$. I valori del metallo normale per $T < T_c$ sono ottenuti applicando un campo magnetico che distrugge le superconduttività. (Da V. Phillips, Phys. Rev. **134**, 385 (1964)).

pletamente tutti gli effetti magnetici descritti al paragrafo 15.2, in particolare la dipendenza dalla temperatura del campo magnetico critico $H_c(T)$. Il procedimento consiste nel ricavare l'energia libera dello stato superconduttore $F_S(T)$, e nell'eguagliare $F_S(T) - F_N(T)$ all'energia del campo magnetico critico $-\frac{H_c^2(T)}{8\pi}$ come descritto nella teoria fenomenologica Ginzburg-Landau. L'energia libera può essere calcolata dall'espressione usuale:

$$F = E - TS,$$

dove E viene calcolata al solito modo e dà

$$E_S = 2\sum_k E(k)\left[f_k + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E(k)}{E_{ex}(k)}\right)\tanh\frac{E(k)}{2kT}\right] + \\ + \sum_k \frac{\Delta_k^2}{2E_{ex}(k)}\tanh\frac{E_{ex}(k)}{2kT} + 2\sum_{|k|<k_F} E(k). \tag{15.39}$$

L'entropia viene calcolata dall'espressione usuale:

$$S = -2k \sum_k \{f_k \log f_k + (1 - f_k) \log (1 - f_k)\}. \tag{15.40}$$

L'energia libera dello stato normale si ottiene dalle relazioni precedenti nel limite $\Delta \to 0$. In questo modo si ottiene il campo magnetico critico $H_c(T)$ della relazione

$$\frac{H_c^2(T)}{8\pi} = F_N(T) - F_S(T). \tag{15.41}$$

Il calcolo può essere eseguito senza gravi difficoltà, e conduce ad una dipendenza del campo magnetico critico dalla temperatura, che è poco diversa dalla

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2, \tag{15.42}$$

che avevamo visto vicina ai risultati sperimentali. Il valore che si ottiene con la teoria B.C.S. mostra un accordo ancora migliore.

La teoria fenomenologica di Ginzburg-Landau è molto utile per spiegare tutte le proprietà termiche e magnetiche anche dei superconduttori di tipo II come mostrato nel par. 15.3. Gorkov è riuscito a mostrare che la teoria B.C.S. può essere formulata in modo da coincidere con essa, con il vantaggio che tutti i parametri sono definiti e calcolabili da principi primi.

Anche la quantizzazione del flusso magnetico descritta precedentemente discende dalla B.C.S. Infatti, perché la funzione d'onda del superconduttore $|\Psi_S| e^{iS}$ descritta precedentemente abbia valore univoco, scelto un cammino chiuso L, deve essere,

$$\oint_L \vec{\nabla} S \cdot d\vec{\ell} = 2\pi n, \text{ con } n \text{ intero.} \tag{15.43}$$

La corrente del superconduttore può essere scritta a partire dalla funzione d'onda nella forma seguente

$$\vec{J} = \frac{e\hbar}{m} |\Psi|^2 \vec{\nabla} S - \frac{2e^2}{mc} |\Psi|^2 \vec{A}, \tag{15.44}$$

dove il primo termine è l'espressione quantistica e il secondo deriva dalla (15.8). Se il cammino che si considera è sufficientemente lontano dalla superficie la circuitazione di $\vec{J}$ su di esso è nulla perché $\vec{J}$ è nulla lontano dalla superficie, e quindi per il flusso $\Phi = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = \oint_L \vec{A} \cdot d\vec{\ell}$ deve valere la relazione

$$\Phi = n \frac{2\pi\hbar c}{2e} \cdot \tag{15.45}$$

Questo risultato è stato ottenuto sperimentalmente, e tra l'altro spiega perché la supercorrente non decade nel tempo. Per decadere la corrente dovrebbe fare

transizioni tra stati con diversi valori del flusso, il che richiederebbe fluttuazioni macroscopiche del sistema, estremamente improbabili.

15.6 Superconduttori ad alta T_c

Tutta la trattazione precedente non è automaticamente sufficiente per affrontare la spiegazione del fenomeno della superconduttività ad alta temperatura critica T_c, di cui si è detto all'inizio. Tale fenomeno è apparso piuttosto sorprendente perché l'analisi della teoria B.C.S. nei metalli non prevedeva l'esistenza di superconduttività con T_c maggiore di circa 30 K. L'esistenza di materiali con T_c molto maggiori pone quindi un problema teorico che non è ancora completamente risolto. Mentre la teoria fenomenologica è adattabile ad essi, la teoria microscopica deve essere modificata, anche in relazione al fatto che le proprietà dello stato normale ($T > T_c$) sono diverse da quelle di un metallo.

Si è pensato anzitutto che il carattere quasi-bidimensionale di tali materiali e le loro proprietà elettriche fortemente anisotrope fossero determinanti per spiegare l'elevata T_c (si ricordi che il punto sella in due dimensioni ha una singolarità logaritmica nella densità di stati). Nel caso di alcuni cuprati superconduttori questo aumento nella densità di stati in due dimensioni quando la superficie di Fermi è vicina a un punto sella (tale che $\vec{\nabla}_k E(\vec{k}) = 0$ e $m_x > 0$, $m_y < 0$) ha consentito di calcolare un aumento di T_c, e inoltre l'aumento della densità di stati è stato evidenziato in esperimenti di fotoemissione analizzando il numero di elettroni emessi sotto vuoto con assorbimento di fotoni nella regione ultravioletta dello spettro.

Esiste però un fatto sperimentale che richiede una modifica più sostanziale della teoria B.C.S., cioè il fatto che in tutti questi materiali la lunghezza di coerenza è almeno due ordini di grandezza minore che nei metalli (è dell'ordine di 10 Å). Questo significa che le coppie sono costituite da elettroni o buche molto vicini nello spazio reale anziché nello spazio $\vec{k}$. Sempre coppie sono responsabili della superconduttività, ma il meccanismo che le crea è certamente diverso.

Si è pensato a un'interazione magnetica del tipo antiferromagnetico tra le particelle cariche che hanno origine dagli stati atomici del rame o dell'ossigeno. Tali interazioni magnetiche porterebbero a coppie di tipo d, cioè rappresentate con funzioni d'onda che hanno una caratteristica anisotropia nello spazio e si annullano all'origine. Non si è però ancora ottenuta una dimostrazione sicura che tali interazioni spieghino i risultati ottenuti, e che le coppie abbiano simmetria d.

Un'altra ipotesi, che sostanzialmente è quella da cui erano partiti Bednorz e Müller nella ricerca dei materiali superconduttori ad alta T_c, è che le coppie siano ancora prodotte da un'interazione reticolare, ma dovuta ai modi longitudinali ottici, che comportano una notevole polarizzazione elettrica e un forte accoppiamento elettrone-fonone. In tale modello l'elettrone (o la buca) polarizza il reticolo circostante e la particella carica e la polarizzazione sono sempre associate creando nel cristallo un nuovo tipo di particella chiamato "polarone". I polaroni, quando

la loro nube di fononi ottici è sufficientemente intensa, si accoppiano a formare "bipolaroni", che a tutti gli effetti si comportano come bosoni in modo analogo a quello delle coppie della teoria BCS, e possono dare origine alla condensazione superfluida.

Il concetto di "polarone" si può modellizzare con un'hamiltoniana efficace totale:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_c(r) + \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_L \left(a_q^+ a_q + \frac{1}{2}\right) + \sum_{\vec{q}} V_{\vec{q}}(a_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} - a_q^+ e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}), \qquad (15.46)$$

in cui i primi due termini definiscono la parte elettronica, il terzo termine i fononi longitudinali ottici di frequenza fissa ω_L, e gli altri termini l'accoppiamento. È stato dimostrato da Fröhlich che il coefficiente che dà la forza dell'accoppiamento, nel caso specifico dei mezzi polari con costanti dielettriche ε_0 e ε_∞, si può scrivere:

$$V_q = \frac{i}{q}\left[\frac{2\pi e^2 \hbar\omega_L}{\text{volume}}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]^{1/2}. \qquad (15.47)$$

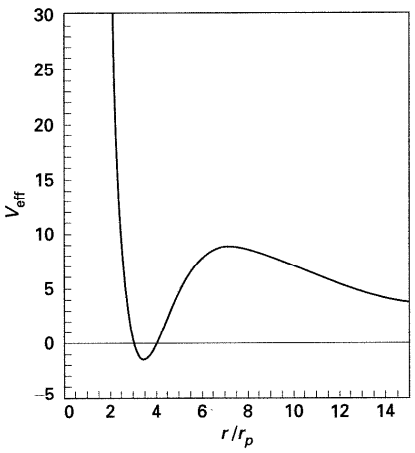


Figura 15.11
Potenziale effettivo di interazione tra due "polaroni", con $\alpha = 6$ e in presenza di una densità di particelle cariche ($n = 3.2 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}). Le ascisse sono in unità del raggio della nuvola di polarizzazione $r_p = \left(\frac{\hbar}{2m_e\omega_L}\right)^{1/2}$. (Da G. De Filippis, V. Cataudella e G. Iadonisi, Eur. Phys. J. **8** 339 (1999)).

Questo ci dice che l'elettrone è sempre accompagnato da una nuvola di polarizzazione che contribuisce un'energia aggiuntiva $-\alpha\hbar\omega_L$, con la costante

$$\alpha = \frac{e^2}{2\hbar\omega_L}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\sqrt{\frac{2m_e\omega_L}{\hbar}}, \qquad (15.48)$$

dove m_e è la massa effettiva. Questo appesantisce la particella, modificando la sua massa nella massa polaronica

$$m_p = \frac{m_e}{\left(1 - \frac{\alpha}{6}\right)}. \qquad (15.49)$$

È stato dimostrato che due polaroni (con opportuni valori di α, maggiori di un α critico $\simeq 4$), si legano a formare "bipolaroni", la cui estensione spaziale è dell'ordine della lunghezza di coerenza misurata ($\simeq 10$ Å). Questo potrebbe essere il punto di partenza per una teoria microscopica, ma sussiste l'obiezione che il bipolarone, a causa della massa troppo elevata perda la sua mobilità. A questa difficoltà è possibile rimediare introducendo l'interazione dei bipolaroni con le particelle libere, il che riduce la massa del bipolarone a valori accettabili ($\simeq 4m_e$) quando la densità delle particelle cariche è sufficientemente elevata. Tenendo conto di tale interazione è stato riprodotto l'andamento della temperatura critica T_c in funzione della densità di buche per unità CuO_2 del piano equatoriale di base. Il

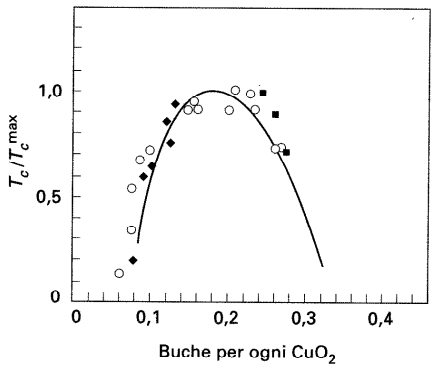


Figura 15.12
Andamento della temperatura critica (normalizzata a T_c^{max}) in funzione della densità di buche per unità di CuO_2, nel caso YBCO. (La curva teorica da G. Iadonisi, V. Cataudella, D. Ninno e M.L. Chiofalo, Phys. Lett. A **196** 359 (1995) e i dati sperimentali da H. Zang e H. Sato, Phys. Rev. Lett. **70**, 1697 (1993)).

potenziale efficace di interazione per valori accettabili della densità di particelle e della costante di accoppiamento è mostrato nella fig. 15.11 e l'andamento della temperatura critica in funzione della densità di buche libere per il caso dell'YBCO è mostrato nella fig. 15.12. Questi risultati indicano la strada per una possibile spiegazione microscopica della superconduttività ad alta T_c, nell'ipotesi che la simmetria delle coppie sia di tipo s anziché di tipo d.

15.7 Applicazioni e prospettive

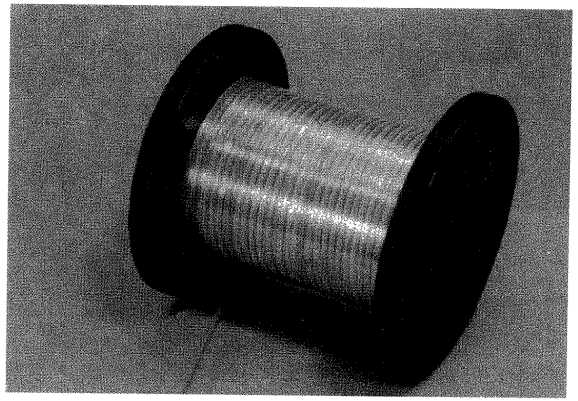
L'applicazione principale dei superconduttori è nei magneti. Il vantaggio è quello di poter costruire magneti di dimensioni ridotte e con campi magnetici elevati (B dell'ordine di decine di Tesla), con trascurabile dissipazione termica e quindi trascurabile consumo di energia. Naturalmente in questo caso grande è il vantaggio offerto dai superconduttori ad alta T_c, perché il raffreddamento è banale (è sufficiente l'azoto liquido) e le loro caratteristiche di superconduttori di II tipo con elevato H_{c2} (v. tab. 15.2) li rendono particolarmente utili. La difficoltà è soltanto tecnologica, perché gli ossidi considerati non hanno le utili proprietà di plasticità dei metalli. Tuttavia cavi di centinaia di metri sono stati costruiti, e nella fig. 15.13 se ne mostra un esemplare.

Un'altra applicazione ipotizzabile dei cavi descritti è quella di usarli per il trasporto di corrente negli elettrodotti. Si potrebbero così avere cavi sotterranei, con scarsa perdita di energia e impatto ambientale nullo. Il problema in questo caso è quello di avere materiali in grado di sostenere una grande densità di corrente. La corrente critica che distrugge la superconduttività $\vec{J}_c$ deve essere elevata. Con campioni del tipo riportato nella fig. 15.13 sono stati ottenuti fili di centinaia di metri con $J_c \simeq 2 \cdot 10^4$ A/cm^2 a 77 K, con campo magnetico esterno nullo.

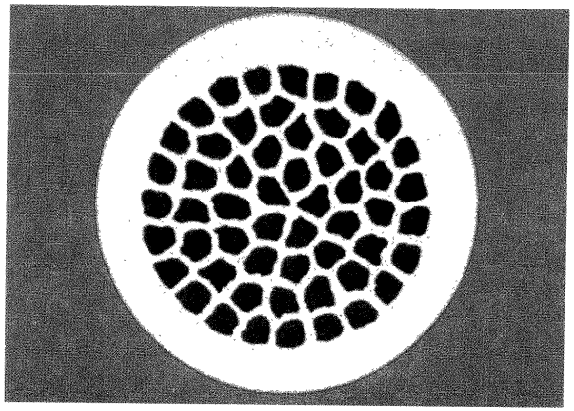
Un'altra applicazione di notevoli promesse è basata sulla levitazione diamagnetica descritta al paragrafo 15.2. Questa produce una grande riduzione di tutti gli attriti, e consente di realizzare movimenti a grande velocità. Famosi sono i treni a levitazione magnetica sperimentati in Giappone e in Germania. L'uso della levitazione magnetica dovuta alla superconduttività per movimenti senza attrito è un problema ormai classico dell'ingegneria meccanica.

Un'altra applicazione pratica di notevole interesse è legata all'effetto Josephson, e consente di costruire un interferometro quantico in cui la corrente oscilla in funzione del campo magnetico (Superconducting Quantum Interference Detector, o SQUID). Lo schema è quello indicato nella fig. 15.14, con due semiconduttori a contatto in due punti, in modo da lasciare un vuoto in cui ci sia un flusso magnetico. Il flusso è $\oint \vec{A} \cdot d\vec{\ell} = \Phi$, dove l'integrale è su un cammino chiuso C che tocchi i punti di contatto. Nelle due regioni A e B si ha, dalla condizione che lontano dalle superfici $\vec{J}$ è nulla e dalla (15.44),

$$\hbar \vec{\nabla} S = \frac{2e}{c} \vec{A}, \tag{15.50}$$



(a)



(b)

Figura 15.13
(*a*) Nastro di alcune centinaia di metri di lunghezza, usato per magneti superconduttori ad alta temperatura. Il campo magnetico critico è 200.000 Gauss a bassa temperatura (20.000 Gauss all'azoto liquido); (*b*) sezione dell'interno del nastro, di diametro 0.9 mm, con evidenza dei fili di $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (BISCO, T_c = 90 K), immersi in matrice d'argento. (Cortesia di Riccardo Garré, Divisione Superconduttori, Europa Metalli S.p.A.).

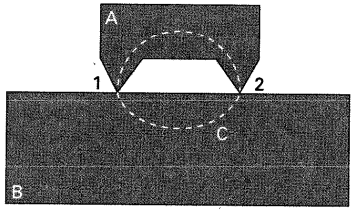


Figura 15.14
Schema di un interferometro SQUID con due contatti (1) e (2) fra due superconduttori A e B, con una zona vuota in cui il flusso magnetico Φ è imprigionato. Il contorno di integrazione è indicato con C.

da cui si ottiene:

$$(S_{1A} - S_{1B}) + (S_{2B} - S_{2A}) = \frac{2e}{\hbar c} \oint A \cdot d\ell = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}, \tag{15.51}$$

dove $\Phi_0 = \frac{hc}{2e}$ è il quanto elementare di flusso. La corrente totale che attraversa i due contatti, come mostrato nell'espressione (15.38), ha la forma:

$$I = I_0[\sin(S_{1A} - S_{1B}) + \sin(S_{2A} - S_{2B})], \tag{15.52}$$

che introducendo la notazione

$$S = \frac{1}{2}(S_{1A} + S_{2A} - S_{1B} - S_{2B}) \tag{15.53}$$

diventa

$$I = I_{\max} \sin S, \tag{15.54a}$$

con

$$I_{\max} = 2I_0 \cos \frac{\pi \Phi}{\Phi_0}. \tag{15.54b}$$

La corrente massima è ora modulata dal flusso magnetico intrappolato tra le giunzioni, cioè dal campo magnetico $\vec{B}$. Nella fig. 15.15 si mostrano le tipiche oscillazioni della corrente. Tali oscillazioni consentono di misurare campi magnetici con estrema precisione, e di generare onde elettromagnetiche di frequenza voluta. Magnetometri SQUID di questo tipo sono stati costruiti sia con superconduttori metallici che con superconduttori ad alta T_c. Applicazioni di tali magnetometri sono molto promettenti in medicina, perché un loro numero consistente opportunamente disposto consente di ottenere una topografia magnetica del cervello e del

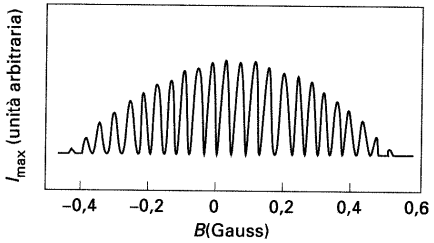


Figura 15.15
Oscillazioni misurate di $I_{\max}$ in funzione di B per uno SQUID del tipo mostrato in fig. 15.14. (Da R.C. Jaklevic, J. Lambe, J.E. Mercerau, A.H. Silver, Phys. Rev. **A140**, 1628 (1965)).

cuore, che potrà completare e integrare le attuali topografie del campo elettrico (elettrocardiogrammi ed elettroencefalogrammi).

Ma forse le più importanti applicazioni, tipiche dei superconduttori ad alta T_c, sono nelle telecomunicazioni e nella microelettronica. Nel primo settore basti osservare che pellicole sottilissime di $YBa_2Cu_3O_x$, alla temperatura dell'azoto liquido hanno una resistività superficiale a 10 GHz cento volte minore di quella del rame, il che è di grande utilità per la rivelazione e la trasmissione di tali microonde. Attrezzature di questo tipo sono in fase di sperimentazione nei satelliti per telecomunicazioni.

Nella microelettronica è già in uso come diodo il dispositivo Josephson precedentemente descritto e schematizzato in fig. 15.14; esso consente il passaggio di coppie da un superconduttore all'altro per effetto tunnel, nella direzione fissata dalle fasi. Ma l'obiettivo principale è la realizzazione di nuovi circuiti logici di film sottili superconduttori ad alta T_c, che consumino meno energia dei circuiti integrati al silicio ora di uso corrente. La limitazione insita nei superconduttori metallici è l'assenza del triodo, perché la giunzione Josephson agisce da diodo e l'intensità non è controllabile. I nuovi superconduttori dovrebbero consentire di superare questa difficoltà, perché temperatura e corrente critica dipendono dalla densità dei portatori, che è possibile controllare applicando un campo elettrico. Strutture di questo tipo metallo normale-isolante-superconduttore, equivalenti ai transistori a effetto campo descritti nel capitolo sui semiconduttori, sono già state realizzate, e componenti per la microelettronica sono allo studio.

15.8 Appendice

15.8.1 Formalismo di seconda quantizzazione per fermioni e coppie

Analogamente a quanto mostrato al cap. 6 per i fononi, e poi esteso a tutte le particelle associate ai campi elettromagnetici, fotoni, polaritoni e magnoni di

natura bosonica, è utile introdurre un formalismo di seconda quantizzazione per i fermioni, in particolare per gli elettroni. Questo si fa mediante l'uso di operatori di creazione c_k^+ e di distruzione c_k di un elettrone in ogni stato k. Tali operatori producono sulla funzione d'onda antisimmetrica per scambio di due particelle lo stesso effetto degli operatori analoghi per i bosoni, cioè aumentano e diminuiscono di uno il numero, con coefficiente $\sqrt{n_k+1}$ e $\sqrt{n_k}$ rispettivamente. Tuttavia, per rispettare il principio di esclusione, obbediscono a regole di anticommutazione

$$\begin{aligned} c_k^+ c_{k'} + c_{k'} c_k^+ &= \{c_k^+, c_{k'}\} = \delta_{kk'} \\ \{c_k, c_{k'}\} &= \{c_k^+, c_{k'}^+\} = 0. \end{aligned} \tag{A1}$$

Si può subito vedere che le regole di anticommutazione corrispondono a possibili numeri di occupazione di ogni stato 0, oppure 1. Infatti

$$c_k c_k \Phi n_k = (n_k - 1)^{1/2} n_k^{1/2} \Phi_{n_k - 2} = 0.$$

Pertanto la definizione degli operatori è

$$\begin{aligned} c_k \Phi \ldots n_k \ldots &= \Phi \ldots n_{k-1} \ldots, \quad \text{se } n_k = 1 \\ &= 0, \quad \text{se } n_k = 0; \end{aligned} \tag{A2}$$

e

$$\begin{aligned} c_k^+ \Phi \ldots n_k \ldots &= \Phi \ldots n_{k+1} \ldots, \quad \text{se } n_k = 0 \\ c_k^+ \Phi \ldots n_k \ldots &= 0, \quad \text{se } n_k = 1. \end{aligned} \tag{A3}$$

È immediato mostrare, usando i determinanti di Slater come funzioni di base, che l'operatore hamiltoniano può essere espresso nel formalismo della seconda quantizzazione nella forma

$$H = \sum_{k',k,s} \langle k's|H_1|ks\rangle c_{k's}^+ c_{ks} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijlk \\ s,s'}} \langle ij|V|\ell k\rangle c_{is}^+ c_{js'}^+ c_{ks'} c_{\ell s}, \tag{A4}$$

dove H_1 è la parte dell'hamiltoniana che dipende da una sola particella (termine cinetico e potenziali esterni) e $V(r_1, r_2)$ il termine di interazione a due corpi, e si è tenuto conto dello spin S.

Se come funzioni di base si usano le autofunzioni dell'hamiltoniana del cristallo con potenziale effettivo di Hartree-Fock, o un potenziale effettivo medio che contenga il termine coulombiano e il termine di scambio e correlazione, come mostrato al cap. 3, l'operatore hamiltoniano, per gli elettroni del cristallo, si può ridurre a

$$H = \sum_{k,s} E(k) c_{ks}^+ c_{ks}, \tag{A5}$$

dove $E(\vec{k})$ denota le energie delle bande, e H è diagonale nello spazio scelto.

Come visto nel testo, combinazioni di operatori $c_{k's'}^+ c_{ks}^+$ creano coppie di particelle, che quando $k' = -k$, e $s' = -s$, sono coppie di Cooper di elettroni; gli analoghi prodotti $c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow}$ distruggono coppie di elettroni, ossia creano coppie di buche operando sulla banda di valenza occupata. Se indichiamo tali operatori di creazione e distruzione di coppie con b_k^+ e b_k, si può vedere che tali coppie non sono propriamente bosoni, perché le loro regole di commutazione, come si può ottenere dal calcolo diretto, sono:

$$[b_k, b_k^+] = 1 - (n_{k\uparrow} + n_{-k\downarrow}), \tag{A6}$$

e tutti gli altri commutatori uguali a zero

$$[b_{k'}^+, b_k^+] = [b_{k'}, b_k] = 0, \quad [b_{k'}^+, b_k] = 0 \text{ se } k' \neq k. \tag{A7}$$

La regola di commutazione (A6) è all'origine delle differenze tra la condensazione di Bose-Einstein e la superconduttività. Le coppie di Cooper ricordano la loro origine fermionica, e anziché condensare nello stato di energia più bassa, creano un nuovo stato collettivo a energia inferiore.

15.9 Esercizi proposti

(15.1) ESERCIZIO *Considerare un piatto costituito da un magnete permanente con appoggiato un campione di materiale, il tutto all'interno di un contenitore isolato. Spiegare cosa avviene se si versa elio liquido nel contenitore, e il campione è di metallo superconduttore, o se si versa azoto liquido e il campione è di materiale superconduttore, a elevata T_c. In quest'ultimo caso l'esperimento è realizzabile a casa propria. Calcolare il campo magnetico necessario per ottenere la levitazione del campione in relazione al suo peso.*

(15.2) ESERCIZIO *Stabilire la relazione tra densità di corrente $\vec{J}_s$ e potenziale vettore in un superconduttore ($\vec{J}_S = -\frac{n_S e^2}{mc} \vec{A}$).*

(15.3) ESERCIZIO *Considerare un cilindro vuoto in cui il flusso Φ è intrappolato dalla supercorrente che circola nel cilindro che lo racchiude. Mostrare che il potenziale vettore si può scrivere $\vec{\nabla}_\theta \left(\frac{\Phi\theta}{2\pi}\right)$, dove θ è l'angolo azimutale e $\vec{\nabla}_\theta = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}$. Usando la trasformazione di gauge tra Ψ_0 (senza flusso) e Ψ_Φ (con flusso), mostrare che, perché la fase sia a un sol valore per tutti i θ_i degli elettroni deve essere $\frac{e\Phi}{hc}$ = numero intero. Discutere il fatto che, se gli elettroni sono legati in coppia, al posto di e occorre usare $2e$, e il quanto elementare di flusso è la metà.*

(15.4) ESERCIZIO *Trovare il contributo di Ginzburg-Landau $F(\psi, T)$ all'ener-*

gia libera totale (si aggiunga al termine discusso nel testo il contributo

$$\frac{n^*}{2m^*}\left|-i\hbar\nabla\Psi+\frac{e^*}{c}\vec{A}\Psi\right|^2+\frac{H^2}{8\pi}$$

per unità di volume). Minimizzando la differenza di energia libera totale rispetto a $\Psi(\vec{r})$, trovare l'equazione costitutiva della teoria di Ginzburg-Landau. Esprimere la densità di corrente del superfluido. Usando l'approssimazione linearizzata determinare la lunghezza di coerenza (formula (15.13) *del testo).*

(15.5) ESERCIZIO *Considerare le coppie di Cooper, e mostrare che la loro estensione spaziale è dello stesso ordine della lunghezza di coerenza ($\simeq 10^{-4}$ cm). (Si consideri la funzione $v(k)$ e se ne faccia la trasformata di Fourier $\varphi(\rho)=\sum_k v(k)e^{i\vec{k}\cdot\rho}$. Si confronti con il gas di Fermi, per cui $v(k)=1$ se $k<k_F$ e $v(k)=0$ se $k>k_F$; in questo caso $v(k)\neq 0$ solo per $\vec{k}$ nell'intorno della superficie di Fermi, il che produce un'estensione spaziale $\xi\simeq\frac{\hbar v_F}{\pi\Delta_0}$).*

(15.6) ESERCIZIO *Dimostrare, che, per $e^{-\frac{1}{N_0V}}\ll 1$ la* (15.24b) *è soluzione approssimata della* (15.24a). *(Si sostituisca la somma su $\vec{k}$ con l'integrale sull'energia tra $-\hbar\omega_D$ e $+\hbar\omega_D$ dove la densità di stati è la costante N_0, e si ricordi che $\int_0^a\frac{dx}{\sqrt{x^2-1}}=\operatorname{arcsenh} a$).*

(15.7) ESERCIZIO *Calcolare la densità di stati per le quasi-particelle di un superconduttore in vicinanza della superficie di Fermi. (Si prenda la densità di stati normale N_0 come costante, si usi la distribuzione di stati eccitati* (15.30) *e si troverà*

$$\begin{aligned} N(E) &= N_0\frac{E}{\sqrt{E^2-\Delta_0^2}}, && \text{per } |E|>\Delta;\\ &= 0, && \text{per } |E|<\Delta.) \end{aligned}$$

(15.8) ESERCIZIO *Dimostrare, calcolando l'integrale* (15.35) *nell'approssimazione $\hbar\omega_D/2kT_c\gg 1$, la validità della relazione* (15.36). *(Si ricordi che $\int_0^\infty dx\,\frac{\ln x}{\cosh^2 x}=-\ln\frac{4e^\gamma}{\pi}$ ove γ è la costante di Eulero, e $e^\gamma\simeq 1.78$).*

15.10 Letture consigliate

J.R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity* (Benjamin Inc., New York, 1964).

J.M. Blatt, *Theory of Superconductivity* (Academic Press, New York, 1964).

P.G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys* (Benjamin Inc., New York, 1966).

J.E.C. Williams, *Superconductivity and its Applications* (Pion, London, 1970).

K.A. Müller and J.G. Bednorz, *Perovskite-type Oxides. The New Approach to High-Tc Superconductivity*, in *Reviews of Modern Physics*, **60**, 585 (1989).

D.R. Tilley and J. Tiller, *Superfluidity and Superconductivity* (Hilger, Boston, 1986).

M. Tinkham, *Introduction to superconductivity* (McGraw-Hill, New York, 1975).

A. Barone e G. Paternò, *Physics and applications of the Josephson effect* (Wiley, New York, 1982).

G. Burns, *High-Temperature Superconductivity* (Academic Press, New York, 1992).

Models and Phenomenology for Conventional and High Tc-Superconductivity, a cura di G. Iadonisi, J.R. Schrieffer, e M.L. Chiofalo, Proc. Int. School "Enrico Fermi", Course 136 (S.I.F., Bologna, 1998).

F.C. Moon, *Superconductive levitation, application to bearings and magnetic transportation* (Wiley, New York, 1994).

Indice dei nomi

Abruzzese, G., 476
Abstreiter, G., 435
Agranovich, V. M., 12, 441
Aharoni, A., 482
Alessandrello, A., 248
Allegrini, M., 13
Altarelli, M., 12, 394, 440
Amaldi, E., 126
Ampère, A.-M., 443-44
Anderson, P. W., 358
Andreani, L. C., 12, 424, 434
Andreoni, W., 12
Anthony, T. R., 203
Antol, J. J., 181
Arimondo, E., 13
Asakura, T., 441
Ashburn, J. R., 523
Ashcroft, N. W., 11, 284
Atanasov, R., 12
Azbel, M. Ya., 279, 284

Bachelet, G., 12
Bacon, G. E., 74
Bader, T., 515
Baedeker K., 329
Baldacchini, G., 12, 496, 514, 517
Baldereschi, A., 12
Baldini, G., 413
Balkanski, M., 441
Balzarotti, A., 12
Bardeen, J., 519
Barlow, W., 21
Barone, A., 549
Baroni, S., 179
Bassani, F., 87, 89, 92, 134, 152, 155, 158, 161, 224, 252, 319, 365, 369-70, 377, 401, 417, 421, 424, 430, 434, 437, 440, 510
Bassani, R., 13
Bastard, G., 370
Bates, L. F., 482
Battermann, B. W., 60
Bauckaert, P. L., 108
Bednorz, J. G., 519, 539, 549
Beer, A. C., 133, 149, 161, 375
Beltram, F., 12, 437, 510
Benassi, P., 211-12
Benedek, G., 189, 214, 487
Bergmann, U., 209
Bergstrasse, T. K., 129
Berman, R., 302
Bertolotti, M., 370
Bethe, H. A., 108
Bichler, M., 435
Bifone, A., 12
Birgenau, R. J., 180
Bitter, F., 473
Bivas, A., 426, 428
Blakemore, J. S., 11
Blatt, J. M., 549
Bloch, F., 93, 100-03, 106, 116-17, 121, 123, 131-32, 146, 148, 156, 158, 160, 173, 250, 254, 259, 271, 320-22, 362-63, 369, 416, 420, 439, 483
Blombergen, N., 440
Blume, M., 515
Boettger, H., 189
Bohr, N., 86, 130, 275, 416, 445-46, 448, 465, 481
Boltzmann, L., 216, 218, 285-86, 289-90, 295, 306, 316, 339, 503
Bonera, G., 13
Borakiv-Romanov, A. S., 251
Borger, M., 437
Borgonovi, G., 181
Born, M., 76, 78-79, 88, 90, 92, 189, 252, 293
Borsa, F., 13
Bose, S., 187, 201, 285, 293, 301, 403, 433-34, 471, 524, 547
Boyd, R. W., 441
Bradley, C. J., 48
Bragg, W. H., 49, 56-57, 60, 65, 67, 73, 206, 362-63, 438

Bragg, W. L., 49
Braun, F., 308
Bravais, A., 19, 21-22, 25-26, 28-29, 31, 33, 35, 45, 55, 103-04, 115
Brebner, J. L., 401
Brewster, D., 376
Brillouin, L., 46-48, 74, 102-07, 109, 112-13, 119, 131-33, 136, 140, 143, 146, 148-49, 152, 156-57, 159-60, 163, 173, 175, 180, 189, 197-98, 200-01, 203-04, 206, 222, 226, 228, 236, 239, 254, 256-57, 259-60, 282, 310-11, 322, 332-33, 335, 361, 368, 397, 399, 403, 453, 457-58
Brito-Orta, R. A., 180
Brockhouse, B. N., 180, 207, 471
Broglie, L. V. de, 50
Bruesch, P., 189, 214
Brusdeylins, G., 487
Brust, D., 401
Bucci, C., 494
Buczko, R., 12
Buda, F., 91
Buerger, M. J., 48
Buraschi, M., 248
Burdick, G. A., 140
Burns, G., 11, 521, 523, 549
Burattini, E., 12
Burragato, F., 72
Busch, G., 246

Caglioti, G., 13, 181
Caldirola, P., 13
Callaway, J., 134, 161
Camin, D. V., 248
Capasso, F., 370, 436
Cappelletti, R., 12, 494
Car, R., 89-91
Cardona, M., 13, 133, 147, 149, 214, 369
Carnot, L.-N., 84
Carpenter, G. B., 74
Casalboni, M., 12, 429
Casula, F., 12, 151
Catalano, I. M., 13, 410
Cataudella, V., 540-41
Celli, V., 12
Censi, D., 517
Chatterjee, S., 282
Cauchy, A. L., 378
Chen-Yong, 12, 421, 424, 434, 437
Cheng, K. Y., 359
Chiaradia, P., 485
Chiarotti G., 12, 485-86
Chiarotti, G. L., 91
Chiofalo, M. L., 541, 549
Chipman, D. R., 60
Cho, A. Y., 359, 436
Chu, C. W., 523
Cianci, C., 429
Cicalè, S., 476
Cingolani, A., 13, 410
Cingolani, R., 12, 424, 434
Cini, M., 12
Cohen, M. L., 89, 92, 129, 161, 319
Colella, R., 13, 74
Colle R., 13
Colombo, L., 180
Compton, W. D., 518
Condon, E. U., 498, 500
Connolly, J. W. D., 142
Cooper, L. N., 519, 529-31, 547-48
Corax, W. S., 245
Corbino O. M., 329
Cracknell, A. P., 48, 284
Cremona, M., 12
Cricenti, A., 485
Cullity, B. D., 74
Curie, P., 452, 454, 457-58, 460, 465-66, 468
Czajkowski, G., 12
Czeswick, R. J., 522

D'Alembert, J.-B., 166-67, 374
Dalven, R., 338, 369
Darwin, C. G., 77-78, 88, 130, 149
Dauphinee, T. M., 234
Davisson, C. J., 49
De Blois, R. W., 473
Debye, P., 61-62, 64, 219-24, 226-31, 234, 245, 247, 249, 252, 529
Decker, D. L., 526
De Filippis, G., 540
De Gennes, P. G., 549
De Gironcoli, S., 179
De Haas, W. J., 273-75, 278, 280
De Launay, J., 252
Del Sole, R., 12
De Marco, J. J., 60
De Matteis, F., 12
Deparis, C., 421
De Silvestri, S., 510
Dexter, D., 394
Dienes, G. J., 518
Dirac, P. A. M., 57, 77-78, 93, 216, 226, 239-40, 242, 244, 253, 285, 287, 314, 316, 382
Dolling, G., 180
Doni, E., 12, 134
Dresselhaus, G., 334, 336
Drude, P., 383, 385, 387, 394, 406-07, 439
Dulong, P. L., 216, 218, 223, 233-35
Duy Pach, V., 428

Ehrenreich, H., 161, 319, 391, 393
Einstein, A., 187, 201, 218-19, 222, 252, 285, 293, 301, 307, 339-40, 350, 403, 433-34, 439, 471, 524, 547
Esterman, I., 217
Eulero, 548
Ewald, P. P., 63-64, 68
Eyring, H., 214

Fabry, C., 200, 352, 362
Falicov, L. M., 282
Fanciulli, R., 510

Farach, H. A., 522
Faraday, M., 308, 443-44
Feenstra, R. M., 486
Fein, A. P., 486
Fenau-Dupont, J., 48
Ferderov, E. S., 21
Fermi, E., 83-87, 93, 111-12, 115, 126, 136, 138-41, 143-44, 150, 159, 205, 216, 235-44, 246, 248, 250, 253, 266, 268, 273-78, 280-83, 285, 287-92, 295-96, 307, 312, 314-16, 326-27, 337-38, 353, 395, 398-99, 402, 406, 439, 455-56, 470, 479, 481, 529-35, 539, 548
Fick, D., 306, 337-38
Fieschi, R., 13, 494
Fiorini, E., 248
Fisher, P., 325
Fitchen, D. B., 509
Flugge, S., 252
Fock, V., 81, 85, 154, 546
Forrer, R., 459
Fortunati, S., 476
Foucault, L., 477
Fourier, J.-B., 58-61, 71, 113-14, 127, 134, 184-85, 209, 258, 320-21, 416, 430, 477-78, 480, 548
Fowler, W. B., 155, 496, 516, 518
Francini, R., 12, 409, 429
Franck, J., 498, 500
Franz, W., 262, 296, 401
Frederich, W., 55
Frenkel, J. I.?, 414, 488, 492
Fresnel, A. J., 196, 376
Frobenius, F. G., 100
Fröhlich, D., 427-28, 432, 540
Frova, A., 13, 369
Fujii, Y., 182
Fulde, P., 252
Fulton, T. A., 509
Fumi, F., 13, 89, 92

Galazka, R. R., 472
Gallerano, G. P., 12, 514, 517
Gao, L., 523
Garcia, J. C., 434
Garcia-Moliner, F., 180
Garfunkel, M. P., 245
Garré, R., 543
Gebhardt, W., 499
Gerlach, W., 445-46
Germer, L. H., 49
Geshneider, K. A., 223
Giaever, I., 535
Giannozzi, P., 179
Gibbons, D. F., 282
Ginsberg, D. M., 524
Ginzburg, V. L., 441, 527-28, 532, 537-38, 547-48
Giuliani, A., 248
Giuliano, S., 12
Gmachl, C., 436
Gold, A., 48
Gopal, E. S., 252
Goppert Mayer, M., 407
Gordon, W. L., 275
Gorkov, L. P., 538
Göttlicher, S., 70
Gozzini, A., 13
Graham, C. D., 473
Grassano, U. M., 409, 429, 514, 517
Grasso, E., 12
Green, G., 429
Greenaway, D. L., 377, 441
Grimaldi, F. M., 20
Grimsditch, M., 203
Grosso, G., 11-12, 134, 224, 252
Groves, S., 150
Grun, J. B., 426
Grüneisen, E., 233
Güntherodt, G., 214

Hagen, E., 388
Hall, E. H., 274, 327-31, 368
Ham, F. S., 137-39, 239
Hamilton, W. R., 254
Hanke, W., 154
Hanna, D. C., 370
Harbeke, G., 13, 377, 441
Harrison, W. A., 134, 161
Hartree, D. R., 81, 83, 85, 154, 546
Haüy, R.-J., 20-21, 48
Heine, V., 161
Heisenberg, W., 396, 456-57, 461-62, 465, 468-69
Hermann, A., 252
Hermite, C., 504
Hill, R. W., 223
Hoffmann, J. A., 251
Hohenberg, P., 86
Hönerlage, B., 428
Hooke, R., 162, 182, 383
Hor, P. H., 523
Hoshino, S., 182
Huang, K., 189, 252, 503, 507
Huang, Z. J., 523
Hund, F., 447
Huntington, H. P., 189
Hutchinson, A. L., 436

Iadonisi, G., 12, 319, 369, 417, 540-41, 549
Ibach, H., 11
Inguscio, M., 13
Inoui, T., 153
Ivchenko, E. L., 370
Ivey, H. F., 496

Jacobs, P. W. M., 13, 518
Jaklevic, R. C., 545
Janak, J. F., 142-43, 161
Jancu, J. M., 12
Jones, G. O., 196
Joseph, A. S., 275
Josephson, B. D., 532, 536, 542, 545
Joule, J. P., 299

Kaganov, M. I., 284
Kalinina, I. N., 251
Kamerling Onnes, H., 519-20
Kaner, E., 279
Kanzaki, H., 182
Karman, T. von, 252
Keesom, P. H., 247, 252
Keffer, F., 466
Keldysh, L. V., 262, 401
Kenklies, R., 427
Kennard, E. H., 217
Kim, H., 203
Kimball, G., 214
Kip, A. F., 281, 334, 336
Kisiel, A., 12, 151
Kittel, C., 11, 334, 336, 460, 482
Klick, C. C., 506
Klitzing, K. von, 331
Knipping, P., 55
Knox, R. S., 48, 87, 152, 155
Kocevar, P., 302, 307
Koester, G. F., 48
Kohn, W., 86, 92
Kosubukin, V. A., 412
Kramers, H., 100, 102
Kramers, H. A., 378, 380, 388, 396, 431
Krisch, M. H., 209-13
Kronecker, L., 96
Kronig, R., 113, 378, 380, 388, 396, 431
Kuhn, T. S., 387, 394, 440
Kühnert, H., 499
Kuno, R., 449
Kunz, A. B., 124

Lafourcade, L., 67, 69-70, 74
Lagrange, G. L., 90
Lambe, J., 545
Lanciano, A., 514
Landau, L. D., 12, 264-66, 271, 273, 276-78, 283, 329-33, 401, 455, 477, 481, 527-28, 532, 537-38, 547-48
Landé, A., 447, 453
Landolt-Börnstein, 369
Langenberg, D. N., 281
Langevin, P., 451-53
Larmor, J., 448
LaRocca, G., 12, 370
Laue, M. von, 49, 51, 53, 55-57, 63-64, 66
Lax, M., 48
Leibfried, G., 252
Lepore, M., 410
Lien, W. H., 245
Lifshitz, I. M., 284
Linde, K. P. von, 293
Liouville, J., 258, 286
Lohmeier, F. J., 409
Lomont, J. S., 48
London, F., 526-28
Lorentz, H. A., 255, 262, 267, 328, 371, 383, 385-87, 394, 406-07, 431, 439, 511
Louie, S. G., 159
Lovesay, S. W., 214
Lucarini, V., 12, 430
Ludwig, W., 252
Lüth, H., 11, 518
Luttinger, J. M., 323, 366
Luty, F., 13, 515-16
Lyddane, R. H., 182, 195, 382
Lynn, J. W., 182

Mac Donald, D. K. C., 234
MacFarlane, G. G., 405, 515
Madelung, O., 11, 125, 161, 369
Mapother, D. E., 526
Marange, C., 426
Markham, J. J., 518
Martin, D. H., 482
Martinez, G., 365
Masciovecchio, C., 209-13
Massies, J., 421, 424, 434
Mathieu, H., 369
Mattausch, H. J., 154
Maxwell, J. C., 193, 279, 372-74, 382, 421, 511, 528
Mazzacurati, V., 211-12
Megerle, K., 535
Meissner, W., 525, 528
Mendeleev, D. I., 135
Meng, R. L., 523
Mercerau, J. E., 545
Mermet, A., 213
Mermin, N. D., 11, 284
Meucci, F., 514
Meucci, M., 517
Miglio, L., 180, 487
Miller, J. W., 180
Miller, W., 20, 46
Mitsuishi, A., 196
Mohler, E., 428
Mollenauer, L., 516
Mollwo, E., 496
Monaco, G., 210-12
Montereali, R. M., 12
Moon, F. C., 549
Moore, T. W., 281
Mooser, E., 401
Morrish, A. H., 451
Moruzzi, V. L., 142-43, 161
Moser, H., 251
Mott, N. F., 412
Müller, K. A., 519, 539, 549

Nagamiya, T., 449
Natta, G., 26
Néel, L., 466-68, 523
Nelin, G., 179
Neu, G., 421, 434
Neumann, Ch., 432
Newton, I., 166, 255
Nicotra, K., 13
Nilsson, G., 179
Ninno, D., 541

Nisoli, M., 510
Nussenzweigh, H. M., 394

Ochsenfeld, R., 525
Ohm, G. S., 288, 293
Okazaki, M., 153
Onodera, Y., 153
Oppenheimer, J. R., 76, 78-79, 88, 90, 92

Palma, B., 13
Palma, U., 13
Pandey, K. C., 487
Panizza, E., 408
Parkinson, D. H., 223
Parrinello, M., 89-91
Paskin, A., 251
Pasquarello, A., 434
Pastori Parravicini, G., 11-12, 134, 158, 161, 401, 440
Paternò, G., 549
Paul, W., 150
Pauli, W., 78, 93-94, 100, 103, 130, 235, 244, 329, 447, 455, 461, 470, 481
Pauling, L., 73
Pavone, P., 179
Pearlman, N., 252
Peierls, R. E., 11, 159, 305, 307, 329, 414
Peiponen, K. E., 441
Pellegrini, V., 437, 510
Peltier, J. C., 297-99
Penney, W. G., 113
Perfetti, P., 369
Perot, J. B., 200, 352, 362
Petit, A., 216, 218, 223, 233-35
Petrou, A., 472
Philibert, J., 307
Philipp, H. R., 391, 393, 401
Philips, N. E., 245
Phillips, J. C., 401
Phillips, V., 537
Piacentini, M., 12, 429
Picasso E., 13
Pietronero, L., 12
Pignatel, G., 248
Pikus, G. E., 370
Pippard, A. B., 284
Pizzoferrato, R., 12
Planck, M. K., 187, 350
Poisson, S. D., 232, 234, 316
Pollak, F. H., 147
Poole, C. P., 522
Pope, M., 161
Preston-Thomas, H., 234
Preziosi, B., 12, 319, 369

Quattropani, A., 13
Quintino Sella, 48

Rabi, I., 437-38
Radicati di Brozolo, L., 13
Rado, G. T., 482
Raman, C. V., 197-98, 200-03, 213-14, 323, 430-31, 472, 510
Ramdas, A. K., 13, 202-03, 325, 472
Rayleigh (J. W. Strutt), 197-98, 201, 301, 307
Rechsteiner, R., 487
Regesburger, P. J., 408
Reiche, F., 387, 394, 440
Resca, L., 12
Resta, R., 12
Rhys, A., 503, 507
Richtmyer, M. K., 217
Rigamonti, A., 13
Roberts, V., 405
Robinson, J. E., 87
Rodriguez, S., 12, 202-03, 323, 472
Rohlfing, M., 159
Rosei, R., 12
Rother, M., 435
Rubens, H., 388
Ruocco, G., 209-13
Russel, G. A., 506
Rydberg, J., 321

Sachs, R., 182, 195, 382
Saja, J. A., 67, 69-70, 74
Sakuragi, S., 182
San Miguel, A., 213
Sandercock, J. R., 201
Sato, H., 541
Scacco, A., 13, 514, 517
Scandolo, S., 12
Schade, H., 246
Schedelbeck, G., 435
Scherrer, P., 64
Schlüter, M., 401
Schockley, W. B., 483
Schoknecht, G., 72
Scholtz, R., 510
Scholz, R., 12
Schönflies, A., 21, 32
Schottky, W. H., 488
Schrieffer, J. R., 12, 87, 519, 549
Schrödinger, E., 51, 75-76, 78, 80, 88, 92-94, 99-100, 102-03, 118, 121, 126-27, 146, 162, 198, 254, 264, 271-72, 320-22, 332, 415, 483
Schubnikov, A. V., 274
Shulman J. L., 518
Schur, F., 100
Schwab, C., 426-27
Seebeck, T. J., 297-98
Segall, B., 144, 391
Seidel, G., 247
Seitz, F., 11, 13, 22, 48, 134, 161, 189, 252, 440, 518
Selci, S., 485
Selsyan, R. P., 412
Sette, F., 12, 209-13
Shala, J., 441
Shaw, R. W., 526
Shirane, G., 182
Shul, H., 482

Shull, C. G., 49, 467
Silsbee, R. H., 509
Silver, A. H., 545
Silvestri, L., 12
Simons, F. E., 302
Sinclair, R. N., 471
Sinha, P., 282
Sivco, D. L., 436
Skofronick, J. C., 487
Slater, J. C., 80, 82-83, 85, 92, 414-15, 478-79, 546
Smakula, A., 511
Smith, D. Y., 394
Smith R. A., 370
Smith, W., 308
Smoluchowski, R., 108
Somma, F., 12, 514
Sorba, L., 437
Stark, J., 430-32
Stazi, F., 13
Stella, A., 13
Stenone, N., 20
Stern, F., 440
Stern, O., 445-46
Stevenson, R. W. H., 214
Stewart, A. T., 207
Stewart, G. R., 249
Stirling, J., 489
Stokes, G. G., 443
Strauser, W. A., 467
Strinati, G., 12, 154
Sutterthwaite, C. B., 245
Sutton, J., 536
Svelto, O., 13, 370, 510
Swenberg, C. E., 161
Sze, S. M., 369

Taft, E. A., 401
Tamm, I. E., 483
Tanga, A., 12
Tarasov, G., 12
Tauer, K. J., 251
Teegarden, K. J., 413
Tekippe, V. G., 202
Teller, E. E., 182, 195, 382, 494
Thomas, L. H., 83, 86-87
Thomas W., 387, 394, 440
Thompson, W. A., 486
Thomson, J. J., 51, 73, 209
Tiller, J., 549
Tilley, D. R., 549
Tinkham, M., 524, 549
Tobin, M. C., 214
Toennies, J. P., 487
Tonelli, M., 12, 514, 517
Torng, C. J., 523
Tosatti, E., 12, 377
Tosi, M. P., 13, 89, 92
Townsend, P., 536
Tredicucci, A., 12, 436-37
Turco, F., 434
Turnbull, D., 48, 161, 189, 252, 440, 518

Uebbing, B., 432
Vaganov, S. A., 412
Vainshtein, B. K., 48
Van Alphen, P. M., 273-75, 278, 280
Van der Waals, J. D., 153
Van Hove, L., 226, 228-29, 368
Van Meersche, A., 48
Van Vleck, J. H., 456, 481-82
Vartiainen, E. M., 441
Velasco, V. R., 180
Venugopalan, S., 472
Verbeni, R., 209, 211-13
Vihlein, C., 427
Villaggio, P., 189, 191
Violino, P., 517
Viotti, M., 13
Vogelgesang, R., 203
Voigt, W., 21, 48
Volta, A., 308
Von der Lage, F. C., 108

Waller, I., 61-62
Wallis, R. F., 208
Walter, J., 214
Wang, Y. Q., 523
Wannier, G. H., 412
Warren, B. E., 74
Weaire, D., 161
Weertman, J. R., 217
Wegscheider, W., 435
Weiss, P., 457-59, 464
Weiss, R. J., 251
Wexler, A., 245
Wiedemann, G., 296
Wieser, P., 428
Wigner, E. P., 252
Wigner, E., 108
Willardson, R. K., 133, 149, 161
Wille, R., 432
Williams, A. R., 142-43, 161
Williams, J. E. C., 549
Wilson, A. H., 93
Wolf, E. L., 509
Wölfel, E., 70
Wollau, E. O., 467
Wong, K. C., 284
Woods, A. D. B., 180
Woolfson, M. M., 74
Wooten, F., 440
Wu, M. K., 523
Wyckoff, R. W. G., 48

Xu-Juan, 12

Yamada, Y., 196
Yarnell, J., 208
Yoshinaga, H., 196
Yu, P. Y., 369

Zang, H., 541
Zeeman, P., 450
Zema, N., 12, 429
Zemansky, M., 252
Ziman, J. M., 11, 284, 302, 307

Indice analitico

Accettori, 319, 322-25, 327, 341, 353, 369
in C, Si e Ge, 323-24
Ag, 37, 115, 139, 155-56, 160, 171, 246, 307, 391, 406, 438, 446, 494
costante dielettrica, 391
AgCl, 38, 125, 135, 155-56
bande di energia, 125, 155-56, 312
Al, 37, 60, 69-70, 116, 120, 134-35, 144, 171, 205-08, 217, 223, 246, 309, 313, 324, 358, 365, 368, 389, 391, 438, 481, 535
calore specifico, 217, 224, 246
diffrazione di elettroni, 69-70
diffrazione X, 70
diffusione anelastica di neutroni, 205-06
fattori atomici di diffusione, 60
fononi nell', 208
proprietà ottiche, 387, 391
riflettività, 389, 391
AlP, 40, 309-11, 360
bande di energia, 309-11
Altarelli-Dexter-Nussenzweigh-Smith, regole di somma di, 394
Ampiezza dell'onda sferica, 50
Anarmonici, effetti, 231-35
Anticommutazione, regole di, 546
Ar, 37, 120, 135, 152-53, 199, 202, 449
bande di energia, 120, 152-53
Assorbimento, 111, 156, 192-97, 199, 203-04, 212-13, 280, 293, 324-25, 333, 347-52, 366, 368, 371, 373, 376, 380-83, 385-86, 388-89, 392, 394-96, 398-99, 402-03, 405-11, 413-14, 422, 425-33, 438-39, 487, 490-91, 493-94, 496, 498-500, 503, 507-15, 517-18, 524, 533, 539
interbanda nei metalli, 406
nell'infrarosso, 192-96, 490-91, 500, 516
Assorbimento a due fotoni, 397-407, 417
eccitonico, 417
interbanda, 397-401
per transizioni dirette, 397-401
per transizioni indirette, 401-07
Assorbimento ottico, 192-97, 203-04, 325, 352, 373, 376, 380-83, 385-86, 388-89, 392, 394-96, 398-99, 402-03, 405-11, 413-14, 422, 425-33, 438-39, 487, 491, 512
da transizioni elettroniche in Ge, 400-01; in grafite, 400-01; in GaSe, 401
dei centri *F*, 491
forma lorentziana di riga, 385, 397
infrarosso (da fononi ottici), 192-96, 419
regione proibita, 382
teoria classica, 383
Azbel-Kaner, geometria di, 279

Bande di energia, 93, 102-29, 132-33, 235, 244, 248, 259, 261, 265, 267, 282-83, 315, 332, 361, 398, 416, 460
di AgCl, 125, 155-56, 312
di alogenuri alcalini (KI), 121, 124-25, 135, 153-54, 156
di AlP, 309-11
di argon solido, 120, 152-53
di C diamante, 154, 309
di C grafite, 157-58
di GaAs, 128-29, 311, 356; con interazione spin-orbita, 132-33, 150
di GaS, 312
di GaSb, 309, 311
di GaSe, 312
di Ge, 116, 146-47, 311; con interazione spin-orbita, 149-50, 309
di HgTe, 151, 310, 312
di InSb, 310-11
di KI, 153-54
di NaCl, 124-25, 312
di semiconduttori III-V, 145-47, 311
di semiconduttori II-VI, 145-47, 312
di semiconduttori IV gruppo, 144, 147, 311
di semiconduttori I-VII, 145-46, 312
di Si, 144, 309
di Sn grigio, 146, 150-51, 311

di trans-poliacetilene, 159
di un cristallo unidimensionale, 112
di Zn, 282
effetti relativistici, 149-52
in cristalli ionici, 123-25
nei composti bidimensionali, 156-58
nei composti unidimensionali, 158-59
nei gas rari solidi, 120-21, 153
nei metalli del II e III gruppo, 143-44; Be, 116, 143, 146; Al, 144
nei metalli di transizione, 141-42; Ni, 141-42, 460; V, 141-42
nei metalli nobili, 139-40; Cu, 140
nei metalli semplici, 135-39; Li, 115, 136-37; Na, 115, 138
punti critici delle, 311-12
s e *p* di cristalli semplici, 119-21
sequenza, 148
Bardeen, Cooper e Schrieffer, teoria di, 519
Be, 42, 116, 143, 191, 246
bande di energia, 116, 143, 146
Bednorz e Müller, superconduttività ad alta T_C, 519, 539
Bipolarone nei superconduttori, 540-41
Bitter, metodo di, 473
Bloch, 93, 100-103, 106, 116-17, 121, 123, 131-32, 146, 148, 156, 158, 160, 173, 254, 259, 271, 320-22, 362-63, 369, 416, 420, 439, 483
funzioni di, 102-03, 117, 121, 123, 131-32, 146, 148, 158, 160, 254, 271, 320-22, 363, 416, 420, 439
oscillazioni di, 259, 362, 369
(somme di, 156)
(stati di, 123, 250)
teorema di, 93, 100-02, 106, 116, 173
Boltzmann, 216, 285-87, 289-90, 295, 316, 339, 503
(costante di, 216)
equazione di, 285-87
funzione di distribuzione di, 218, 285-87, 289-90, 295, 339
Born-Oppenheimer, approssimazione di, 76, 78-80, 88, 90, 92, 293
Bose-Einstein, 187, 201, 285, 293, 301, 403, 433-34, 471, 524, 547
condensazione di, 524, 547
distribuzione statistica di, 187, 201, 285, 293, 301, 403, 433-34, 471
Bragg, 56-57, 65, 67, 362-63, 438
legge di, 56-57, 67
(specchi di, 362-63, 438)
Bravais, celle elementari di, 19, 22, 25-26, 31
Bravais, reticoli cristallini di, 19, 45, 55, 103-04, 115
unidimensionali, 25-26, 103
bidimensionali, 26-31, 103
tridimensionali 31-35, 104
Bravais, reticoli elementari di, 35
Brewster, angolo di, 376
Brillouin e Raman, scattering, 197-204
del diamante (con eccitazione elettronica), 203
del silicio, 201
diffusione anelastica, 197-204
Brillouin, funzione di, 453, 457-58
Brillouin, zone di, 46-47, 102-07, 109-10, 112-13, 119, 125, 131-33, 136, 140, 143, 146, 148-49, 152, 156-57, 159-60, 163, 173, 175, 180, 204, 206, 222, 226, 236, 239, 254, 256-57, 259-60, 310-11, 322, 332-33, 335, 361, 368, 397, 399, 403; *vedi anche* Zona ridotta
Buche di elettroni, 242, 256-57, 267-68, 282, 292, 308, 313-19, 323, 327, 329-30, 332-37, 339, 341-42, 346-47, 353-55, 360, 364-66, 368, 406, 423-24, 433, 438, 492, 494, 521-22, 539, 541-42, 547
funzione di distribuzione delle, 257
funzione d'onda spinoriale delle, 257

C diamante, 41, 88-89, 116, 145-47, 149, 154, 171, 203, 206, 217, 302-03, 309-10, 312
bande di energia, 154, 309
calore specifico, 217
conducibilità termica, 302-03
scattering Raman e Brillouin, 203
C grafite, 31, 43-44, 88, 103, 107, 109, 135, 156-58, 160, 228, 312, 376-77, 400-01
bande di energia, 157-58
densità congiunta degli stati e funzione dielettrica, 400-01
Calore specifico, 215-24, 226, 231, 233-35, 242-52, 299-300, 302, 308, 457, 471, 524-25, 536-37
a pressione costante, 215-17
a volume costante, 215-17
alle transizioni di fase, 250-51
degli elettroni nei metalli, 242-46
degli elettroni nei semiconduttori, 247-48
dei superconduttori, 252, 524-25, 536-37
deviazione dalla legge di Dulong e Petit, 233-35
di Al, 217, 224, 246
di C grafite, KCl, Ag, Al_2O_3, 224
di Cu e K, 245-46
di CuZn, 251
di Ga, 537
di Ge, 217-18, 223-24, 247
di $MnCO_3$, 251
di Ni, 246, 250-51
di Si, diamante, Pb e Al, 217
di una catena lineare, 229-31
elettronico, 216, 244, 246
entropia, 215
legge di Dulong-Petit, 216, 218, 223
legge T^3, 219-24
modello di Debye, 219-24, 226-28, 230-31, 234
modello di Einstein, 218-19, 222
reticolare, 216
temperatura di Debye, 221-23
vibrazionale, 216-24
Calore specifico elettronico, 216, 244, 246
Campo magnetico, 100, 130, 262-76, 278-81, 287, 290, 327-30, 333, 335-36, 368-69, 372, 401, 442-44, 446, 448-56, 458-59, 469, 473-74, 478, 481, 525-26, 528, 532, 537-38, 542-44, 547

effetti quantistici, 271-73
moto di elettroni del cristallo in, 267-73
moto quantizzato in, 263-66
orbite di elettroni in, 268-69
periodo del moto in, 270
Campo magnetico critico dei superconduttori, 521-22, 525-27, 532, 537-38, 543
Caratteri delle rappresentazioni, 96, 99, 110, 157
Car-Parrinello, approccio di dinamica molecolare di, 89-90
Catena lineare, 112-13, 158, 174, 176, 179, 181, 184-85, 188, 192, 228-31, 468
Causalità, 371, 378, 429
Cavità ottiche, 352-53, 362, 517
CdS, 40, 135, 148, 310, 312, 333, 348, 407-08, 417
assorbimento a due fotoni, 407-08
CdTe, 40, 212-13, 312, 324, 335, 360
diffusione anelastica raggi X, 212-13
$Cd_xMn_{1-x}Te$, 472
magnoni e fononi, 469
Ce^{3+}, momento magnetico, 447
Celle, 18-19
primitive, 18-19
unitarie, 19, 26
Celle fotovoltaiche, 346-48
Celle solari, 346-48, 358
Centri di colore, 491-95, 498-518
applicazioni, 513-18
ciclo ottico, 497-98, 509, 516
dicroismo ottico dei, 494, 513-15
dipendenza dalla temperatura, 489, 504
modelli, 492-95
oscillazioni coerenti del pacchetto d'onde, 510
spettro di assorbimento di, 508
teoria delle transizioni ottiche, 498-513
Centro,
F, 490-93, 495-99, 509-11, 515-16, 518
F_A, 493, 495, 513-16, 518
F_2 (o M), 493, 511, 513, 517
F_3 (o R), 493, 498, 507, 509
H (X_2^-), 491-94
V_K, 491-93, 494
Ciclotrone, 270, 278-81, 283, 332-36, 368
frequenza di, 263; angolare, 332
massa di, 270, 283
risonanza di, 332-36; nei metalli, 278-81; nel Cu, 280-81; nel Ge, 333-34, 336
Classe del gruppo, 22
Coefficiente di assorbimento, 375, 385, 394-96, 398, 403, 405, 407, 440, 503-04
Coefficiente di diffusione, 489
Coefficiente di riflessione, 220, 376, 380
Coerenza, lunghezza di, 529, 539, 541, 548
Collisioni, effetto delle, 286, 301
Commutazione, relazioni di, 186-87
Conducibilità elettrica, 111, 274, 288-94, 296-97, 307, 314, 366, 372, 520
calcolo della, 289-92
nei metalli, 288-91
Conducibilità termica, 232, 274, 288, 294-97, 299-306
degli elettroni nei metalli, 294-97
del diamante, 302-03
processi normali (N), 303-04
processi Umklapp (U), 305-06
teoria fenomenologica, 299-300
vibrazionale, 299-306
Contributo elettronico all'energia termica (nei metalli), 234-35, 242, 245
Cooper, coppie di, 529-31, 547-48
Coordinate configurazionali, 497, 501-02, 505, 507, 509, 511
diagramma a, 497, 501-02, 505
Corbino, *vedi* Hall
Correlazione, funzione di, 15-17, 214
di un cristallo o di un liquido, 17
Corrente, 248, 256, 259, 279, 290, 297-98, 304, 307-08, 313, 317, 327-31, 337-38, 342-49, 354-55, 366, 372-73, 411, 443-45, 477, 520, 522, 525-26, 528, 532, 534-36, 538, 542, 544-45
densità di, 256, 259, 288-90, 304-05, 328-29, 354, 384, 478, 542, 547-48
di diffusione, 490
di soglia nei laser, 355
di soglia nei superconduttori, 354, 525
elettrica, 259, 290, 294, 297-99, 349, 354, 411, 444
ionica, 490
termica (flusso termico), 259, 295, 297-99
Corrente di elettroni e buche, densità di, 256, 259, 288-90, 304-05, 328-29, 354, 384, 478, 542, 547-48
Corrente di generazione-ricombinazione, 337-38, 340, 353-54, 364
Correzioni relativistiche, 77-78, 88, 99, 109, 130, 132-33
correzione di Darwin, 77-78, 88, 130
correzione massa-velocità, 77, 88
interazione spin-orbita 78, 88, 99, 109, 130, 132-33
Costante dielettrica nei semiconduttori, 312, 318-19, 335, 380-81
Costante di Hall, 329, 368
Costanti elastiche, 163-66, 167, 169-71, 188, 190-91, 197, 223, 256
energia elastica, 165, 183
in cristalli cubici, 171
in cristalli esagonali, 191
in cristalli tetragonali, 191
sforzi e deformazioni, 164, 167
Costanti ottiche nei metalli, 387-91
Cristalli, 22, 40, 135-36, 141, 146-48, 153-56
bidimensionali, 26-31, 107, 305, 312
cubici corpo centrato, 36-37, 48, 69, 104, 115, 136, 139-41, 159
cubici facce centrate, 37, 40, 48, 69, 71, 73, 116, 132, 139-41, 145-46, 160, 180, 236
in tre dimensioni, 31-35, 113, 228, 300
unidimensionali, 25-26, 112, 229, 238
vedi anche Strutture cristalline
Cristallo rotante, metodo del, 64-65
Cu, 37, 115, 129, 134-35, 139-141, 151-52, 160, 171, 180, 183, 223, 242, 245-46, 280-81, 307, 494, 519-22, 539, 545

bande di energia, 140
calore specifico, 245-46
modi di vibrazione, 180, 183
risonanza di ciclotrone, 280-81
superficie di Fermi, 141
Cu_2O, 417, 427, 431-32
assorbimento a uno e due fotoni, 427
effetto Stark dinamico, 431-32
CuCl, 40, 145, 148, 151, 160, 310, 312, 335, 417-19, 425-28
assorbimento a uno e due fotoni, 419, 425-27
bieccitoni, 419
eccitoni, 418
polaritoni, 428
Curie,
legge di, 452, 454, 457-58
temperatura di, 460, 465-66, 468
CuZn, calore specifico alla transizione di fase, 251

D'Alembert, equazioni di, 166-67, 374
De Haas-van Alphen, effetto, 273-78
nello Zn, 274-75
Debye,
frequenza di, 529
temperatura di, 221-23, 250
Debye-Scherrer, metodo di, 64-65, 68
Debye-Waller, fattore di, 61-63
Densità congiunta degli stati, 399-401, 408, 423
Densità di stati, 224-30, 237-39, 242, 244, 246, 250, 265-67, 276-77, 290-91, 295-96, 312, 314-15, 364, 367-68, 371, 399, 424, 433, 455-56, 530, 532-34, 539, 548
alla superficie di Fermi, 244, 246, 250, 291, 296, 532
bidimensionale, 228-229
catena lineare, 230
elettronici in campo magnetico, 267
elettronici, 236, 371, 455
fononici, 224, 371, 399
nei livelli di Landau, 265-66
nei metalli semplici, 237-39
nei punti critici di Van Hove, 226-27
nei punti critici, 226-27
(nei tubi di Landau, 276-77)
nelle nanostrutture, 367
superficiali, 242
tridimensionale, 228
unidimensionale, 229
Densità locale, approccio della, 87
Diamagnetismo, 442, 448-51, 477-81, 525, 527
teoria classica, 448-49
frequenza di Larmor, 448
teoria quantistica, 449-51
Diamagnetismo di Landau, 455, 477-81
calcolo esplicito del, 477-81
Dicroismo ottico dei centri di colore, 494, 513-15
Difetti puntiformi, 483, 488-92
assorbimento ottico dei centri F, 491
centri di colore, 491-95, 498-518
centro F, 490-93, 495-99, 509-11, 515-16, 518
dicroismo dei centri di colore, 494, 513-15
interstiziali, 483, 488-90, 492, 494, 518
larghezza della banda F, 506
numero di difetti, 488-89
oscillazioni (coerenti) nell'assorbimento nonlineare, 510
regole di somma nei, 511-13
vacanze, 488-90, 492-94
Difetti reticolari, 411, 483-518
associati a impurezze, 494-95
diffusione, 489
energie di formazione, 489
in equilibrio termodinamico, 488
intrinseci, 492-94
produzione con colorazione additiva, 489-90
produzione con radiazioni ionizzanti, 491-92
spettro di assorbimento di un centro di colore, 508
Diffrazione, 49-74, 353, 359, 467-68, 471, 486
condizione di Laue, 56, 63-64, 66
costruzione di Ewald, 63-64
da cristalli di Al, 69-70
da cristalli di Fe, 69-70
da cristalli di KCl, 71-72
da cristalli di NaCl, 71-72
da cristalli di Si, 71
da cristalli di Zn, 66-69
di neutroni, 49-51, 58, 61, 73, 467-68, 471
fattore atomico del Si, 70
fattore atomico dell'Al, 60
fattore Debye-Waller, 61-63
fattore di struttura, 57-59, 61, 68, 70-71
fattore geometrico di struttura, 58, 68, 71, 206
fattori (atomici) di diffusione, 59-61, 71
legge di Bragg, 56-57, 67
legge di Laue, 51-55
metodo del cristallo rotante, 64-65
metodo delle polveri o di Debye-Scherrer, 64-65, 68
Diffrazione di elettroni, 49-51, 67, 69-70, 359, 486
Diffrazione di neutroni, 49-51, 58, 61, 73, 467-68, 471
Diffrazione X, figura di, 55, 74
Diffusione anelastica, 197-213, 297, 399, 471-72, 487-88
di atomi di He, 487-88
di neutroni, 204-08, 471-72
di raggi X, 208-13
della luce (scattering Raman e Brillouin), 197-204
in Al, 206-08
nel diamante con impurezze di boro, 203
Diffusione anelastica dei raggi X, 208-13
dispositivo per la misura, 209
in CdTe, 212-13
nella silice vetrosa, 210-11
Diffusione dei fononi, 300-03
Diffusione di onde, 49-52, 301, 320
Diffusione di particelle materiali, 306
Diffusione X, ampiezza di (Formula di Thomson), 51, 209

Dinamica molecolare, 89
Diodi laser, 349-57
a eterogiunzione, 355-57
cavità ottiche, 352-53
condizioni di soglia, 352-53
emissione spontanea, 350-51
emissione stimolata, 350-52, 356
inversione di popolazione, 349, 351-56
laser a semiconduttore, 353-55, 396, 435, 439
Dispersione, 136, 193-96, 204-05, 208, 219-20, 224, 226-27, 230, 251, 257-58, 300, 303, 365, 371, 373-74, 378-83, 385, 392, 395, 420, 422, 425-26, 428, 431, 433, 438
Dispersione, relazione di, 371, 378-83, 392, 395, 433, 438, 468
Dispositivi a semiconduttore, 337-48
giunzioni, 337-39
Distribuzione radiale, funzione di, 16
Distribuzione statistica di Bose-Einstein, *vedi* Bose-Einstein
Distribuzione statistica di Fermi-Dirac, *vedi* Fermi-Dirac
Domini ferromagnetici, 472-77
forza coercitiva, 474-75
isteresi ferromagnetica, 472-77
Donori, 318, 322-25, 327, 341, 353, 369
in Si e Ge, 322, 324
Drude-Lorentz, 383-87, 394, 406-07, 439
modello di, 383-87, 394, 406-07, 439
oscillatori di, 384
Dulong e Petit, 216, 218, 223, 233-35
deviazioni dalla legge di, 233-35
legge di, 216, 218, 223

Eccitoni, 410-14, 417-19, 492
assorbimento a due fotoni in KCl, 429
bieccitoni nel CuCl, 419
di Wannier-Mott, 412
dispersione spaziale del CuCl, 428
eccitazione polaritonica, 422, 428
eccitazioni a due fotoni, 439
energia di legame degli, 411-12, 414, 417, 421, 426, 433-34
fluorescenza, 422-25
forze di oscillatore degli, 421
modi longitudinali, 420, 422
modi polaritonici, 420, 422
modi trasversali, 420
regole di selezione, 417-19
strutture eccitoniche in CuCl, 418-19; in Cu_2O, 427; in GaAs, 412; in KBr, 413; in KI, 413
teoria eccitonica, 414-19
transizioni a più fotoni, 425-29; in CuCl, 426; in Cu_2O, 427
valori sperimentali e teorici, 417
Effetti anarmonici, 231-35
nei calori specifici, 231
nell'espansione termica, 232-33
Effetti relativistici, 77-78, 88, 129-33, 141, 149-52, 157, 310-12
correzione di Darwin, 77-78, 88
correzione massa-velocità, 77, 88
nel germanio, 149-50
nel telluruo di mercurio, 151
nello stagno grigio, 146, 150-51
separazione spin-orbita, 78, 88, 129-33, 310-12
Effetti termoelettrici, 287, 297-99
Effetto Hall, 327-32
quantistico, 329-32; frazionario, 331
Effetto pelle, 280
Effetto tunnel, 258-59, 261-62, 435, 486, 534-35, 545
e rottura del dielettrico, 262
in campo elettrico, 261-62
nei superconduttori, 534-35, 545
Elettroni liberi, 114-15, 126-27, 136, 143, 235-36, 242-44, 246, 252, 254, 262-68, 271-73, 275-76, 387, 389-90, 392, 438, 454-56, 461, 477, 481
diamagnetismo, 477
paramagnetismo, 454-56, 481
Elettroni, 253-283, 285-307
effetto tunnel, 261-62
moto in campo elettrico, 259-61
moto in campo magnetico, 262-63
quantizzazione di Landau, 264
velocità degli, sulla superficie di Fermi, 291
Energia dello stato fondamentale, 88-92, 394, 415, 530, 532
Energia di eccitazione nei superconduttori, 533
Energia elastica, 165, 183
Energia solare, conversione dell', 348, 358
Energia termica, contributo elettronico, 234-35, 242, 245
Entropia, 215, 488-89
Epitassia a fasci molecolari (M.B.E) (crescita epitassiale), 358-59, 433, 486
Equazione per gli stati elettronici, 79, 81
Equazione per gli stati vibrazionali, 80, 162
Espansione termica, 232-33
Ewald, condizione di e costruzione di, 63-64, 68

F, centro, 490-93, 495-99, 509-11, 515-16, 518
Fabry-Perot, 200, 352, 362
(cavità di, 352, 362)
interferometro, 200
Faraday, bilancia di, 443-44
Fattori (atomici) di diffusione, 59-61, 71
Fattore di struttura, 57-59, 61, 68, 70-71, 209
geometrico, 58, 68, 71
Fe, 37, 69-70, 141, 246, 252, 443, 456, 458, 465-67, 471-75, 481
diffrazione di, 69-70
Fe-Co lega, onda di spin, 471-72
Fermi, 455, 530, 548
distribuzione di, 84, 290, 479, 481, 534
principio di esclusione, 470
regola d'oro di, 395, 402
statistica di, 93, 111, 529
Fermi, energia di, 136, 139, 235, 239, 243, 250, 291, 531, 533, 535
nei metalli semplici, 136, 139

Fermi, livello di, 111-12, 115, 136, 138, 140-41, 143-44, 150, 159, 236-42, 244, 250, 275-76, 278, 291-92, 295, 307, 312, 315-16, 326-27, 337-38, 353, 398-99, 406, 456, 530, 533
dipendenza dalla temperatura nei semiconduttori drogati, 327
dipendenza dalla temperatura, 240-42
nei metalli semplici, 236-39
nei semiconduttori con impurezze, 327
nei semiconduttori intrinseci, 316
Fermi, sfera di, 85, 136, 138, 141, 266, 289
Fermi, superficie di, 139-41, 143, 216, 235-42, 244, 246, 250, 268, 273-83, 288, 291-92, 307, 312, 439, 455, 479, 529, 531-32, 534, 539, 548
Fermi-Dirac, distribuzione statistica di, 93, 216, 226, 239-40, 242, 244, 253, 285, 287, 314, 316
Fermioni, 248-50, 545-47
pesanti, 248-50
Ferrimagnetismo, 465-68
Ferromagnetismo, 121, 443, 456-77
applicazioni, 475-76
del Ni in funzione della temperatura, 459
hamiltoniana di Heisenberg, 456, 462, 468-69
temperatura critica T_C del, 457-60, 464, 466
teoria fenomenologica, 457-61
teoria microscopica, 461-65
Fibre ottiche, 366, 518
Fick, equazioni di, 306, 337
Fluorescenza, 363, 433-34, 498
stimolata, 434
Flusso magnetico del superconduttore, quantizzazione, 526, 538
Fononi, 162, 183-88, 190, 194, 198-201, 203-05, 208, 215-16, 218-20, 224, 228, 232, 250, 285-307, 313, 331, 366, 382, 402-06, 409-10, 417, 419, 422, 439, 468, 470-71, 498, 500, 503, 507-09, 515, 520, 529, 533, 539-40, 545
energia media dei, 187
impulso dei, 188
operatori di creazione e annichilazione dei, 185
relazioni di commutazione, 186-87
vedi anche Vibrazioni reticolari
Fononi di superficie, 487
Forza d'oscillatore, 371, 387, 396, 420-21, 433-34, 511-12
Franck-Condon, principio, 498, 500
Franz-Keldysh, effetto, 262, 401
Fresnel, leggi di, 196, 376
Funzionale della densità, 86, 88
Funzione dielettrica complessa, 373, 378, 380, 384, 393, 400-01, 415, 421
parte immaginaria per Ge, 400-01; grafite, 400-01; GaSe, 401
Funzioni di distribuzione,
delle buche, 257
di Boltzmann, 285-87, 306, 339
di Bose-Einstein, 187, 201, 285, 293, 301, 403, 433-34, 471
di Fermi-Dirac, 93, 239-40, 253, 285, 287, 314, 316
Funzioni di Green, 378, 429
lineari, 378
nonlineari, 429
Funzioni elettromagnetiche, 371, 383, 394-97

GaAs, 40, 128-29, 132-33, 135, 145-48, 150, 310-11, 313, 322, 324, 330-31, 333, 335, 348, 354-57, 360-61, 363, 365, 369, 393, 412, 417, 421-22, 424-25, 433-34, 437-39
assorbimenti eccitonici, 412
bande di energia, 128-29, 132-33, 150, 311, 356
riflettività e polaritoni, 421-22
Gap di energia proibita, 112-13, 116, 128, 309-13, 353-56, 359-62, 366, 368, 371, 406-07, 410-12, 417, 435, 484, 490, 524-25, 533-36
dipendenza dalla temperatura, 313, 536
nei semiconduttori, 309-13, 353-56, 359-62, 366, 368
GaS, 312, 409-10
assorbimento a due fotoni, 409-10
GaSb, 40, 309, 311, 357, 360
struttura a bande, 309, 311
GaSe, 44, 135, 312, 401
assorbimento a due fotoni, 401
bande di energia, 312
Ge, 41, 116, 123, 135, 144, 146-47, 149-50, 171, 179, 183, 206, 217-18, 222-24, 247, 309-13, 322-24, 333-36, 348, 360, 368, 392-93, 399, 400-01, 405, 417, 438-39, 487, 519
assorbimento ottico, 400-01, 405, 438
bande di energia, 116, 146-47, 149-50, 309, 311
calore specifico, 217-18, 223-24, 247
densità congiunta degli stati, 399
modi di vibrazione, 179, 183
Generazione, corrente di, 338-41
Ginzburg-Landau, teoria fenomenologica di, 527-28, 532, 537-38, 547-48
Giunzione *p-n*, 338
Grüneisen, relazione di, 233
Gruppi, 21-33, 418
classe, 22
definizioni, 21-22
sottogruppo, 22
Gruppi cristallini, 18-19, 21-25
bidimensionali, 26-31
monodimensionali, 25-26
tridimensionali, 31-35
Gruppi doppi, 98-99, 309, 311
Gruppi puntuali, 19, 25, 28-32
Gruppi spaziali ed autostati, 94-96, 186, 446
classi dei gruppi, 95
rappresentazioni irriducibili, 95
caratteri delle rappresentazioni, 96
numero delle classi, 95
ortogonalità delle rappresentazioni irriducibili, 96
operatore di proiezione, 96
Gruppo del vettore $\boldsymbol{k}$, 107, 110, 132, 157
Gruppo della grafite, 157
Gruppo delle rotazioni, 97-98
Gruppo di parità, 97

Gruppo d'onde, velocità di, 254, 439
Gruppo O, 32-33, 36
Gruppo O_h, 32-33, 36-38, 41, 47-48, 107-08, 123, 310, 408, 425
operazioni di simmetria, 36
rappresentazioni irriducibili, 108
Gruppo T, 32-33, 36
Gruppo T_d (zincoblenda), 32-33, 36, 40-41, 107-08, 309-10, 323, 418
operazione di simmetria, 107-08 rappresentazioni irriducibili, 109
vedi anche Strutture cristalline; Zincoblenda
Gruppo T_h, 32-33, 36

Hagen-Rubens, riflettività di, 388
Hall,
costante di, 329, 368
effetto (classico), 327-29
effetto quantistico, 329-32; frazionario, 331
Hamilton, equazioni di, 254, 258
Hartree-Fock, equazioni di, 81, 85, 154, 546
termine coulombiano, 81-82, 546
termine di scambio, 81-82, 546
Haüy, legge di, 20
He, 42, 92, 202, 449, 487-88, 519, 524, 547
liquefazione dell', 519
superfluidità di, 524
Heisenberg, 396, 456-57, 461-62, 465, 468-69
hamiltoniana di, 456, 462, 468-69
interazione di, 457, 461, 465, 468
relazione di, 396
HgTe, 151, 310, 312, 360
bande di energia, 151, 310, 312
Hohenberg e Kohn, teorema di, 86
Hole burning, 513, 515
Huang-Rhys, fattore di, 503, 507

Impulso nei cristalli, 254
Impurezze nei semiconduttori, 313-14, 316-27, 329-30, 338, 359, 362-63, 365, 368
Indice di rifrazione complesso, 374
Information storage, 513
InSb, 40, 310-11, 313, 333, 335, 357, 360, 393
struttura a bande, 310-11
Interazione fonone-fonone, 301, 303-06
Interazione spin-orbita, 78, 88, 99, 109, 130, 132-33, 149-50, 153, 160, 309-11, 323, 335, 414, 418
Inversione del tempo, 99-100, 102, 109-10, 134, 256-57, 290
Isotropia delle onde elastiche, condizione di, 170, 172
Isteresi ferromagnetica, 472-77

Josephson, effetto, 532, 536, 542

K, 37, 171, 239, 245-46
calore specifico elettronico, 246
Kamerling Onnes (liquefazione dell'elio e superconduttività), 519-20
KBr, 38, 413, 417, 490, 495-96, 499, 510
assorbimenti eccitonici, 413
assorbimenti ed emissioni del centro *F*, 499, 510
spettroscopia ultraveloce, 511
KCl, 38, 71, 121, 171, 196, 224, 414, 417, 429, 490, 492, 495-96, 505-07, 509, 513, 518
assorbimento del centro *R*, 507, 509
diffrazione X, 71
semilarghezza della banda *F*, 496, 506
transizioni eccitoniche a due fotoni, 429
KI, 38, 153-54, 413, 481, 496
assorbimenti eccitonici, 413
bande di energia, 153-54
Kramer, teorema di, 100, 102
Kramers-Kronig, relazioni di dispersione, 378-83, 388, 394-96, 399, 431

Lamine di acciai magnetici, 476
Landau, livelli di, 264-66, 271, 273, 276-78, 283, 329-33, 401
Landé, fattore di, 447, 453
Langevin, funzione di, 451-53
Larghezza della banda di assorbimento, 505-06
Larmor, frequenza di, 448
Laser, 199, 202-03, 353-57, 396, 407, 410, 429-30, 432, 435-37, 439, 510, 513-17
a cascata, 435-36
a centri di colore, 516-17
a eterogiunzione in GaAs, 355-57
a semiconduttore, 353-55, 396, 435, 439
corrente di soglia, 354
Laue, 51-56, 63-64, 66
condizione di, 56, 63-64, 66
diffrazione di, nei reticoli, 51-55
equazioni di, 55
legge di, 51-55
metodo di, 64
LEED (diffrazione di elettroni di bassa energia), 485-86
Legame, 60, 70-71, 73, 76, 93, 111, 118, 125, 135-36, 140, 144-45, 151-53, 155-56, 159, 195, 228, 295, 324, 330, 377, 385, 396, 414, 429, 462-63, 485, 526
covalente, 60, 71, 73, 122-23, 145, 151-52, 462-63, 485
energia di, 411-12, 414, 417, 421, 426, 433-34, 488, 529, 531-32
idrogeno, 73, 228
ionico, 73, 155
metallico, 73
Levitazione diamagnetica nei superconduttori, 542
Li, 37, 115, 135-37, 139, 171, 239, 242, 246, 449, 451, 494
bande di energia, 115, 136-37
Libero cammino medio, 260, 291-92, 300-02, 337
termico, 300-02
LiF, 171, 223, 417, 490, 496, 506-07, 509, 513
assorbimento centri *R*, 507, 509
Linde, regola di, 293
Linee di simmetria, 109-11, 140
compatibilità, 111

Liouville, teorema di, 258, 286
Livelli delle impurezze, 318, 324, 327
Livelli di elettroni e buche, 365
Livelli di Landau, 264-66, 271, 273, 276-78, 283, 329-33, 401
densità di stati dei, 266
nei punti critici, 271
occupazione frazionaria dei, 331
quantizzazione dei, 273, 329, 401
stati degeneri dei, 265
Livelli elettronici, 93-95, 97, 99, 101, 107, 109, 111-13, 116, 119-23, 126-33, 239, 332, 371, 483, 490, 495, 516
bande con partecipazione di più atomi, 121-23
bande di energia di GaAs con spin-orbita, 133
bande di energia di GaAs senza spin-orbita, 129
bande *s* e bande *p* di cristalli semplici, 119-21, 132-33
cristalli ionici, 123-25
effetti relativistici, 129-33
elettroni fortemente legati, 116-25
elettroni quasi liberi, 125-28
interazione spin-orbita, 130, 132-33
legame stretto, metodo del, 93, 116-25, 144, 147, 149, 153, 156, 183, 248, 420-21
onde piane ortogonalizzate, 125-26
pseudoautofunzione, 126
pseudopotenziale, metodo dello, 93, 126-29, 134
reticoli unidimensionali, 113-14
reticolo vuoto, 115, 128
separazioni spin-orbita, 129-33
Livello di Fermi nei semiconduttori, 312, 315-16, 326-27, 337-38, 353
intrinseci, 316
con impurezze, 317
estrinseci, 326-27
vedi anche Fermi, livello di
Livello di Fermi, dipendenza dalla temperatura del, 240-42, 327; *vedi anche* Fermi, livello di
London, modello a due fluidi, 526-28
Lorentz, 255, 328, 351, 371, 386, 431, 511
campo di, 511
equazione di, 255, 351
forza di, 328
Lorentziana, forme di riga, 385, 397
Lyddane-Sachs-Teller, relazione di, 182, 195, 382

Magneti superconduttori, 519, 526, 542-43
Magnetizzazione di saturazione, 466
Magnoni, 468-72, 545
curva di dispersione, 471-72
definizione, 469
eccitazione del magnone nella fase antiferromagnetica, 472
misura con diffusione anelastica dei neutroni, 471-72
misura con effetto Raman, 472
vedi anche Onde di spin
Massa di ciclotrone, 270, 283
Massa effettiva degli elettroni, 236, 244, 250, 253-56, 270, 307-08, 316, 322, 332-33
tensore di, 255-56
Masse effettive (di buche ed elettroni), 236, 244, 250, 253, 319, 332-36, 440, 470, 529, 541
misura, 332-36
valori, 333
Masse efficaci, 239, 272, 281-83, 288, 291-92, 315-16, 318, 321-22, 324, 332, 335-36, 414-18
delle buche, 316, 332, 335
nei metalli alcalini, 332
nei semiconduttori, 315-16, 318, 321-22, 324, 332, 335-36
Maxwell, 193, 279, 372-73, 382, 421, 511, 528
assorbimento, 373
coefficiente di assorbimento, 375
conducibilità elettrica, 372
dispersione, 373
equazioni di, 193, 279, 372-73, 382, 421, 528
funzione dielettrica complessa, 373
indice di rifrazione complesso, 374
onda evanescente, 375
onde piane, 374
polarizzabilità complessa, 373
polarizzabilità, 372
riflettività, 376
M.B.E. (Molecular Beam Epitaxy), 358-59, 433
Meissner, effetto, 525, 528
Memoria, 346, 477, 513-14
a semiconduttore, 346, 477
magnetica, 477
Metalli, proprietà ottiche dei, 387-91
Ag (costante dielettrica), 391
Al (riflettività), 387, 391
Metalli semplici, 135-39, 236-39, 242, 250
energia di Fermi, 237
energia media, 237-38
lavoro di estrazione, 238-39
Metalli semplici, bande di energia dei, 135-39
litio, 115, 136-37
sodio, 115, 138
Metalli superconduttori, temperature di transizione, 298, 521
Microcavità, 362-63, 437-38
modo della, 437-38
Miller, indici di, 20, 46
$MnCO_3$, calori specifici, 251
MnO, 38, 466-67
diffrazione di neutroni, 467
Modi normali, 183-88
per la catena lineare, 184-85
quantizzazione dei, 185-88
(riduzione del)l'Hamiltoniana, 183-84
Modi reticolari, 180, 226
AgBr, 182
nickel e rame, 180
zinco, 181
Mollwo, legge di, 496
Momenti magnetici elementari, 444-48
Momento magnetico dell'atomo Ce^{3+}, 447
Montecarlo, metodi di calcolo di, 91-92

Na, 37, 42, 115, 135, 138-39, 171, 223, 234-35, 239, 242, 246, 438, 449, 451, 481
bande di energia, 115, 138
NaCl, 38, 71-72, 74, 116, 121, 124-25, 131-32, 135, 152, 154, 156, 160, 171, 188, 195-96, 203, 223, 312, 450, 489-91, 495-96, 518
bande di energia, 124-25, 312
densità di elettroni in, 72
diffrazione da cristalli di, 71-72
diffrazione da polveri di, 72
riflettività, 377
NaF, 38, 487, 496
fononi di superficie, 487
Nanostrutture, 357-68, 433-38
eccitoni, 410-14
fili quantici (Q.WR.), 366-67, 433, 435
fluorescenza, 433; stimolata, 434
forza d'oscillatore, 433-34
livelli energetici in, 365
luminescenza, 435
microcavità, 362-63, 437-38
pozzi quantici (Q.W.), 356, 363-67, 424-25, 433-37
proprietà ottiche, 433-38
punti quantici (Q.D.) 366-68, 433, 435, 440
sottobande, 363-66
superreticoli, 360-62
Néel, temperatura di, 466-68, 523
Ni, 37, 42, 141-42, 180, 183, 246, 250-52, 459-61, 465-66, 481
bande di energia, 141-42, 460
calore specifico, 246; alla transizione di fase, 250-51
magnetizzazione in funzione della temperatura, 459
Nonlineari, 372, 407, 429-33
proprietà ottiche, 372, 429-33
oscillatore anarmonico, 430
Numero dei portatori, 314-17, 325-29
Numero dei portatori estrinseci, 326
Numero dei portatori intrinseci, 314, 316, 325, 327, 341, 348
Nuovi materiali, 93, 357-59

Onda elettromagnetica, 174, 185, 192, 194, 197-204, 279-80, 301, 352, 368, 371-72, 383, 524
modo longitudinale, 193
trasversale, 192
Onda evanescente, 195, 375, 484
Onde di spin, 468-72
curva di dispersione, 471-72
vedi anche Magnoni
Onde elastiche, 166-72, 174, 188, 190, 219, 470
condizione di isotropia, 170, 172
isotopia elastica, 169, 188
longitudinali, 168-70, 172, 174-76, 181
modi acustici, 168
nei cristalli reali, 179
nei cristalli unidimensionali, 174-78
nel cristallo cubico, 168
trasversali, 168-72, 181
Onde piane, 113, 127, 134, 148, 173, 183, 185, 374, 416, 478-79
Onde reticolari, 172-83, 470
con interazione fra secondi vicini, 179, 188
modello unidimensionale biatomico, 176-78
modello unidimensionale monoatomico, 174-76
modi vibrazionali di Cu e Ni, 180
modi vibrazionali di Si e Ge, 179
modi vibrazionali in Zn, 181
modi acustici, 177-78, 180, 183
modi ottici, 177-78, 181-83,
Operatore ***p***, 396
Operazioni di simmetria, 18-29, 31, 33, 36-37, 39, 41, 44, 47, 94-97, 100, 106-08, 112, 123, 157, 165, 172, 197, 256
della zincoblenda (gruppo T_d), 107-08
di seconda specie, 19, 24
di traslazione, 18
rotazioni a vite e specchiamenti a scivolo, 24-25, 31
rotazioni con traslazione frazionaria, 19, 22, 24, 29, 33
rotazioni e rotoinversioni, 19, 22-24, 26-27, 30, 33, (97-98, 133)
traslazioni, 18-19, 22, 25, 100-01
Ordine antiferromagnetico, 466-67
Ordine magnetico, 465-68
con diffrazione neutronica, 467
Oscillatore anarmonico, 430, 433, 440
Ossidi superconduttori, (alta T_C), 522
Ottica nonlineare, relazioni di dispersione, 431
Ottiche, proprietà,
nei metalli, 387-91
tempo di vita di elettroni e buche, 438

Pacchetto d'onde, 253, 257-58, 510
Paramagnetismo, 442, 451-56, 458, 481
degli elettroni liberi, 454-56
di Van Vleck, 456
dipendenza dalla temperatura, 451, 481
legge di Curie, 452, 454, 457-58
teoria classica, 451-52
teoria quantistica, 452-54
Parità, gruppo di, 97
Pauli, 78, 80, 93-94, 100, 103, 130, 235, 244, 329, 447, 455, 461, 470, 481
equazione di, 100, 103, 130
matrici di, 78, 100, 470
principio di esclusione di, 80, 93-94, 235, 244, 329, 447, 461
Pb, 217, 521, 525-26, 536
calore specifico, 217
Peierls, 159, 305, 329
pelle, effetto, 280
transizione di, 159
Peltier, effetto, 297-99
Permeabilità magnetica, 442-43, 456, 475
Piani reticolari, 19-21, 56-57, 156, 360, 490

Picchi nell'assorbimento ottico, 382, 385, 425-26
Plasma, frequenza di, 193, 387-89, 391
Polaritoni, 188, 194, 371, 383, 419-22, 424-29, 435, 440, 545
da fononi ottici, 419
eccitonici, 420
Polarizzabilità magnetica, *vedi* Polarizzazione magnetica
Polarizzabilità ottica, 372-73, 380, 430
complessa, 373, 430
lineare, 380
nonlineare, 430
Polarizzazione, 173, 182, 192, 194, 197, 213-14, 318-19, 341-42, 344-45, 354, 372-73, 376, 382-83, 396, 402, 408-09, 418, 421-22, 429-30, 439, 513-14, 539, 541
Polarizzazione magnetica, 372, 442
Poliacetilene, 112-13, 135, 158-60, 228, 358
Polveri, il metodo delle, 64-65, 68, 473
Potenziale di impurezze, 318-24
Potenziale medio cristallino, 82-88, 238
Potenziale termoelettrico, 298
Potere termoelettrico, 298-99
Punti critici, 109-11, 126, 226-31, 254, 259, 271, 332, 399, 401, 438
densità di stati, 267
di Van Hove, 226-31
elettronici, 399
energie delle bande ai, 311-12
livelli in campo magnetico, 271
livelli di Landau nei, 273
vibrazionali, 226

Q.D. - Quantum Dot (punti quantici), 366-68, 433, 435, 440
Quantizzazione del flusso magnetico, 526, 538
Q.W. - Quantum Well (pozzi quantici), 356, 363-67, 424-25, 433-37
fluorescenza eccitonica, 363, 433-34
Q.WR. - Quantum Wires (fili quantici), 366-68, 433, 435

Raman, diffusione, 197-204, 323
diffusione anelastica, 197-204
nel diamante (con eccitazione elettronica), 203
nel quarzo, 202-03
tensore, 197, 203
Raman, effetto stimolato, 430-31
Rappresentazioni irriducibili, 157, 183, 417-18
Rayleigh, 197-98, 201, 301, 307
diffusione risonante di, 197-98, 201
formula di, 301, 307
RbBr(Ag^-), 409, 496
assorbimento a uno e due fotoni, 409
Regola d'oro di Fermi, 395, 402
Regole di selezione, 358, 371, 397, 401, 406-08, 417-19, 425, 500
per le transizioni ottiche, 397
per gli eccitoni, 417-19
Regole di somma, 371, 380-81, 386-87, 392-94, 431, 433, 440
lineari, 392
nonlineari, 431
Resistività elettrica, 288, 308, 402, 520
Reststrahl, 196
Reticolo cubico O_h, 107-08
operazioni di simmetria, 108
rappresentazioni irriducibili, 108
Reticolo reciproco, 44-48, 53, 55-57, 60-61, 63-64, 66-69, 74, 101-06, 125, 140, 173, 184, 188, 199, 204, 206-08, 258-59, 299, 304-05, 335, 368, 397
distanza fra i piani, 46
piani cristallini, 46
zone di Brillouin, 46-47
Ricostruzione superficiale, 485-87
Riflessione, 190, 192, 195-96, 206, 356, 376-77, 380
coefficiente di, totale nell'infrarosso, 195-96
in NaCl, 195-96
Reststrahl, 196
Riflettività, 196, 353-54, 376-77, 380, 382, 386, 387-91, 394, 399, 421-22, 424, 485
Rifrazione, *vedi* Indice di rifrazione complesso
Risonanza di ciclotrone, 278-81, 332-36
in Ge, 333-34, 336
nei metalli, 278-81
nei semiconduttori, 332-36
Rotazioni, gruppo delle, 97

Schermo dielettrico nel silicio, 319-20
Schrödinger, 75-94, 99-100, 102-03, 118, 121, 126-27, 146, 162, 198, 254, 264, 271-72, 320-22, 332, 415, 483
correzioni relativistiche, 77
densità locale, approssimazione della, 82-83
equazione di, dei cristalli, 51, 75-94, 99-100, 102-03, 118, 121, 126-27, 146, 162, 198, 254, 264, 271-72
potenziale coulombiano, 81, 88
potenziale di scambio, 81-82, 85, 86-88
potenziale schermato, 86
Schubnikov-de Haas, effetto, 274
Seconda quantizzazione, 187
di bosoni, 187
di fermioni, 545-47
Seebeck, effetto, 297-98
Semiconduttori, 123, 125, 135, 144-51, 155, 157, 159, 179, 216, 242, 247-48, 262, 278, 293, 299, 306, 308-70, 372, 380-81, 392-93, 399, 401-06, 409, 412, 417, 433, 438, 450, 485, 488, 490, 494, 520-21, 536, 542, 545
conducibilità elettrica dei, 314, 366
densità dei portatori nei, 308, 316, 328-30, 333
gap di energia, 309-13, 353-56, 359-62, 366, 368
impurezze nei, 313-14, 316-27, 329-30, 338, 359, 362-63, 365, 368
livello di Fermi nei, 312, 315-16, 326-27, 337-38, 353
misura della densità dei portatori, 327-29
numero dei portatori estrinseci, 325

numero dei portatori intrinseci, 314, 316, 325, 327, 341, 348
resistività elettrica dei, 308
schermo dielettrico, 319-21
separazione spin-orbita, 311-12, 323, 369
stati legati delle impurezze, 320-25
struttura tipica delle bande di energia, 309
superreticoli e nanostrutture, 357-68
microcavità, 362-63, 437-38
minibande, 361-62
vedi anche Nanostrutture; Superreticoli
Separazione spin-orbita nei semiconduttori, 311-12, 323, 369
Sequenza dei livelli elettronici, 93, 113, 123, 148
Si, 41, 70-71, 89, 91-92, 116, 123, 135, 144, 146, 171, 179, 183, 188, 201, 209, 223, 247-48, 283, 309-13, 316-17, 319-20, 322-25, 335, 338, 345-46, 348, 357-58, 360, 368-69, 392-93, 401, 417, 438-39, 475, 477, 485-87, 545
bande di energia, 144, 309
calore specifico, 217, 247
diffrazione X, 71
fattori di struttura, 70
funzione dielettrica del, 319-20
modi di vibrazione, 183
riflettività superficiale, 485, 487
scattering Brillouin, 201
superficie al microscopio tunnel, 486 488
Si(B), assorbimento IR, 325
Si(B), calore specifico, 248
Si(P), calore specifico, 248
Silicio amorfo idrogenato, 91
Simmetrie spaziali, 18-19, 28, 31, 39, 88, 94-100 113
Simmetrie spaziali ed autostati, 94-100
SiO_2, 203, 211-12
scattering Raman, 203
Slater, 80, 82-83, 85, 414-15, 478-79, 546
determinante di, 80, 414-15, 478-79, 546
potenziale medio di scambio di, 83, 85
Smakula, relazione di, 511
Sn grigio, 41, 146, 150-51, 311-12
bande di energia, 146, 150-51, 311
Somma, regole di, 371, 380-81, 386-87, 392-94, 431, 433, 440, 511-13
Sottogruppi, 22, 33, 36
SQUID, 542, 544-45
Stark dinamico, effetto, 430-32
Stati vibronici, 498, 509
Statistica dei portatori, 314-17
Stato fondamentale, 80, 420, 395, 414, 422, 447, 450, 468, 478-79
del superconduttore, 530, 532
energia dello, 88-92, 394, 415, 530, 532
Stern e Gerlach, esperienza di, 445-46
Strutture cristalline, 15-48
cloruro di cesio, 38-39
cubica a corpo centrato, 36-37, 48, 69, 104, 115, 136, 139-41, 159
cubica a facce centrate, 37, 40, 48, 69, 71, 73, 116, 132, 139-41, 145-46, 160, 180, 236
cubica semplice, 35, 104
diamante, 41, 88-89, 116, 145-47, 149, 154, 171, 203, 206, 217, 302-03, 309-10, 312
esagonale compatta, 42, 181, 282
fluorite, 40-41, 47, 73
GaSe, 44, 135, 312, 401
grafite, 31, 43-44, 88, 103, 107, 109, 135, 156-58, 160, 228, 312, 376-77, 400-01
salgemma, 37-38
wurzite, 43-44, 89, 312
zincoblenda, 39-41, 43, 55, 58, 133-34, 145, 151, 160, 309-10, 323, 418
Suono, 190-91
propagazione del, 190-91
velocità del, 174, 188, 190, 212, 230, 300
Superconduttività, 519-49
ad alta T_C, 522, 539-42, 544-45, 547
applicazioni, 542-45
bipolarone, 540-41
BISCO, 543
calore specifico, 524-25, 536-37
campo magnetico critico, 521-22, 525-27, 532, 537-38, 543
conseguenze termodinamiche della teoria B.C.S., 533-39
diamagnetismo, 525-27
diodo Josephson, 545
effetto isotopico, 527, 534
effetto Josephson, 532, 536, 542
effetto tunnel, 534-35, 545
energia di eccitazione nei superconduttori, 533
flusso magnetico, 525-26, 544
polarone, 539-41
proprietà magnetiche (Meissner), 525-27
quantizzazione del flusso magnetico, 526, 538
SQUID, 542, 544-45
stati eccitati, 532-34, 548
stato B.C.S., 532
stato fondamentale del superconduttore, 530, 532
teoria B.C.S., 519, 529-33, 539-40
teoria di Ginzburg-Landau, 527-28, 532, 537-38, 547-48
YBCO, 519, 521, 523, 541-42
Superfici, 483-88
modello di Tamm, 483
Pandey, modello di, 487
stati di superficie, 483-84
Superficie,
fononi di, 487
ricostruzione della, 485-87
stati di, 483-84
Superficie di Fermi, 139-41, 143, 235-42, 244, 246, 250, 273-83, 288, 291-92, 307, 312, 439, 455, 479, 529, 531-32, 534, 539, 548
effetto della temperatura sulla, 239
Superficie di Fermi nei metalli, 235-42, 244, 246, 250, 273-83
del rame, 141, 281
effetto de Haas-van Alphen, 273-78
metalli semplici, 139, 237-39

nello zinco, 281-82
risonanza di ciclotrone, 278-81
Superfluidità, 524, 527
Superreticoli, 260, 360-62
Suscettività, 273-75, 394, 430-32
nonlineare, 430, 432
Suscettività diamagnetica, 449-51, 481
Suscettività magnetica, 273-75, 442-44, 448, 450, 452, 454-56, 477-78, 481
misura della, 443-44

Tamm, livelli di, 483
Tavole dei caratteri dei gruppi, *vedi* rappresentazioni irriducibili
Temperatura critica T_C, 250, 310, 443, 457-60, 464, 466, 519-21, 523-26, 527, 534-37, 539-42, 544-45, 547
del ferromagnetismo, 443, 457-60, 464, 466
nei superconduttori, 519-21, 523-26, 527, 534-37, 539-42, 544-45, 547
per transizioni di fase, 250
Temperatura di Debye, 221-223, 250
Tempo di rilassamento, 278, 286-87, 291-93, 296, 307, 406, 422, 438-39
processi microscopici del, 293
Termine di scambio, 81-82, 84, 86-87, 145, 151, 415, 420, 462, 546
Thomas-Fermi, modello, 83, 86-87
Thomas-Reiche-Kuhn, regola di somma di, 387, 394, 440
Tl, centro F_A (Tl), 494, 518
Transistor, 341-46
a effetto campo, 329-30, 344-46
a giunzione, 341-44
fattore di amplificazione del, 343
FET, 344-45
MOSFET, 330, 345-46
Transizioni, 112, 353, 397-410, 425-29
a due fotoni, 407-10; nel CdS, 408; nel GaS, 409-10; nello ione Ag^- in RbBr, 409
a più fotoni, 425-29
dirette nel Ge, 400-01; tra bande, 397-401
eccitoniche, regole di selezione, 417
indirette, 353, 401-07; metalli, 406-07; nei semiconduttori e isolanti, 401-06
nel GaSe, 401
nella grafite, 400-01
Trasporto elettrico, *vedi* conducibilità elettrica
Trasporto termico, *vedi* conducibilità termica
Tunnel, effetto, 258-59, 261-62, 435, 486, 534-35, 545
e rottura del dielettrico, 262
in campo elettrico, 261-62
nei superconduttori, 534-35, 545

Umklapp, processi, 305-06

V, 37, 141-42, 521
bande di energia, 141-42
Van Hove, punti critici di, 226-31, 368
Velocità, 163, 167-71, 174, 176, 254, 188, 190-01, 205, 212, 219, 223, 253-56, 258-60, 263, 269, 272, 280, 286, 288-93, 296, 299-300, 307, 328-29, 331, 359, 374, 383, 439, 445, 542
del suono, 174, 188, 190, 212, 230, 300
di gruppo, 176, 226, 254, 422
in funzione del tempo, 259-60
Vibrazioni reticolari, 162-89, 190, 192, 201, 219, 335, 519, 527
e assorbimento infrarosso, 192-96
e propagazione del suono, 190-92
e scattering Raman e Brillouin, 197-204
modi acustici, 168, 177-78, 180, 183, 188, 198
modi normali di una catena lineare, 184-85
modi ottici trasversali e longitudinali, 177-78, 182-83
modi ottici, 174, 177-78, 181-83, 188
modi vibrazionali in AgBr, 182-83; in Cu, 180, 183; in Ge, 179, 183; in Ni, 180, 183; in Si, 179, 183; in Zn, 181, 183
quantizzazione dei modi normali, 185-88

Weiss, campo di, 457-58
Wiedemann Franz, legge di, 296

YBCO, 519, 521, 523, 541-42
diagramma di fase, 521, 523

Zero fononi, 498, 507, 509, 515
strutture a, 509
Zincoblenda (T_d), 39-41, 43, 132, 309-10, 323, 418
linee di simmetria, 110-11
operazioni di simmetria, 107-08
punti critici, 110-11
rappresentazioni irriducibili, 109, 111
relazioni di compatibilità tra stati, 111
reticolo della, 107, 146, 149
simmetrie cristalline, 39, 132, 146, 148-49
vedi anche Gruppo T_d; Strutture cristalline
Zn, 42, 66-69, 181, 183, 242, 246, 274-75, 322
bande di energia, 282
diffrazione X, 66-69
effetto de Haas-van Alphen, 274-75
modi di vibrazione, 181
modi normali di vibrazione, 181
superficie di Fermi, 281-82
ZnS, 40, 55, 148, 203, 312, 324, 335, 417
diffrazione di raggi X (Laue), 55
Zona ridotta, 102-03, 147, 149, 157, 175, 177, 184, 273, 292, 304, 362
casi tridimensionali, 104-05
caso bidimensionale (grafite), 103-04
caso unidimensionale, 103
esagonale compatta, 143
reticolo cubico a corpo centrato, 104
reticolo cubico a facce centrate, 105
reticolo cubico semplice, 104

BIBLIOTECA Universita' degli Studi DI ATENEO
012 1181
Milano - Bicocca