

Materiali e Dispositivi per l'elettronica

Fisica dei dispositivi a semiconduttore

- Dall'atomo isolato alla teoria a bande

Livelli energetici in un atomo isolato

Bande di energia in un solido

Reticoli cristallini e legami chimici

Teorema di Bloch

Modello di Kronig - Penney

- Portatori e loro proprietà

Modello ad elettroni liberi

Elettroni e lacune

Mobilità e massa efficace

Semiconduttori omogenei

Portatori maggioritari e minoritari

- Dispositivi a semiconduttore

Giunzione p-n, diodo Schottky, fotodiodo..

Transistor BJT o giunzione n-p-n (p-n-p)

Field Effect Transistor (FET) e analoghi (JFET, MESFET, FEFET...)

Materiali e Dispositivi per l'elettronica

Oltre lo stato dell'arte

Spintronica

- Introduzione sulla spintronica
- Trasporto di spin in metalli ferromagnetici e materiali non magnetici (fuori equilibrio)
- Interazione spin-orbita nell'Hamiltoniana di un cristallo
- Meccanismi microscopici di depolarizzazione dello spin fuori equilibrio
- Metodi di generazione dello spin fuori equilibrio
- Metodi di misura della depolarizzazione dello spin fuori equilibrio
- Iniezione e detezione di spin mediante trasporto elettrico, interfacce F/N, valvole di spin
- Materiali per spintronica
- Dispositivi per spintronica basati su vari meccanismi fisici

Materiali innovativi per l'elettronica: Grafene e materiali 2D

- Cenni storici
- Struttura reticolare, Spettri elettronico e fononico
- Metodi di preparazione e caratterizzazione
- Proprietà di trasporto in regime semiclassico e quantistico
- Proprietà meccaniche e proprietà ottiche
- Applicazioni: transistor, optoelettronica, sensoristica, dispositivi per l'energia, membrane, spintronica
- Altri materiali 2D

Testi consigliati:

Streetman-Banerjee

"Solid state electronic devices"

Struttura a bande e semiconduttori omogenei:

Kittel

"Introduction to solid state physics"

Brennan

" The physics of semiconductors"

Dispositivi:

Sze

" Physics of semiconductor devices "

Pulfrey and Tarr

"Introduction to microelectronic devices"

Spintronica:

S.Bandyopadhyay, M.Cahay

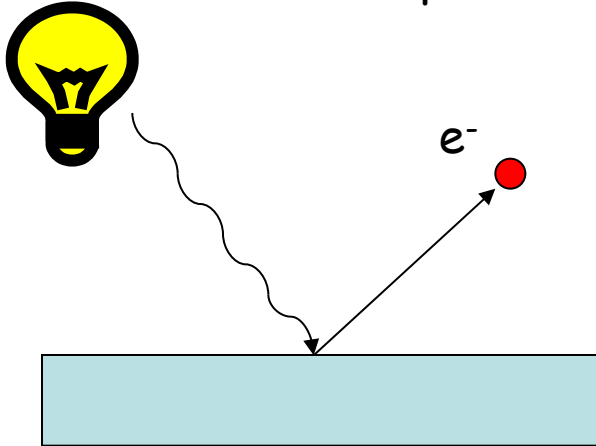
Introduction to spintronics, CRC Press, Taylor and Francis group, ed. 2008

Spintronics Handbook: Spin Transport and Magnetism,
Edited by Evgeny Y. Tsymbal, Igor Žutić

Orbite elettroniche in un atomo isolato

Nel 1887 Hertz scoprì l'effetto fotoelettrico

Fisica Moderna pag 28 e seguenti

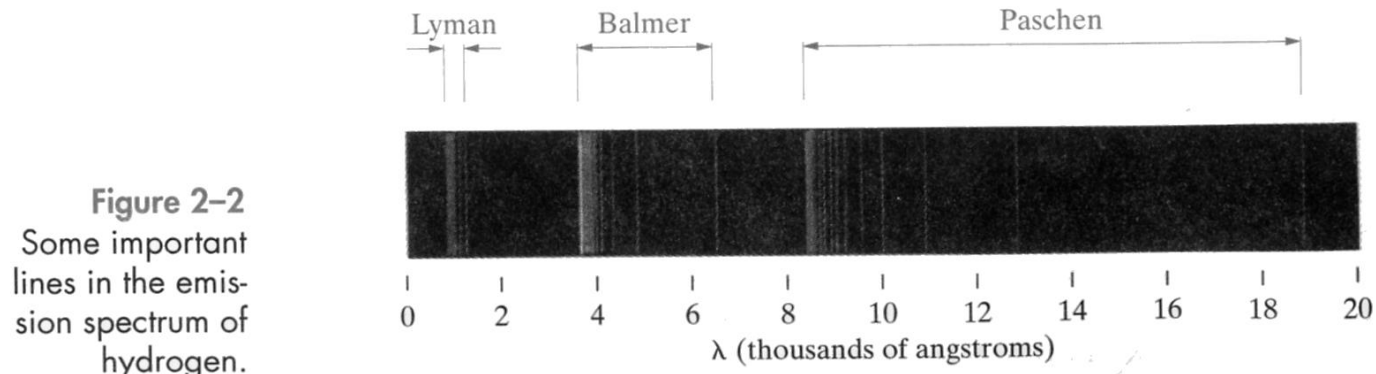


Energia degli elettroni emessi
proporzionale alla frequenza
della luce incidente e non alla
sua intensità...

Contrasta con la teoria classica

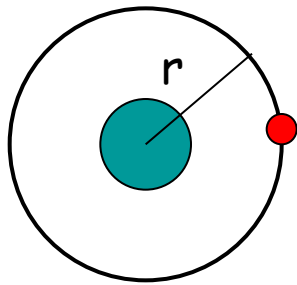
Einstein e Planck introducono il concetto di *quanti di energia*

Spettri di emissione discreti di atomi monoatomici



Bohr formula ipotesi sulla struttura dell'atomo di idrogeno

- orbite elettroniche circolari e stabili (modello planetario) (1)
- l'atomo riceve o cede quantità di energia ben determinate assorbendo o emettendo quanti di energia (2)
- il momento angolare orbitale dell'elettrone è quantizzato (3)



$$\left. \begin{array}{l} \bullet \text{ da (1) } -q^2/4\pi\epsilon r^2 + mv^2/r = 0 \\ \bullet \text{ da (3) } p_\theta = mvr = n\hbar \end{array} \right\} r_n = \frac{4\pi\epsilon \hbar^2}{mq^2} n^2$$

$$\text{Energia dell'elettrone} = E_n = -\frac{mq^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$E_{n_2} - E_{n_1} = -\frac{mq^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Spiega bene atomo idrogeno e alcuni metalli alcalini... Fallisce però su atomi più complessi e non spiega alcuni fenomeni di splitting delle righe di emissione anche nei metalli più semplici

Equazione di Schrodinger

$$H\psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi$$

Es eq. particella libera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi$$

$$\text{In 1D} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E\psi(x)$$

$$\psi = e^{ikx} + e^{-ikx}$$

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Es eq. elettrone in una scatola con pareti infinitamente alte

(Come sopra ma con ψ forzata a zero ai bordi della scatola di lato L)

$$\psi = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad \Rightarrow \quad B = 0, \quad k = \frac{n\pi}{L} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$$

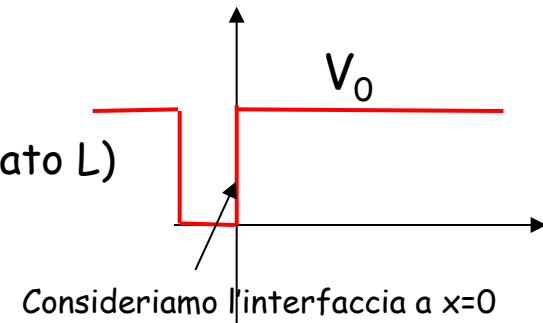
($A = \sqrt{\frac{2}{L}}$ per normalizzazione)

In realtà sappiamo che esistono 4 numeri quantici associati al moto elettronico all'interno di un atomo: n, l, m, s

n	numero quantico principale associato all'energia dell'elettrone
l	numero quantico associato al momento angolare orbitale
m	numero quantico associato alla direzione del momento angolare orbitale
s	numero quantico associato allo spin dell'elettrone

Es eq. elettrone in una scatola con pareti finite

(Come sopra ma con ψ non forzata a zero ai bordi della scatola di lato L)



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \implies \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi &= E\psi & x < 0 & \quad (1) \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V_0\psi &= E\psi & x > 0 & \quad (2) \end{aligned}$$

$$(1) \implies \psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$(2) \implies \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \psi \quad (E < V_0) \quad \psi = Ce^{-Kx} + \cancel{De^{Kx}}$$

Imponendo continuità della funzione e della sua derivata:

$$A+B=C$$

$$ikA - ikB = -KC$$

Sostituendo e dividendo per A

$$ik(1-B/A) = -K(1+B/A)$$

Possiamo risolvere trovando il rapporto B/A e quindi il coefficiente di riflessione e trasmissione.

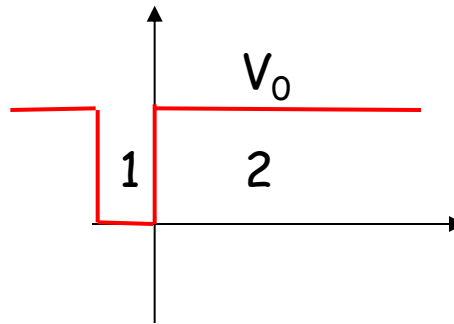
$$\frac{B}{A} = \frac{ik + K}{ik - K} \quad \Rightarrow \quad R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = 1 \quad T = 1 - R = 0$$

Riflessione totale all'interfaccia $x=0$

Nonostante la riflessione totale per $x=0$ la probabilità di trovare un elettrone oltre la barriera $|\Psi(x)|^2 \neq 0$ (effetto tunnel)

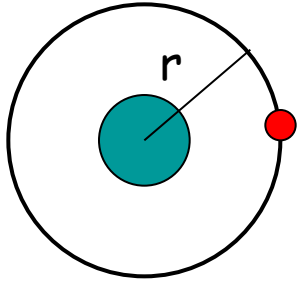
$$\psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\psi_2 = Ce^{-Kx}$$



$$|\psi_2|^2 = C^2 e^{-2Kx}$$

Atomo di idrogeno



L'elettrone risente del potenziale coulombiano di interazione con il protone del nucleo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = \varepsilon\psi$$

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}$$

Simmetria sferica \Rightarrow posso separare le variabili

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r) \Theta_l(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

Es. per Φ l'eq diventa: $-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = m^2$ $\Phi_m(\phi) = Ae^{im\phi}$ m intero

Es. per Θ l'eq diventa: $\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1)\Theta \right] = m^2$

Ecco i numeri quantici n, l, m

In più l'elettrone ha uno spin $s=\pm 1/2$

Relazioni tra i vari numeri quantici:

n solo numeri interi positivi $n=1,2,3,....$

l numeri interi positivi o nulli $< n$ $l=0,1,2,3,.....,(n-1)$

m numeri interi ma $-l < m < l$ $m=-l,....-1,0,1,....,l$

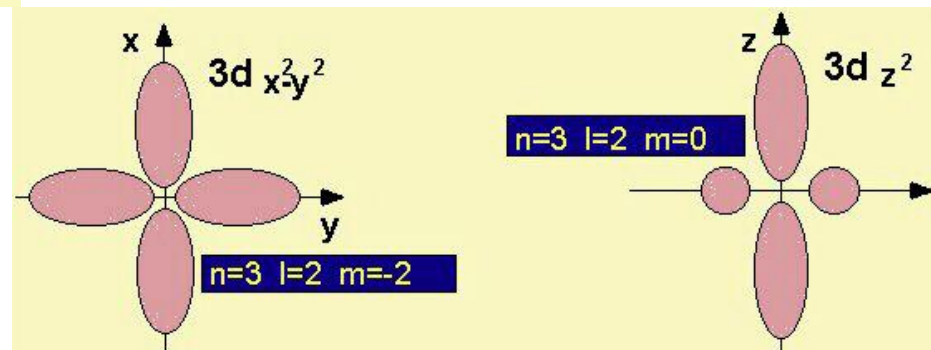
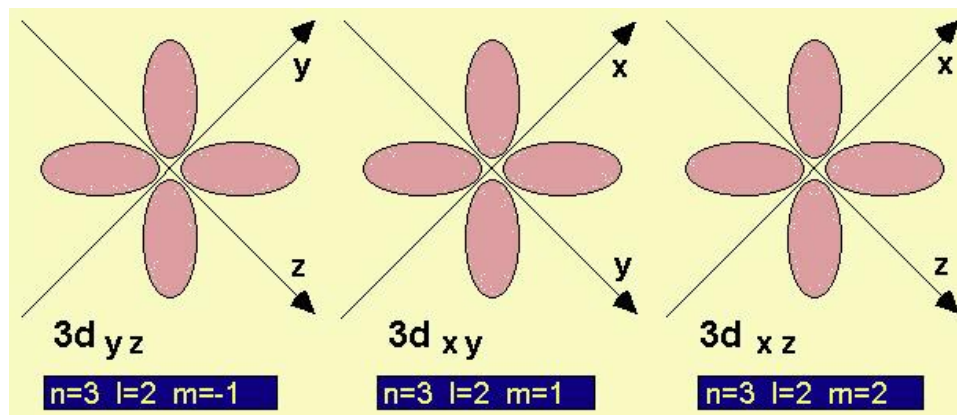
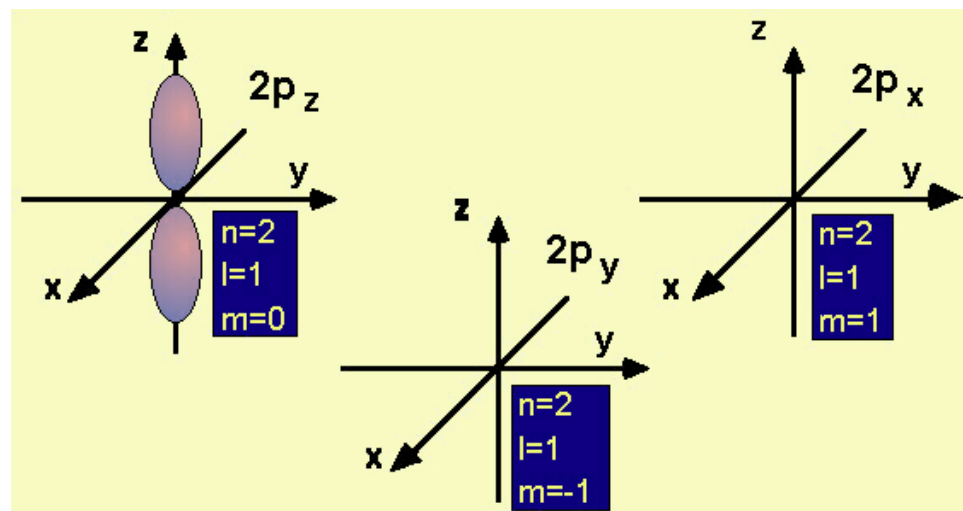
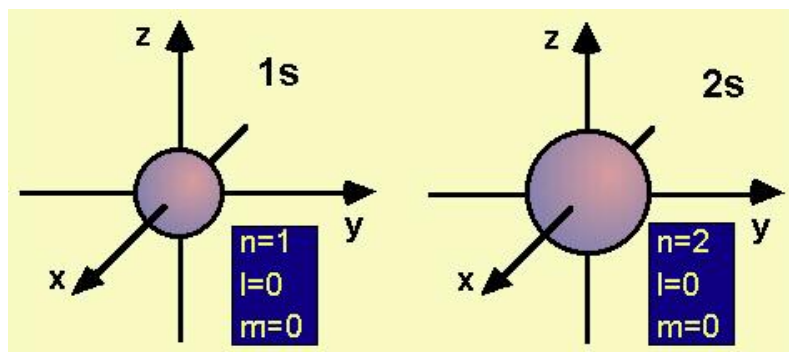
s $s=\pm 1/2$

n è il numero quantico principale e specifica l'energia dell'orbita dell'elettrone nella terminologia di Bohr

l specifica il tipo di orbitale $s,p,d,f,.....$ e la sua forma e estensione nello spazio

Principio di esclusione di Pauli

In un sistema di elettroni interagenti non possono esistere due elettroni che abbiano lo stesso set di numeri quantici n,l,m,s .



n	<i>l</i>	m	s/\hbar	Allowable states in subshell	Allowable states in complete shell
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	2
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	8
	1	-1 0 1	$\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$	6	
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	18
	1	-1 0 1	$\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$	6	
	2	-2 -1 0 1 2	$\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$ $\pm \frac{1}{2}$	10	

Table 2-2 Electronic configurations for atoms in the ground state.

		$n = 1$ $l = 0$	2 0 1	3 0 1 2	4 0 1
Atomic number (Z)	Element	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p
			Number of electrons		Shorthand notation
1	H	1			1s ¹
2	He	2			1s ²
3	Li	helium core, 2 electrons	1		1s ² 2s ¹
4	Be		2		1s ² 2s ²
5	B		2 1		1s ² 2s ² 2p ¹
6	C		2 2		1s ² 2s ² 2p ²
7	N		2 3		1s ² 2s ² 2p ³
8	O		2 4		1s ² 2s ² 2p ⁴
9	F		2 5		1s ² 2s ² 2p ⁵
10	Ne		2 6		1s ² 2s ² 2p ⁶
11	Na	neon core, 10 electrons	1		[Ne] 3s ¹
12	Mg		2		3s ²
13	Al		2 1		3s ² 3p ¹
14	Si		2 2		3s ² 3p ²
15	P		2 3		3s ² 3p ³
16	S		2 4		3s ² 3p ⁴
17	Cl		2 5		3s ² 3p ⁵
18	Ar		2 6		3s ² 3p ⁶
19	K	argon core, 18 electrons		1	[Ar] 4s ¹
20	Ca			2	4s ²
21	Sc		1	2	3d ¹ 4s ²
22	Ti		2	2	3d ² 4s ²
23	V		3	2	3d ³ 4s ²
24	Cr		5	1	3d ⁵ 4s ¹
25	Mn		5	2	3d ⁵ 4s ²
26	Fe		6	2	3d ⁶ 4s ²
27	Co		7	2	3d ⁷ 4s ²
28	Ni		8	2	3d ⁸ 4s ²
29	Cu		10	1	3d ¹⁰ 4s ¹
30	Zn		10	2	3d ¹⁰ 4s ²
31	Ga		10	2 1	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
32	Ge		10	2 2	3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
33	As		10	2 3	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
34	Se		10	2 4	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
35	Br		10	2 5	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
36	Kr		10	2 6	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶

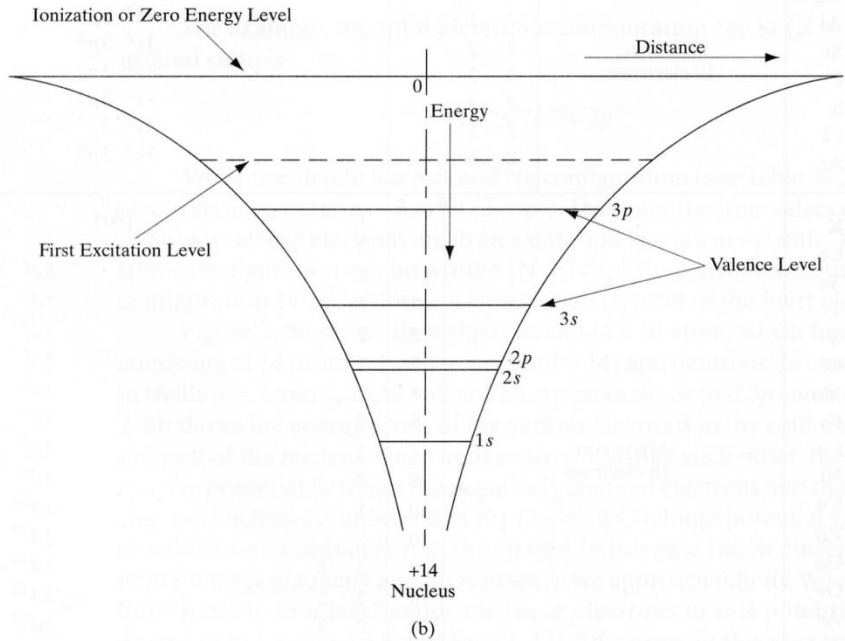
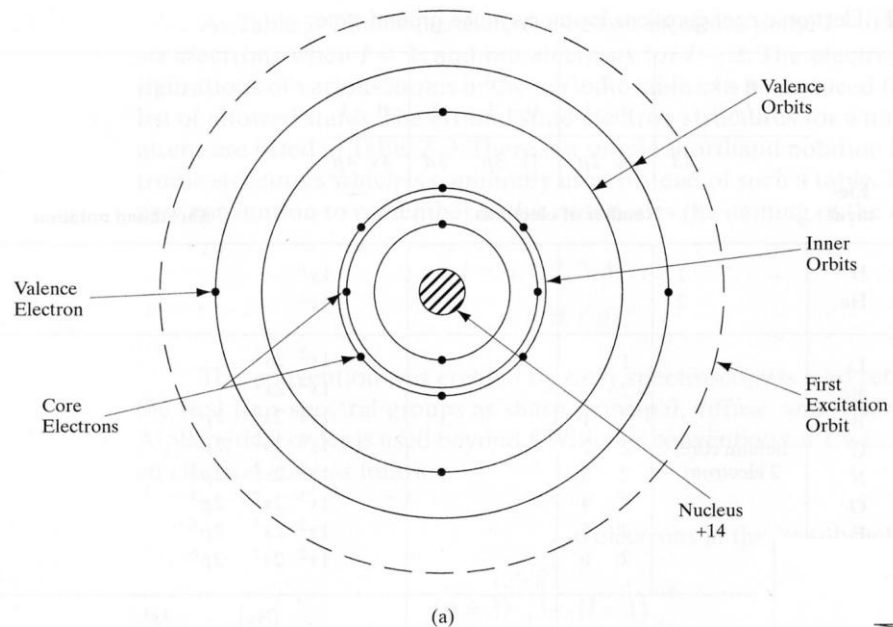


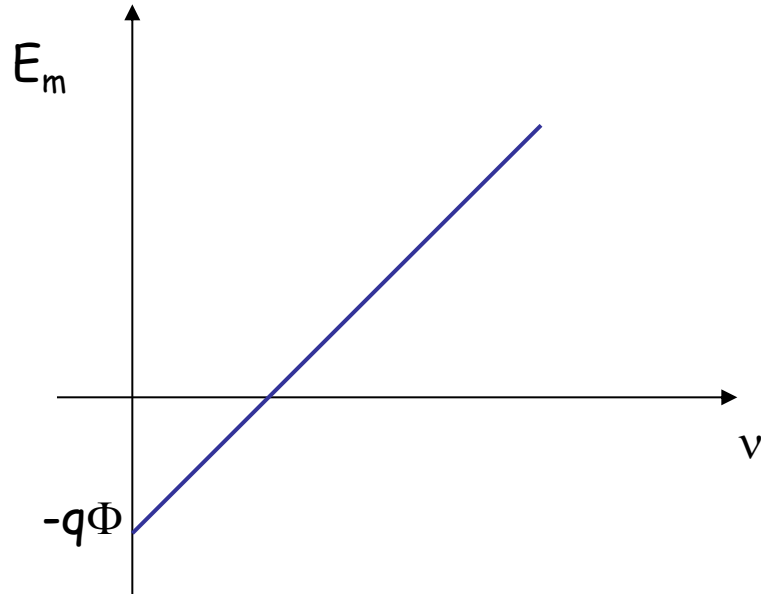
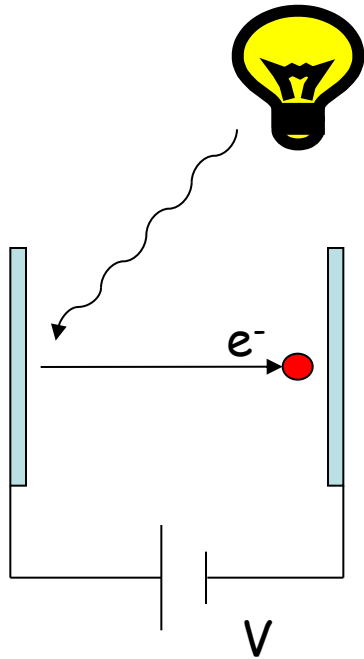
Figure 2-8
Electronic structure and energy levels in a Si atom: (a) The orbital model of a Si atom showing the 10 core electrons ($n = 1$ and 2), and the 4 valence electrons ($n = 3$); (b) energy levels in the coulombic potential of the nucleus are also shown schematically.

1 H																	2 He		
3 Li	4 Be													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg													13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun										

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Torniamo all'effetto fotoelettrico:

Se freno gli elettroni con un potenziale V posso misurare la massima energia degli elettroni emessi al variare della lunghezza d'onda della radiazione incidente

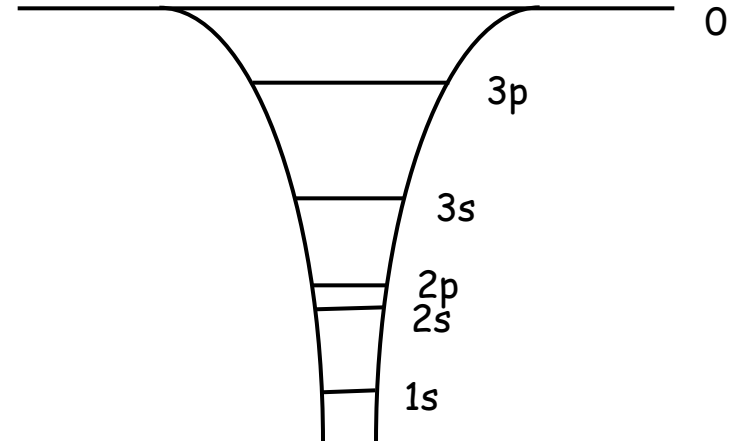
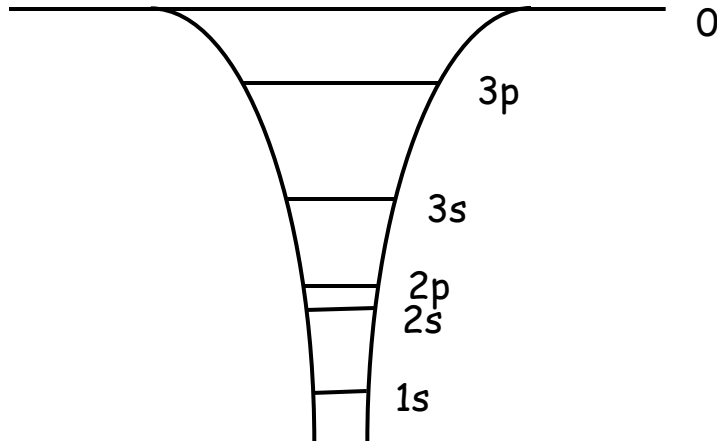
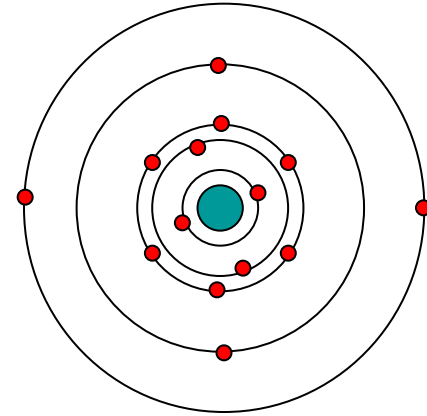
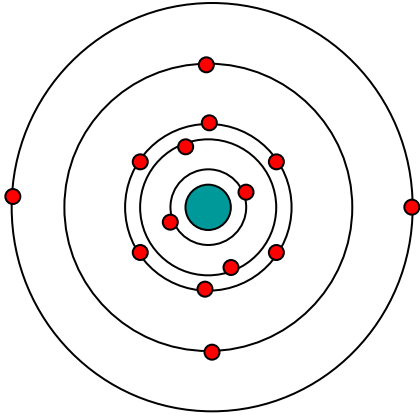


Si trova $E_m = h\nu - q\Phi$
con $h\nu$ = energia del fotone incidente e $q\Phi$ funzione
caratteristica del materiale chiamata *Funzione Lavoro*

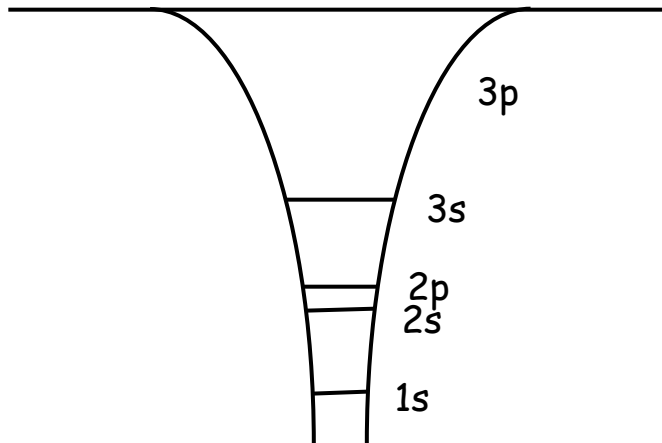
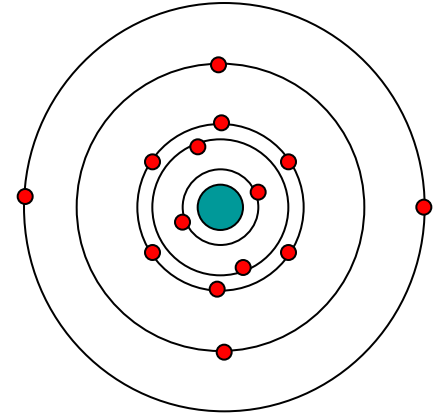
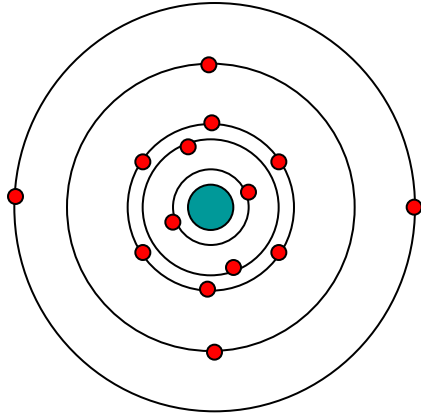
Funzione Lavoro è la minima energia necessaria
perché l'elettrone riesca a fuoriuscire dall'atomo

Avviciniamo gli atomi cosa succede?

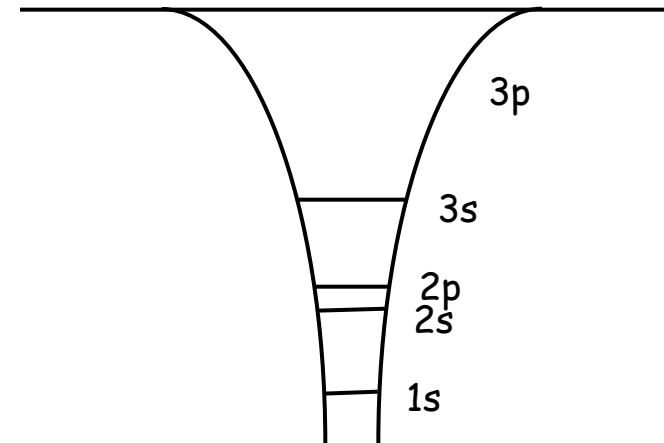
Sino a che la distanza tra gli atomi è tale da non far interagire le shell elettroniche i livelli energetici restano quelli dell'atomo isolato



Non appena gli elettroni dei due atomi iniziano ad interagire entra in gioco il principio di Pauli che determina un lieve splitting dei livelli energetici degli elettroni nelle shell più esterne



0



0

Se immaginiamo di avere N atomi lo splitting dei livelli energetici crea una distribuzione di livelli accessibili agli elettroni continua in energia.

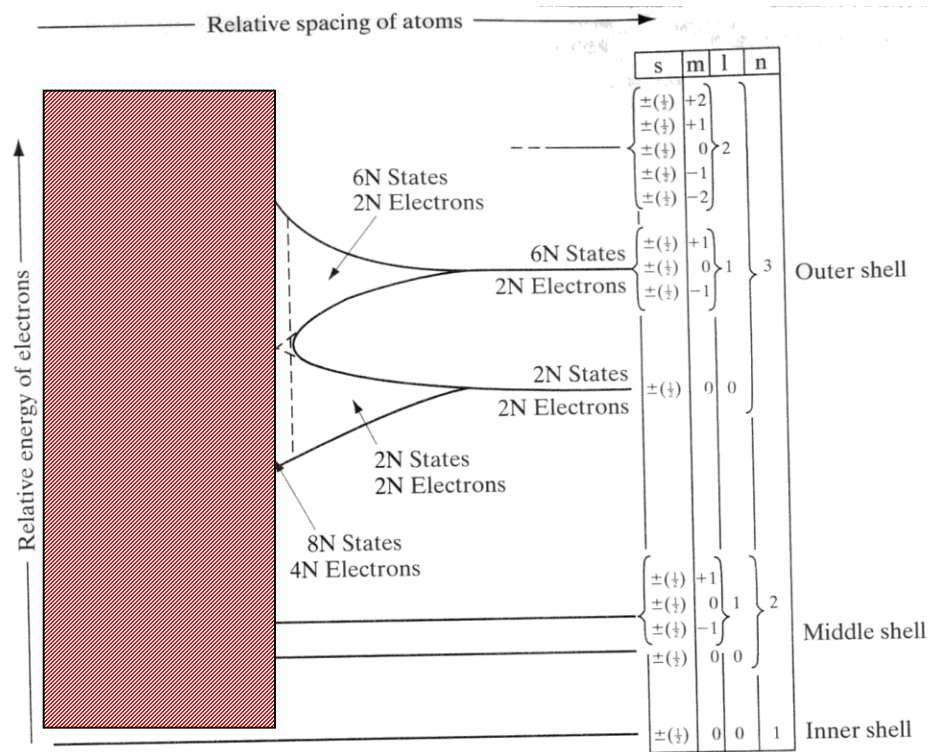


Figure 3-3

Energy levels in Si as a function of inter-atomic spacing. The core levels ($n = 1, 2$) in Si are completely filled with electrons. At the actual atomic spacing of the crystal, the $2N$ electrons in the $3s$ sub-shell and the $2N$ electrons in the $3p$ sub-shell undergo sp^3 hybridization, and all end up in the lower $4N$ states (valence band), while the higher lying $4N$ states (conduction band) are empty, separated by a bandgap.

Orbitali elettronici \longrightarrow Bande di Energia

Esaminiamo alcuni materiali:

Na $Z=11$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

buon conduttore $\rho=10^{-6}$ ohm cm densità di portatori 10^{22} cm^{-3}

Si $Z=14$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Ge $Z=32$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

Semiconduttori, shell più esterna piena a metà. $10^{-2} < \rho < 10^6$ ohm cm

Nel Si a T ambiente ci sono circa 10^{10} portatori/cm³

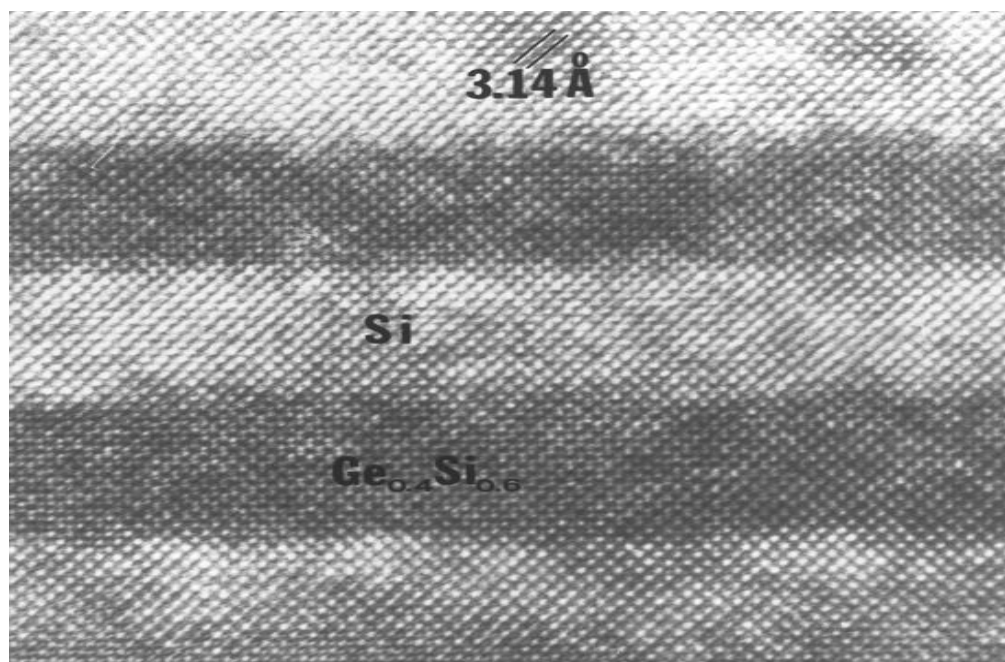
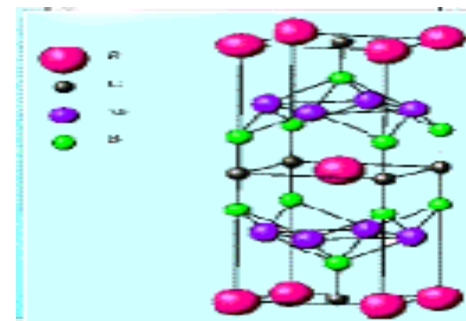
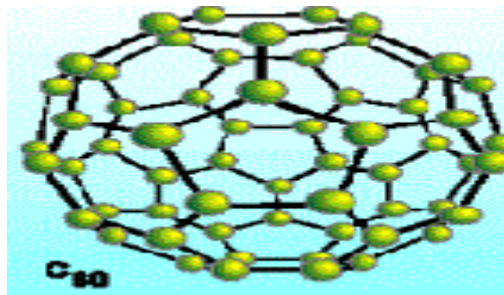
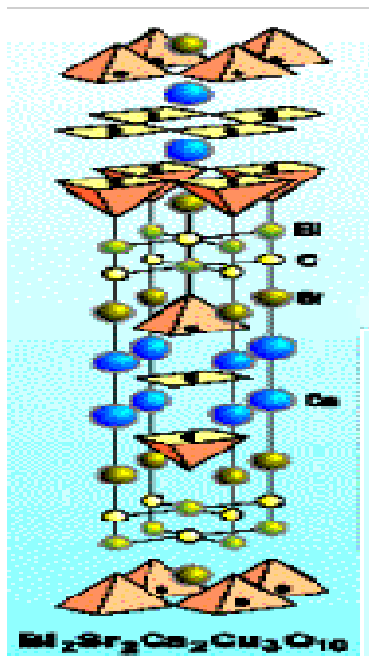
C $Z=6$ $1s^2 2s^2 2p^2$

A seconda del tipo di cristallizzazione è un buon conduttore (grafite) o un perfetto isolante $\rho > 10^{10}$ ohm cm (diamante)

Come spiegare questa differenza di proprietà nei diversi materiali?

Differenti strutture e legami chimici inducono diversità nella struttura a bande dei diversi materiali

Reticoli Cristallini



Reticoli di Bravais

In 2D

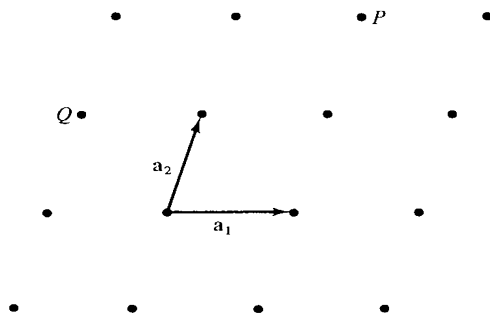


Figure 4.1

A general two-dimensional Bravais lattice of no particular symmetry: the oblique net. Primitive vectors \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 are shown. All points in the net are linear combinations of these with integral coefficients; for example, $P = \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$, and $Q = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$.

Reticolo bravesiano:
reticolo che appare
identico da qualunque
punto (del reticolo) lo
si guardi

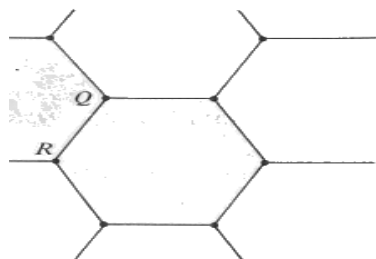


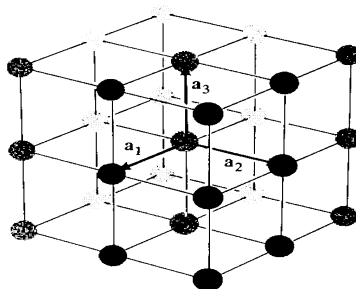
Figure 4.3

The vertices of a two-dimensional honeycomb do *not* form a Bravais lattice. The array of points has the same appearance whether viewed from point P or point Q . However, the view from point R is rotated through 180° .

Reticolo non bravesiano:
R e Q non sono equivalenti

Figure 4.2

A simple cubic three-dimensional Bravais lattice. The three primitive vectors can be taken to be mutually perpendicular, and with a common magnitude.



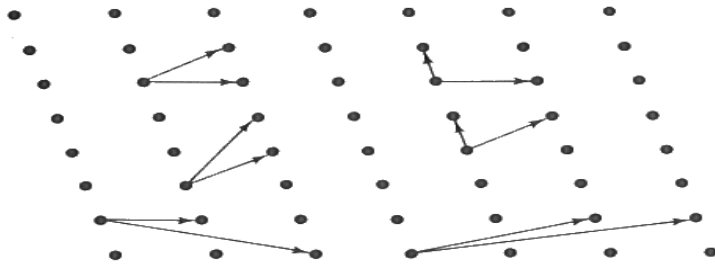
Cubo semplice è un reticolo
bravesiano

In 3D

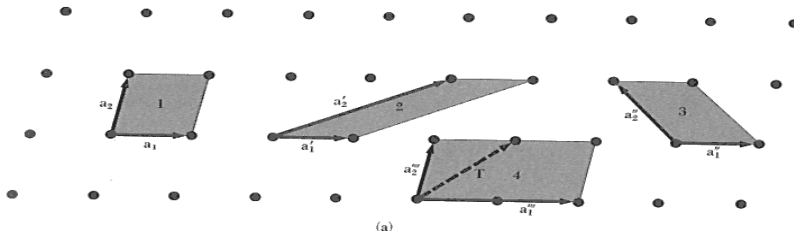
Vettori primitivi e cella primitiva

Figure 4.4

Several possible choices of pairs of primitive vectors for a two-dimensional Bravais lattice. They are drawn, for clarity, from different origins.

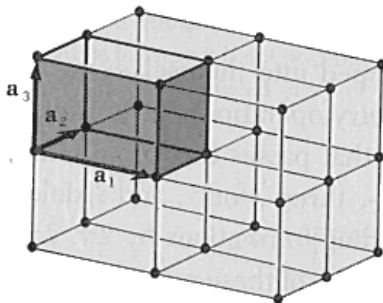


$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$



Vettori primitivi:

Tramite operazioni lineari permettono il ricoprimento di tutto il reticolo



Cella primitiva: semplice elemento che ripetuto permette la costruzione del reticolo (mattoncino)
N.B: non univocamente definita

CRISTALLO = Reticolo + Base



(a) Space Lattice



(b) Basis, containing two different ions



(c) Crystal structure

Strutture cristalline e loro simmetrie: traslazioni, rotazioni e riflessioni

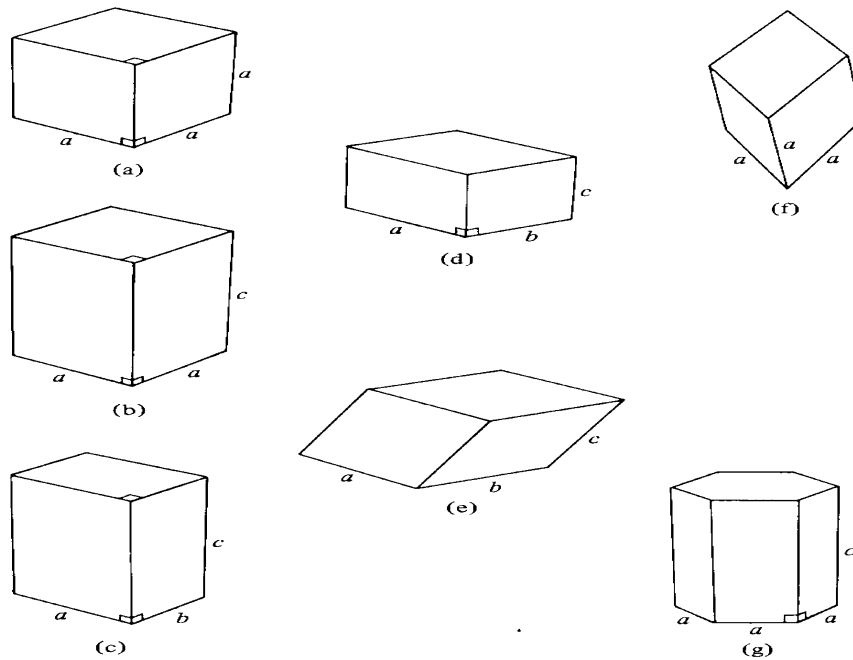


Figure 7.3

Objects whose symmetries are the point-group symmetries of Bravais lattices belonging to the seven crystal systems: (a) cubic; (b) tetragonal; (c) orthorhombic; (d) monoclinic; (e) triclinic; (f) trigonal; (g) hexagonal.

Table 1 The 14 lattice types in three dimensions

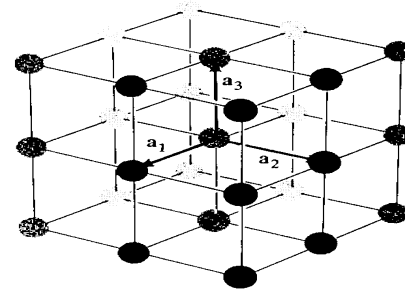
System	Number of lattices	Restrictions on conventional cell axes and angles
Triclinic	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinic	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Orthorhombic	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cubic	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Reticoli cubici

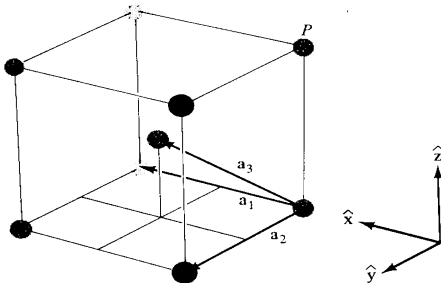
SC

Figure 4.2

A simple cubic three-dimensional Bravais lattice. The three primitive vectors can be taken to be mutually perpendicular, and with a common magnitude.



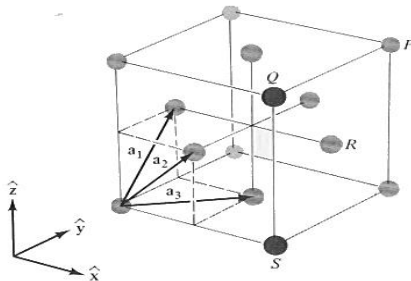
BCC



ELEMENTS WITH THE MONATOMIC BODY-CENTERED CUBIC CRYSTAL STRUCTURE

ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)
Ba	5.02	Li	3.49 (78 K)	Ta	3.31
Cr	2.88	Mo	3.15	Tl	3.88
Cs	6.05 (78 K)	Na	4.23 (5 K)	V	3.02
Fe	2.87	Nb	3.30	W	3.16
K	5.23 (5 K)	Rb	5.59 (5 K)		

FCC



ELEMENTS WITH THE MONATOMIC FACE-CENTERED CUBIC CRYSTAL STRUCTURE

ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)	ELEMENT	a (Å)
Ar	5.26 (4.2 K)	Ir	3.84	Pt	3.92
Ag	4.09	Kr	5.72 (58 K)	δ -Pu	4.64
Al	4.05	La	5.30	Rh	3.80
Au	4.08	Ne	4.43 (4.2 K)	Sc	4.54
Ca	5.58	Ni	3.52	Sr	6.08
Ce	5.16	Pb	4.95	Th	5.08
β -Co	3.55	Pd	3.89	Xe (58 K)	6.20
Cu	3.61	Pr	5.16	Yb	5.49

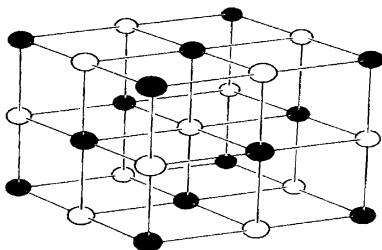


Figure 4.24

The sodium chloride structure. One type of ion is represented by black balls, the other type by white. The black and white balls form interpenetrating fcc lattices.

Struttura NaCl

Table 4.5

SOME COMPOUNDS WITH THE SODIUM CHLORIDE STRUCTURE

CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)
LiF	4.02	RbF	5.64	CaS	5.69
LiCl	5.13	RbCl	6.58	CaSe	5.91
LiBr	5.50	RbBr	6.85	CaTe	6.34
LiI	6.00	RbI	7.34	SrO	5.16
NaF	4.62	CsF	6.01	SrS	6.02
NaCl	5.64	AgF	4.92	SrSe	6.23
NaBr	5.97	AgCl	5.55	SrTe	6.47
NaI	6.47	AgBr	5.77	BaO	5.52
KF	5.35	MgO	4.21	BaS	6.39
KCl	6.29	MgS	5.20	BaSe	6.60
KBr	6.60	MgSe	5.45	BaTe	6.99
KI	7.07	CaO	4.81		

Figure 4.25

The cesium chloride structure. One type of ion is represented by black balls, the other type by white. The black and white balls form interpenetrating simple cubic lattices.

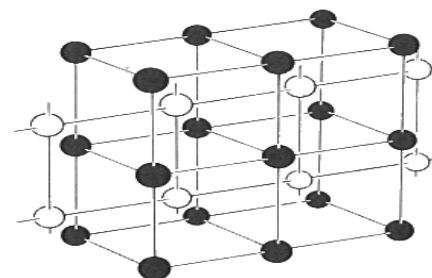


Table 4.6

SOME COMPOUNDS WITH THE CESIUM CHLORIDE STRUCTURE

CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)
CsCl	4.12	TlCl	3.83
CsBr	4.29	TlBr	3.97
CsI	4.57	TlI	4.20

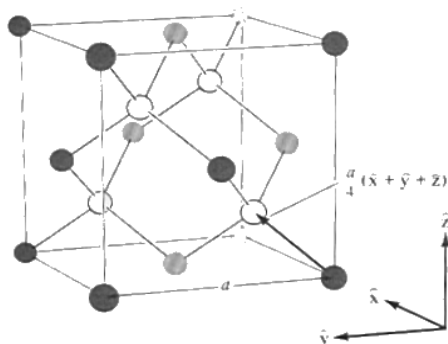


Figure 4.18

Conventional cubic cell of the diamond lattice. For clarity, sites corresponding to one of the two interpenetrating face-centered cubic lattices are unshaded. (In the zincblende structure the shaded sites are occupied by one kind of ion, and the unshaded by another.) Nearest-neighbor bonds have been drawn in. The four nearest neighbors of each point form the vertices of a regular tetrahedron.

Diamante

Table 4.3

ELEMENTS WITH THE DIAMOND CRYSTAL STRUCTURE

ELEMENT	CUBE SIDE a (Å)
C (diamond)	3.57
Si	5.43
Ge	5.66
α -Sn (grey)	6.49

SOME COMPOUNDS WITH THE ZINCBLLENDE STRUCTURE

CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)	CRYSTAL	a (Å)
CuF	4.26	ZnS	5.41	AlSb	6.13
CuCl	5.41	ZnSe	5.67	GaP	5.45
CuBr	5.69	ZnTe	6.09	GaAs	5.65
CuI	6.04	CdS	5.82	GaSb	6.12
AgI	6.47	CdTe	6.48	InP	5.87
BeS	4.85	HgS	5.85	InAs	6.04
BeSe	5.07	HgSe	6.08	InSb	6.48
BeTe	5.54	HgTe	6.43	SiC	4.35
MnS (red)	5.60	AlP	5.45		
MnSe	5.82	AlAs	5.62		

Table 4.4
ELEMENTS WITH THE HEXAGONAL CLOSE-PACKED CRYSTAL
STRUCTURE

ELEMENT	a (Å)	c	c/a	ELEMENT	a (Å)	c	c/a
Be	2.29	3.58	1.56	Os	2.74	4.32	1.58
Cd	2.98	5.62	1.89	Pr	3.67	5.92	1.61
Ce	3.65	5.96	1.63	Re	2.76	4.46	1.62
α -Co	2.51	4.07	1.62	Ru	2.70	4.28	1.59
Dy	3.59	5.65	1.57	Sc	3.31	5.27	1.59
Er	3.56	5.59	1.57	Tb	3.60	5.69	1.58
Gd	3.64	5.78	1.59	Ti	2.95	4.69	1.59
He (2 K)	3.57	5.83	1.63	Tl	3.46	5.53	1.60
Hf	3.20	5.06	1.58	Tm	3.54	5.55	1.57
Ho	3.58	5.62	1.57	Y	3.65	5.73	1.57
La	3.75	6.07	1.62	Zn	2.66	4.95	1.86
Lu	3.50	5.55	1.59	Zr	3.23	5.15	1.59
Mg	3.21	5.21	1.62		—	—	
Nd	3.66	5.90	1.61	"Ideal"			1.63

Underlying the hcp structure is a *simple hexagonal* Bravais lattice, given by stacking two-dimensional triangular nets¹⁵ directly above each other (Figure 4.19). The direction of stacking (\mathbf{a}_3 , below) is known as the c -axis. Three primitive vectors are

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{z}}. \quad (4.9)$$

The first two generate a triangular lattice in the x - y plane, and the third stacks the planes a distance c above one another.

The hexagonal close-packed structure consists of two interpenetrating simple hexagonal Bravais lattices, displaced from one another by $\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{a}_3/2$ (Figure 4.20). The name reflects the fact that close-packed hard spheres can be arranged in

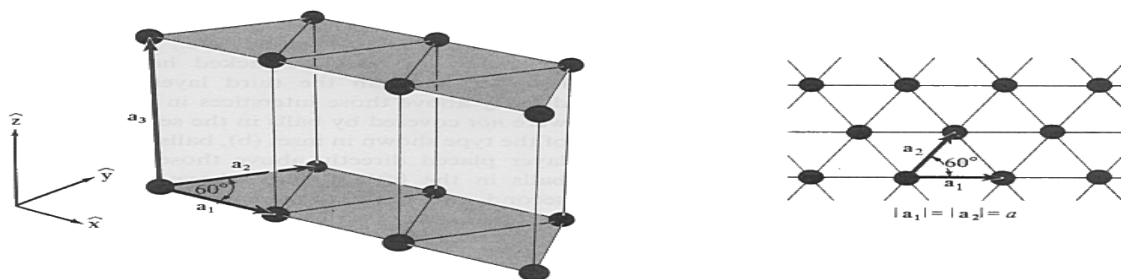


Figure 4.19

The simple hexagonal Bravais lattice. Two-dimensional triangular nets (shown in inset) are stacked directly above one another, a distance c apart.

Legami chimici: metallico - ionico - covalente

Metallico: legame tipico di metalli alcalini-alcalino-terrosi e di transizione con valenza +1,+2 e al più +3. La funzione d'onda degli elettroni più esterni si estende spazialmente molto più della spaziatura tra gli ioni nel reticolo gli elettroni risentono del potenziale di più atomi cambiano le condizioni al contorno dell'equazione di Schrodinger. Condivisione degli elettroni di conduzione con "tutto il cristallo"

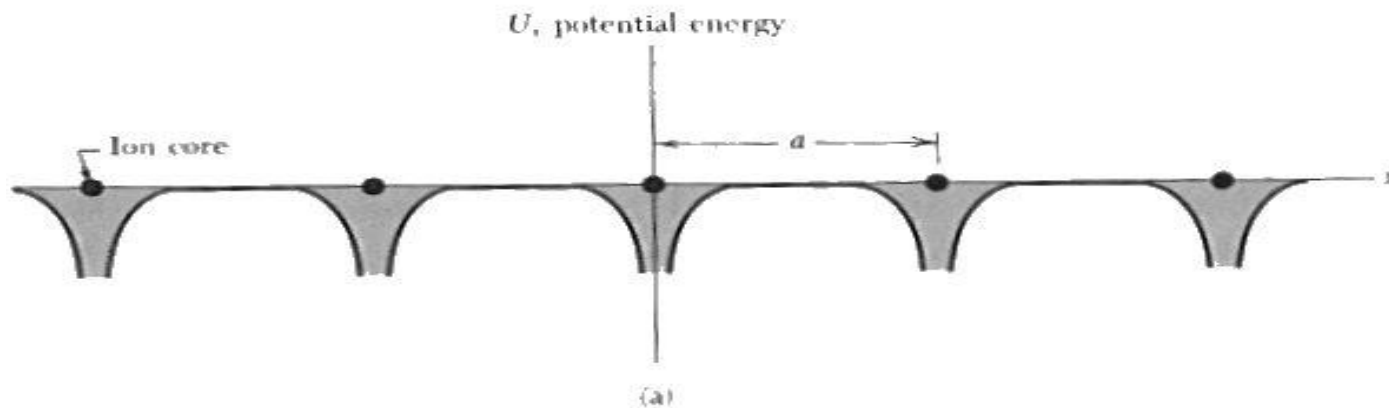
Ionico: Risultato dell'interazione elettrostatica tra ioni carichi positivamente e ioni carichi negativamente. Si forma tipicamente tra elementi che posseggono solo un e^- nella shell più esterna e elementi cui manca un e^- per completare la shell. Es. tipico NaCl,CsCl...

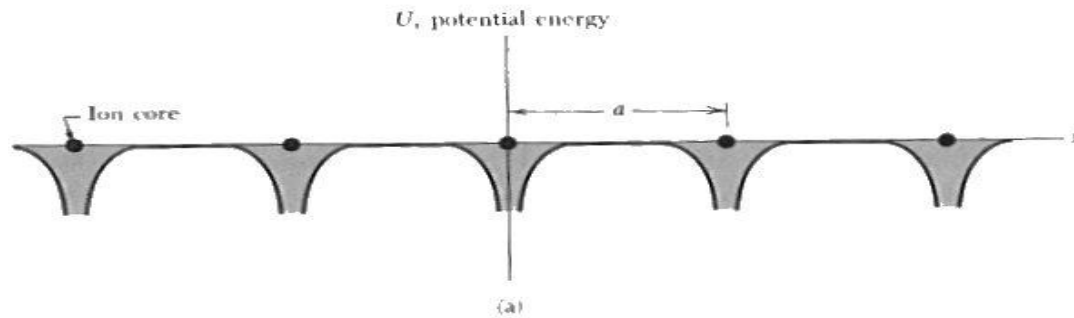
Covalente: (molto importante nei legami molecolari di molecole organiche) è formato solitamente da due elettroni messi in comune dai due atomi che partecipano al legame. Gli elettroni condivisi sono localizzati spazialmente tra i due atomi che li condividono e non sono quindi disponibili alla conduzione. I composti covalenti sono quindi isolanti a $T=0K$.

Ricapitolando:

- L'interazione tra gli elettroni degli atomi in un cristallo provoca il passaggio da una serie di livelli energetici discreti ad uno spettro continuo di energie accessibili agli elettroni (bande di energia)
- La struttura a bande deve essere diversa a seconda del tipo di materiale (per spiegare ad esempio proprietà elettriche che spaziano dal metallo al perfetto isolante)
- I diversi materiali cristallizzano con strutture diverse e presentano diversi legami chimici

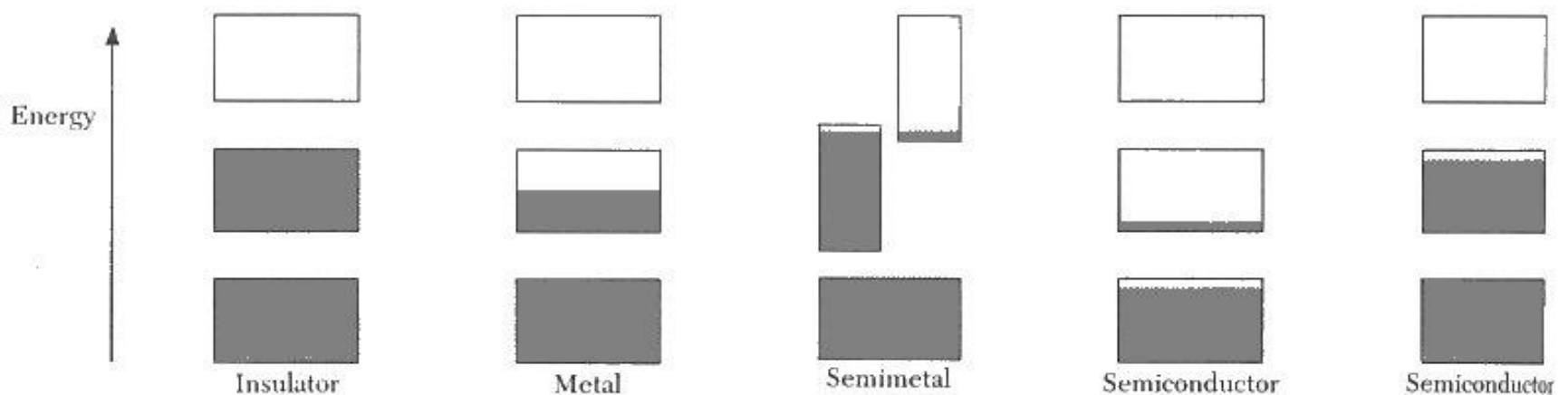
L'elettrone non è più legato al solo atomo di appartenenza ma risente del potenziale di tutto il cristallo (potenziale periodico)





Struttura a bande: non tutti i valori di energia sono permessi agli elettroni

Si creano bande proibite (“Energy Gap”)



Elettroni interagenti: Hamiltoniana completa

$$H_{\text{tot}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_I \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + \sum_i V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

with

$$V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} .$$

Elettroni: \mathbf{r}_i , \mathbf{p}_i , e

Nuclei: \mathbf{R}_i , \mathbf{P}_i , $z e$

$$H_{\text{tot}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_I \cancel{\frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I}} + \sum_i V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \cancel{\frac{z_I z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}$$

with

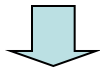
$$V_{\text{nucl}}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} .$$

Elettroni in un potenziale periodico

$$H\psi = \varepsilon\psi \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = \varepsilon\psi$$

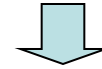
2 approcci possibili:

Approssimazione di
“Tight Binding”
legame forte tra ioni e elettroni



LCAO:

Potenziale degli ioni = perturbazione al
moto libero



Teorema di Bloch

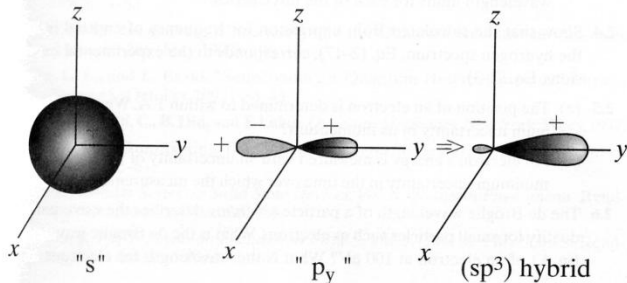


Figure 2-9
Orbitals in a Si
atom: The spheri-
cally symmetric
“s” type wave
functions or or-
bitals are positive
everywhere, while
the three mutually
perpendicular “p”
type orbitals (p_x ,
 p_y , p_z) are dumb-
bell shaped and
have a positive
lobe and a nega-
tive lobe. The four
 sp^3 “hybridized”
orbitals, only
one of which is
shown here, point
symmetrically in
space and lead to
the diamond lat-
tice in Si.

Teorema di Bloch

reticoli cristallini, simmetrie per
traslazione

La funzione d'onda che descrive gli elettroni in un potenziale periodico è del tipo:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Con $u(\vec{r})$ periodica di periodo uguale al passo reticolare

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

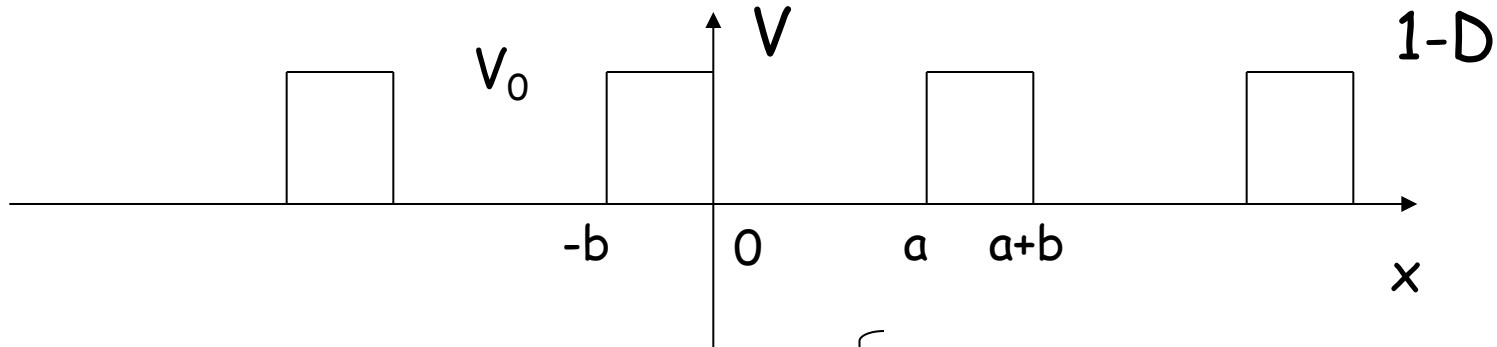
$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

È l'elettrone libero modulato con la
periodicità del cristallo

$\psi_k(\vec{r})$ Periodica di periodo R a meno di un fattore di fase

$$\begin{aligned}\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r} + \vec{R})}u_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_k(\vec{r})\end{aligned}$$

Modello di Kronig-Penney (1930)



Periodo del potenziale = $a+b$

$$\begin{cases} V=0 & 0 < x < a \\ V=V_0 & -b < x < 0 \end{cases}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \psi \quad 0 < x < a$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V \psi = E \psi \quad -b < x < 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad 0 < x < a$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad -b < x < 0$$

$\beta > 0$ se $V > E$

Introducendo $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, $\beta^2 = \frac{2m(V - E)}{\hbar^2}$

Si ottiene:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \alpha^2 \psi = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta^2 \psi = 0$$

Soluzioni:

$$\psi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} \quad 0 < x < a$$

$$\psi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} \quad -b < x < 0$$

Imponiamo la continuità della funzione e della sua derivata prima in $x=0$ e $x=a$

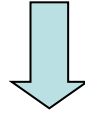
$$A + B = C + D \quad x=0$$

$$i\alpha(A - B) = \beta(C - D)$$

$$\begin{aligned} Ae^{i\alpha a} + Be^{-i\alpha a} &= (Ce^{\beta a} + De^{-\beta a}) \\ i\alpha Ae^{i\alpha a} - i\alpha Be^{-i\alpha a} &= (C\beta e^{\beta a} - D\beta e^{-\beta a}) \end{aligned} \quad x=a \quad (*)$$

Ma la funzione deve soddisfare il teorema di Bloch

$$\psi(x + (a + b)) = e^{ik(a+b)} \psi(x)$$



$$\begin{aligned} (*) \quad Ae^{i\alpha a} + Be^{-i\alpha a} &= (Ce^{-\beta b} + De^{\beta b})e^{ik(a+b)} \\ i\alpha Ae^{i\alpha a} - i\alpha Be^{-i\alpha a} &= (C\beta e^{-\beta b} - D\beta e^{\beta b})e^{ik(a+b)} \end{aligned}$$

Il sistema di 4 equazioni e 4 incognite ha una soluzione per

$$\frac{(\beta^2 - \alpha^2)}{2\alpha\beta} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos(ka)$$

Consideriamo il caso $V_0 \rightarrow \infty$ e $b \rightarrow 0$ introducendo
Si ottiene:

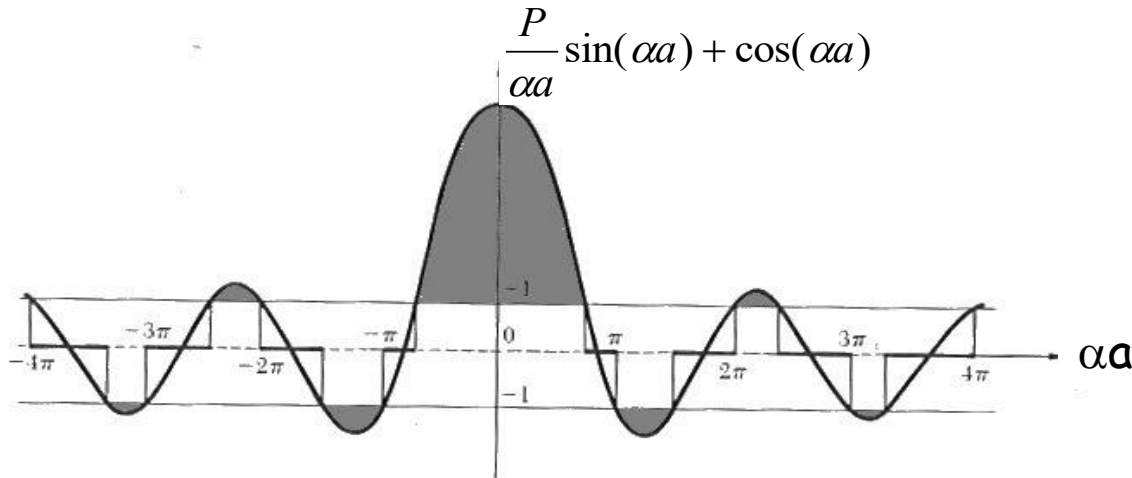
$$P = \frac{\beta^2 b a}{2}$$

$(\beta \gg \alpha, \beta b \ll 1)$ $\frac{P}{\alpha a} \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$

P misura l'area della
barriera di potenziale

Metodo di risoluzione grafica

Esempio di
soluzione per
 $P = 3/2 \pi$



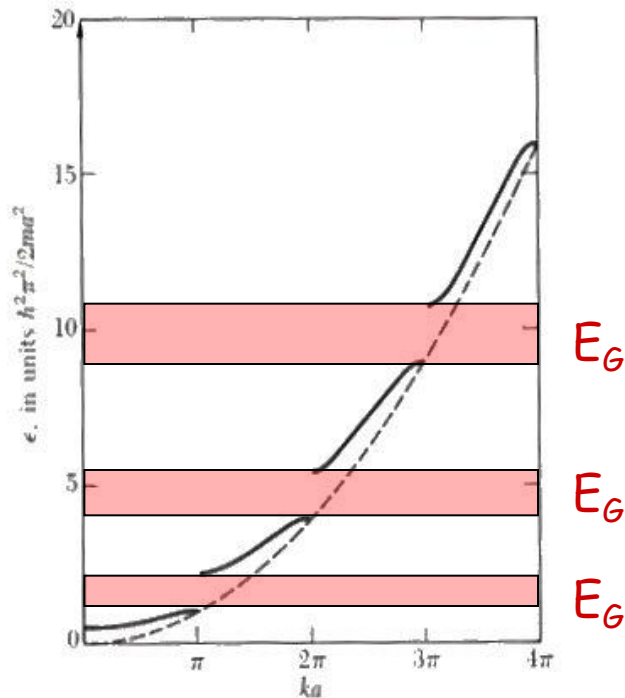
$-1 < \cos(ka) < 1$ mentre a sinistra: $\cos(\alpha a) + \dots$



Non per tutti i valori di αa ho soluzioni dell'equazione del moto

$$\alpha a = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a$$

Per certi valori di a esistono
valori di energia che non danno
origine a moto

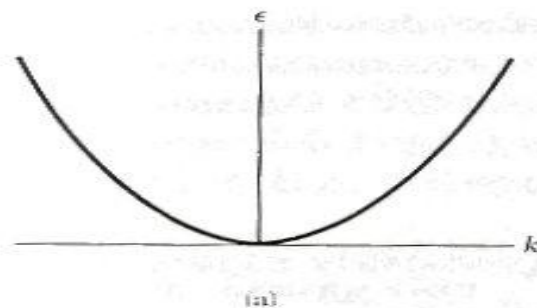


Esempio di soluzione per $P = 3/2 \pi$

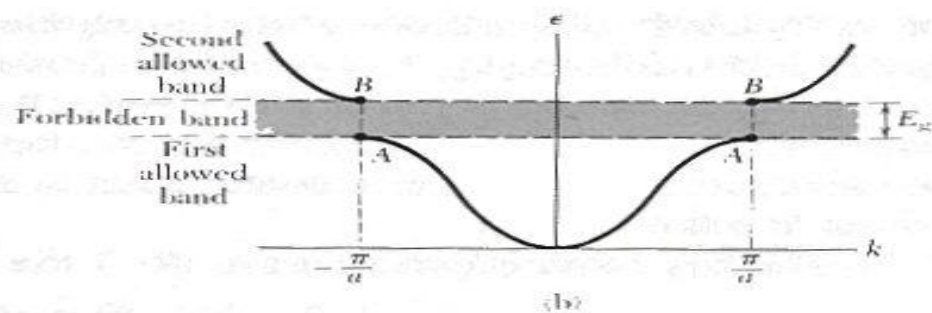
Ecco un esempio di bande di energia proibite per gli elettroni
Energy Gap

N.B.: i gap energetici si hanno per

$$ka = n\pi$$



Relazione di dispersione
per elettroni liberi



Relazione di dispersione
per elettroni in un
potenziale tipo K.-P.

Alcune considerazioni "fisiche"

- L'ampiezza delle bande aumenta all'aumentare di αa

$$\frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a} \rightarrow 0 \text{ se } \alpha a \rightarrow \infty$$

- L'ampiezza di una particolare banda permessa aumenta al diminuire di P
 P misura il legame dell'elettrone

$$P \rightarrow 0 \Rightarrow V \rightarrow 0$$

$$P \rightarrow \infty \Rightarrow \text{Esistono soluzioni solo per } \sin(\alpha a) = 0, \text{ cioè } \alpha a = \pm n\pi$$

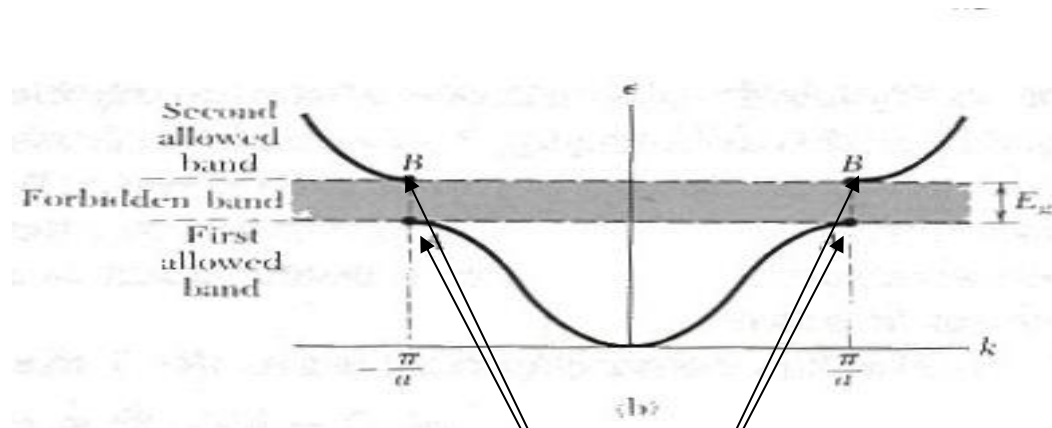
$$\text{Ma } \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \Rightarrow E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad \text{elettroni in una scatola}$$

$P \rightarrow 0$ = elettroni liberi

$P \rightarrow \infty$ = atomi isolati (nessun moto)

Altre considerazioni:

Nella prima zona di Brillouin $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$



$$\frac{\partial E}{\partial k} = 0 \quad \text{A bordo zona}$$

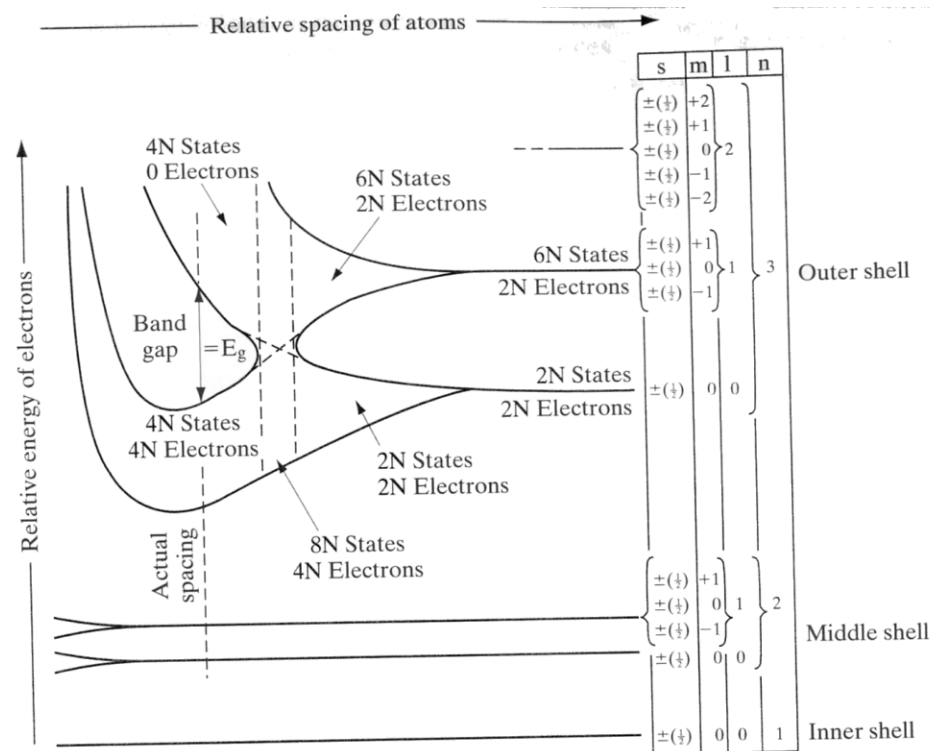


Figure 3-3

Energy levels in Si as a function of inter-atomic spacing. The core levels ($n = 1, 2$) in Si are completely filled with electrons. At the actual atomic spacing of the crystal, the $2N$ electrons in the $3s$ sub-shell and the $2N$ electrons in the $3p$ sub-shell undergo sp^3 hybridization, and all end up in the lower $4N$ states (valence band), while the higher lying $4N$ states (conduction band) are empty, separated by a bandgap.

Orbitali atomici - Bande di energia - Possibili gap di energie proibite

Ma la funzione d'onda elettronica è veramente del tipo e^{ikx} ?

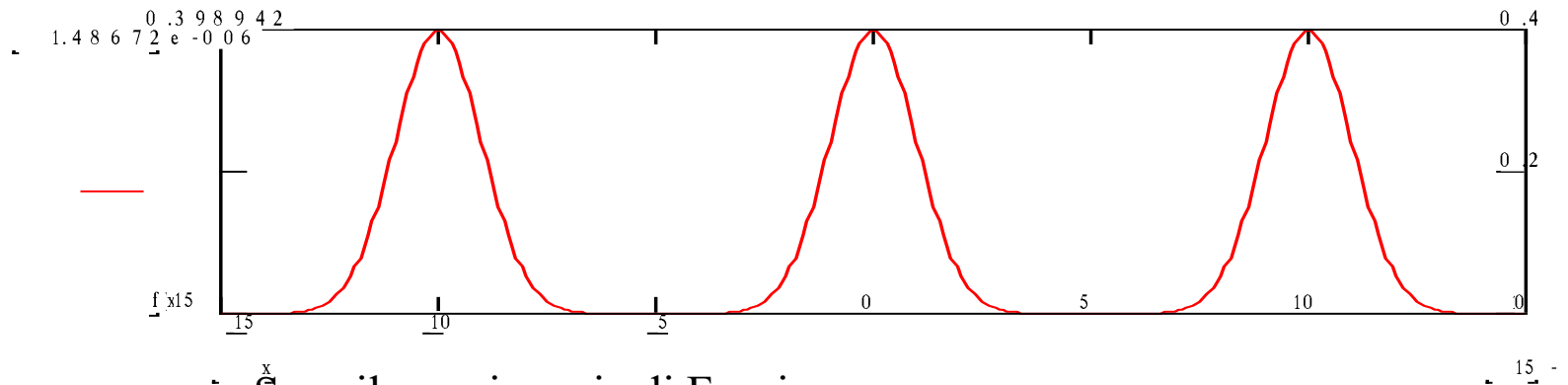
In realtà noi sappiamo solo che

$$\psi(x) = e^{ikx} u(x)$$

Con $u(x)$ periodica

Gaussiana di larghezza σ centrata in μ :

$$f(x) : \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(x-\mu)^2\right]}$$



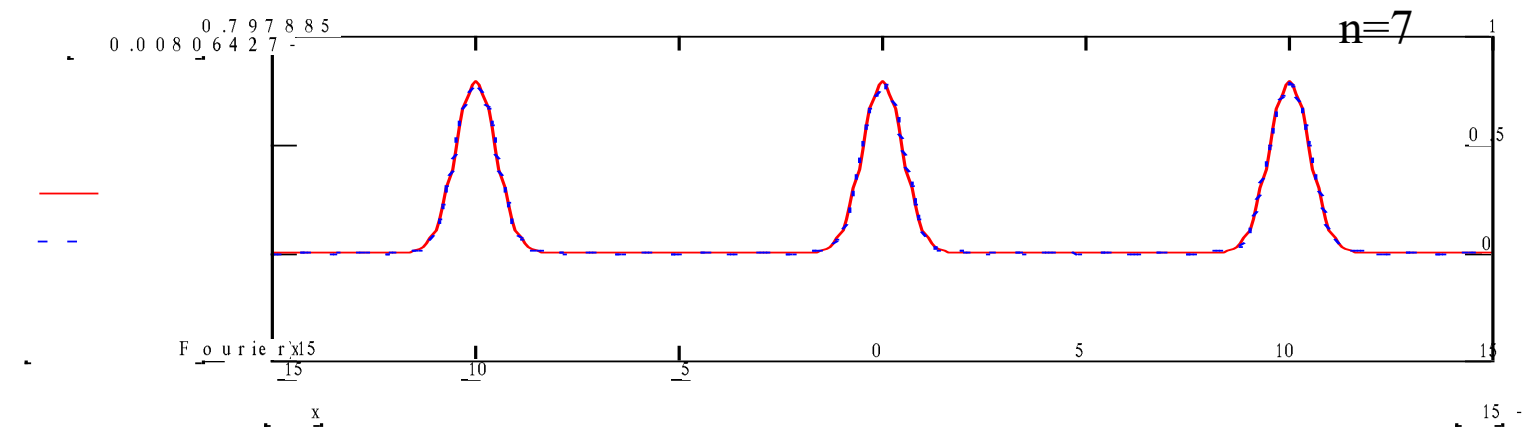
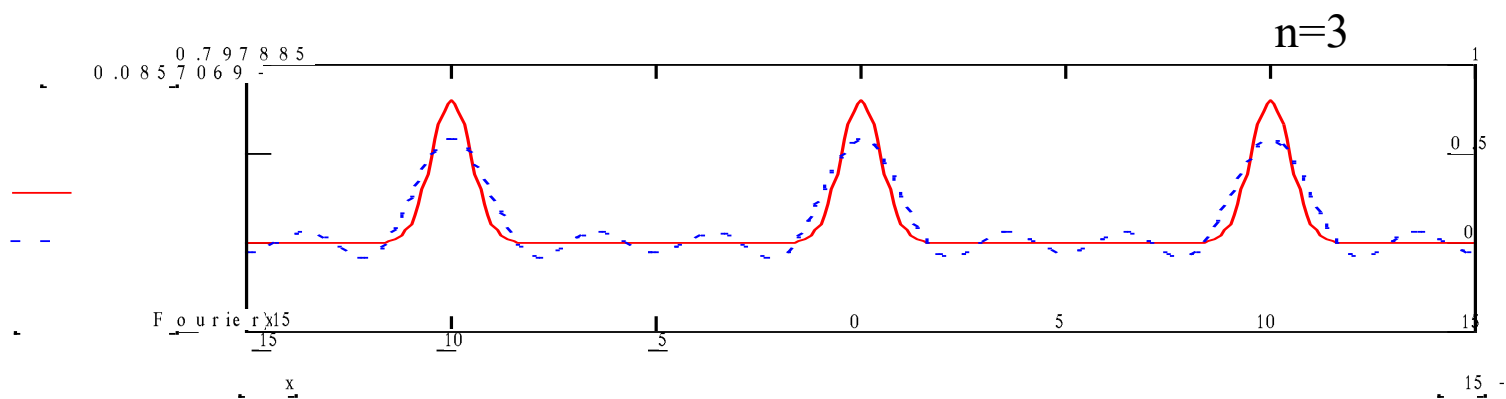
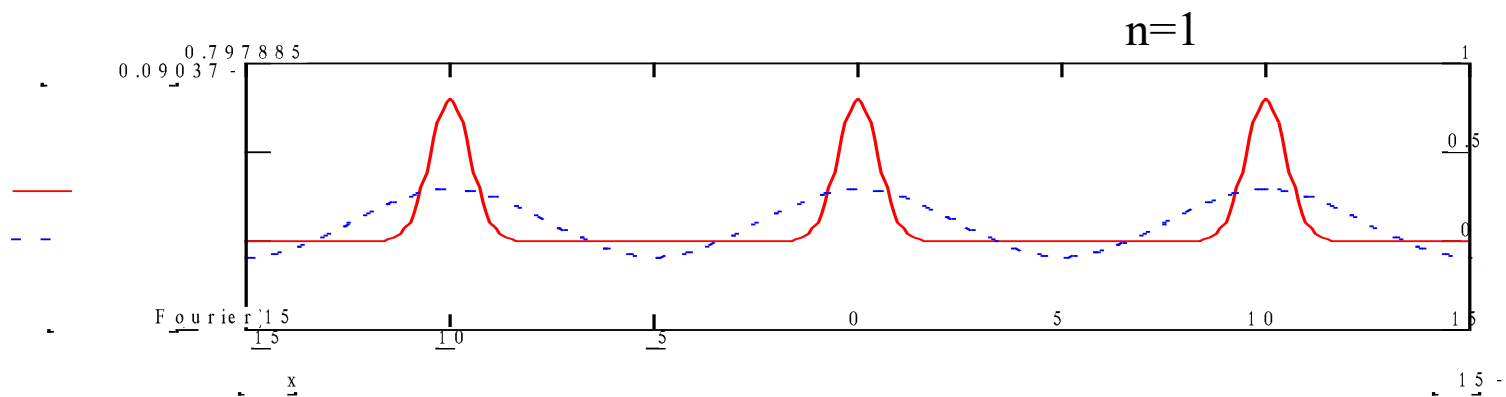
Se sviluppo in serie di Fourier:

$$F(x) : \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(n\omega x) + b_n \sin(n\omega x))$$

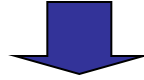
$$a_0 = \frac{2}{T} \int_0^T f(x) dx$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(x) \cos(n\omega x) dx$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_0^T f(x) \sin(n\omega x) dx$$



La funzione d'onda di un elettrone può essere sviluppata in serie di seni e coseni (cioè tipo e^{ikx}) “pesati” con opportuni coefficienti.



Ciascuna onda formante il pacchetto si propagherà nel mezzo con una propria energia, una propria velocità e un proprio vettore d'onda

Pacchetto d'Onde

Poiché la relazione energia - vettore d'onda può cambiare a seconda di ε , il pacchetto d'onde può disperdersi, per questo motivo la relazione tra ε e k è anche detta **relazione di dispersione**.
La relazione di dispersione contiene tutti gli effetti del cristallo sul moto dell'elettrone

Il pacchetto d'onde si propaga con una velocità di gruppo pari a

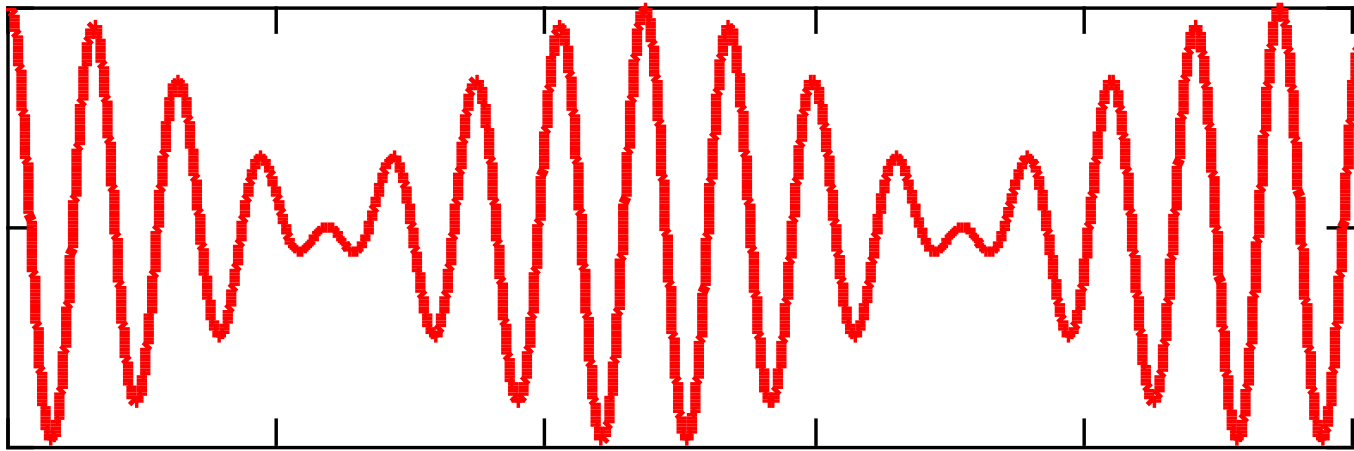
$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon(k)}{dk}$$

$$S(x,t) = A \cdot e^{i(\omega_1 t - k_1 x)} + A \cdot e^{i(\omega_2 t - k_2 x)}$$

$$\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \quad \Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$$

$$k = \frac{k_1 + k_2}{2} \quad \Delta k = k_1 - k_2$$

$$S(x,t) = A \cdot e^{i(\omega t - kx)} \left(2 \cdot \cos\left(\frac{\Delta\omega}{2}t - \frac{\Delta k}{2}x\right) \right)$$



In $x=x_0$ a $t=t_0$ la fase vale $(\omega t_0 - kx_0)$; Lo stesso valore della fase si ritrova ad un istante successivo t_1 nel punto $x=x_1$:

$$\omega t_0 - kx_0 = \omega t_1 - kx_1$$

$\Rightarrow v_f = \Delta x / \Delta t = \omega / k$ velocità di avanzamento dell'onda "interna"

$\Rightarrow v_g = \Delta x / \Delta t = \Delta\omega / \Delta k = d\omega / dk$ velocità di avanzamento dell'involuppo

Velocità di un elettrone

Velocità di un elettrone = velocità di gruppo

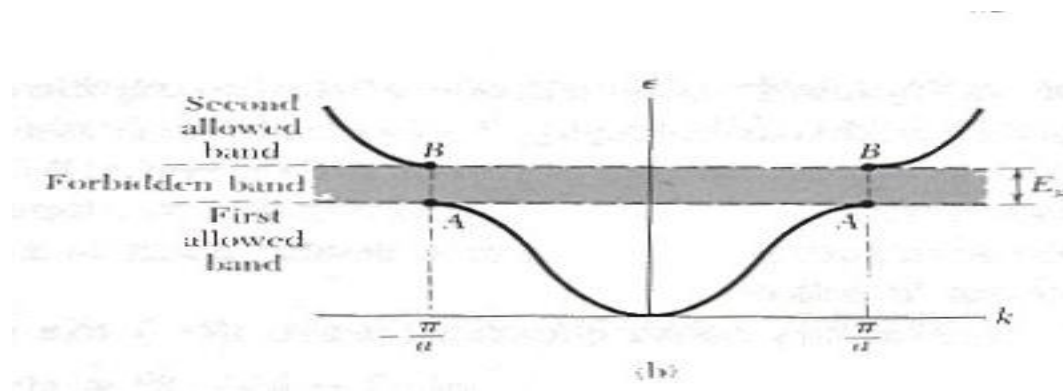
$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon(k)}{dk}$$

Per gli elettroni liberi:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow v = \frac{\hbar k}{m} \quad \text{Costante * k!}$$

Nella teoria a bande invece v dipende fortemente da dove ci troviamo nella zona di Brillouin e in alcuni casi può essere nulla e addirittura negativa !

A bordo zona cioè per $k = -\pi/a$ e π/a e per $k=0$ la velocità è nulla Il massimo di v si ha nel flesso di $\varepsilon(k)$



Reticolo cristallino ideale (**reticolo diretto**):

serie infinita di punti \mathbf{R} tali che:

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

\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 vettori primitivi

n_1 , n_2 , n_3 numeri interi

Il reticolo diretto, oltre alla simmetria traslazionale, può avere simmetria per rotazioni, inversioni e/o riflessioni. In base alle simmetrie si classificano i reticoli.

Il **reticolo reciproco** è l'insieme dei vettori \mathbf{K} associati ad onde piane aventi la periodicità del reticolo diretto:

$$e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \Rightarrow e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1 \Rightarrow \mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$$

per qualsiasi \mathbf{r} nello spazio
e qualsiasi \mathbf{R} nel reticolo diretto

Per esempio:

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

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

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

$$\mathbf{K} = m_1 \cdot \mathbf{b}_1 + m_2 \cdot \mathbf{b}_2 + m_3 \cdot \mathbf{b}_3$$

m_1, m_2, m_3 numeri interi

$$\Rightarrow \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Reticolo diretto	Reticolo reciproco
Cubico semplice (a)	Cubico semplice ($2\pi/a$)
Cubico fcc (a)	Cubico bcc ($4\pi/a$)
Cubico bcc (a)	Cubico fcc ($4\pi/a$)
Esagonale (a, c)	Esagonale ($4\pi/(\sqrt{3}a), 2\pi/c$)
Volume V	Volume $(2\pi)^3/V$

Una particolare cella primitiva del reticolo reciproco è detta **prima zona di Brillouin**. Essa è l'insieme dei punti dello spazio reciproco più vicini al vettore del reticolo reciproco $\mathbf{K}=0$ che ad ogni altro vettore del reticolo reciproco. Per esempio in 1D $[-\pi/a, \pi/a]$

Quanti elettroni può contenere ogni banda?

Consideriamo un cristallo unidimensionale di dimensioni finite (lunghezza L)



L

Imponiamo le usuali condizioni al contorno periodiche: $\psi(x + L) = \psi(x)$

Ma la funzione d'onda degli elettroni deve essere una funzione di Bloch

$$\psi(x) = e^{ikx} u(x) \quad \text{con} \quad u(x + a) = u(x)$$

se a periodicità del reticolo con $L = Na$



$$\psi(x + L) = e^{ik(x+L)} u(x + L) = e^{ikL} e^{ikx} u(x) = e^{ikL} \psi(x)$$

Periodicità $\Rightarrow e^{ikL} = 1$ cioè $k = \frac{2\pi}{L} n$ BLOCH

Ma nella banda $k \leq \pm \frac{\pi}{a}$ $n_{\max} = 2 \frac{\pi}{a} \frac{L}{2\pi} = \frac{L}{a} = \frac{Na}{a} = N$

Il numero massimo di elettroni in una banda è quindi:

SPIN

$2 \cdot N$

$N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ (N numero di siti reticolari nel cristallo)

$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \exp(i N_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \Psi(\mathbf{r})$ per il teorema di Bloch

$\Rightarrow \exp(i N_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) = 1$ per le condizioni al contorno di periodicità

Pongo $\mathbf{k} = x_1 \cdot \mathbf{b}_1 + x_2 \cdot \mathbf{b}_2 + x_3 \cdot \mathbf{b}_3$

Essendo $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \Rightarrow \exp(i N_i x_i 2\pi) = 1 \Rightarrow x_i = m_i / N_i$ con m_i intero

$\Rightarrow \mathbf{k} = m_1 / N_1 \cdot \mathbf{b}_1 + m_2 / N_2 \cdot \mathbf{b}_2 + m_3 / N_3 \cdot \mathbf{b}_3$

Quindi il volume nello spazio reciproco che compete ad ogni stato è

$$\Delta V_k = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) =$$
$$= \frac{\text{vol. cella reticolo reciproco}}{N}$$

Quindi nella cella primitiva dello spazio reciproco (prima zona di Brillouin) ci sono proprio N stati

In 3D

$$N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$$

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \exp(i N_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \Psi(\mathbf{r}) \quad \text{per il teorema di Bloch}$$

$$\Rightarrow \exp(i N_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) = 1 \quad \text{per le condizioni al contorno di periodicit }$$

$$\text{Pongo } \mathbf{k} = x_1 \cdot \mathbf{b}_1 + x_2 \cdot \mathbf{b}_2 + x_3 \cdot \mathbf{b}_3$$

$$\text{Essendo } \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \Rightarrow \exp(i N_i x_i 2\pi) = 1 \Rightarrow x_i = m_i / N_i \quad \text{con } m_i \text{ intero}$$

$$\Rightarrow \mathbf{k} = m_1 / N_1 \cdot \mathbf{b}_1 + m_2 / N_2 \cdot \mathbf{b}_2 + m_3 / N_3 \cdot \mathbf{b}_3$$

Quindi il volume nello spazio reciproco che compete ad ogni stato  

$$\begin{aligned} \Delta V_k &= \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \\ &= \frac{\text{vol. cella reticolo reciproco}}{N} \end{aligned}$$

Quindi nella cella primitiva dello spazio reciproco (prima zona di Brillouin) ci sono proprio N stati

N =numero di siti reticolari del cristallo = numero totale di stati per spin

Nella prima zona di Brillouin ci sono effettivamente N stati distinti \Rightarrow si possono “ribaltare” tutte le bande nella prima zona di Brillouin ed eventualmente “estenderle” periodicamente nello spazio \mathbf{k}

Per ogni vettore dello spazio reciproco \mathbf{k} non appartenente alla prima zona di Brillouin, esiste un vettore \mathbf{G} del reticolo reciproco tale che $\mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{G}$ appartiene alla prima zona di Brillouin.

Inoltre \mathbf{k} e \mathbf{k}' corrispondono agli stessi autostati ed autovalori, sicché ogni vettore \mathbf{k} dello spazio reciproco è determinato a meno di un traslazione di un vettore \mathbf{G} del reticolo reciproco.

Infatti:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}+\mathbf{R})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$$

$$\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{x}+\mathbf{R})=e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{x}) =e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{x})$$

essendo $\exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x})=1$ per definizione di reticolo reciproco. Quindi $\Psi_{\mathbf{k}}$ e $\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ si trasformano con lo stesso coefficiente per traslazioni.

Zona estesa, zona ridotta e zone di Brillouin

k determinato a meno di multipli di G

In una dimensione: $G = \frac{2\pi}{a}$ Se a periodicità reticolo diretto



Posso considerare solo i k compresi tra $-G/2 < k < G/2$

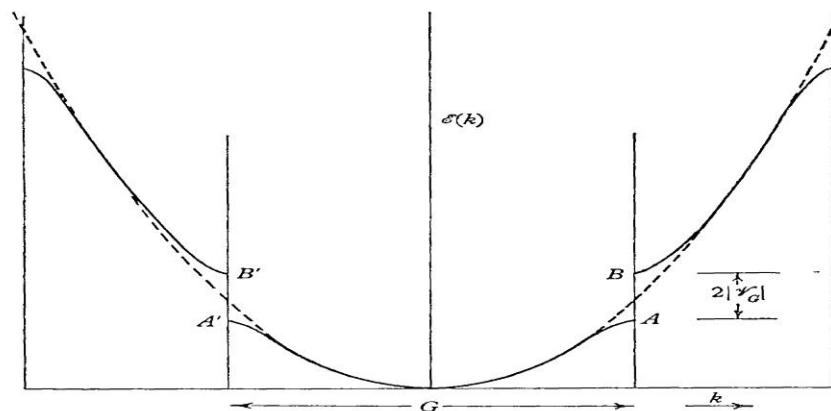
Tutto lo spettro completo sarà ottenuto ripetendo n volte quanto trovato in questo intervallo
Cioè studio il problema all'interno della cella elementare del reticolo reciproco e poi estendo i risultati a tutto lo spazio

Cella elementare del reticolo reciproco = Cella di Brillouin

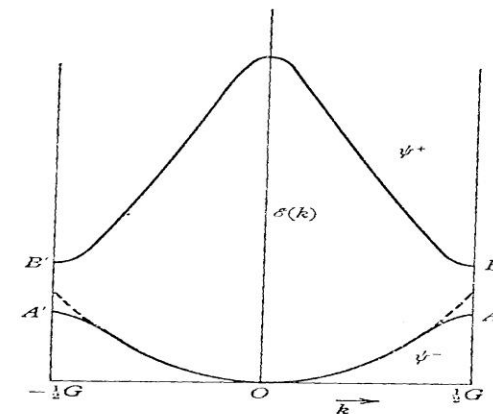
Zona estesa $-\infty < k < \infty$

$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$

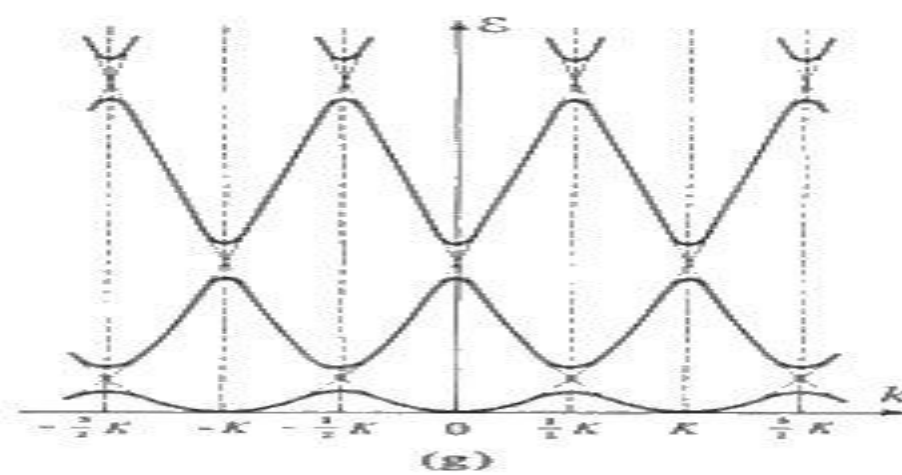
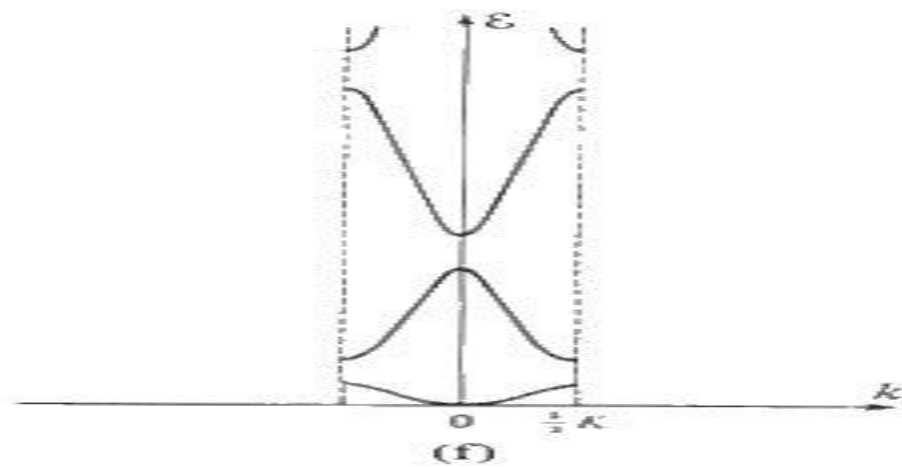
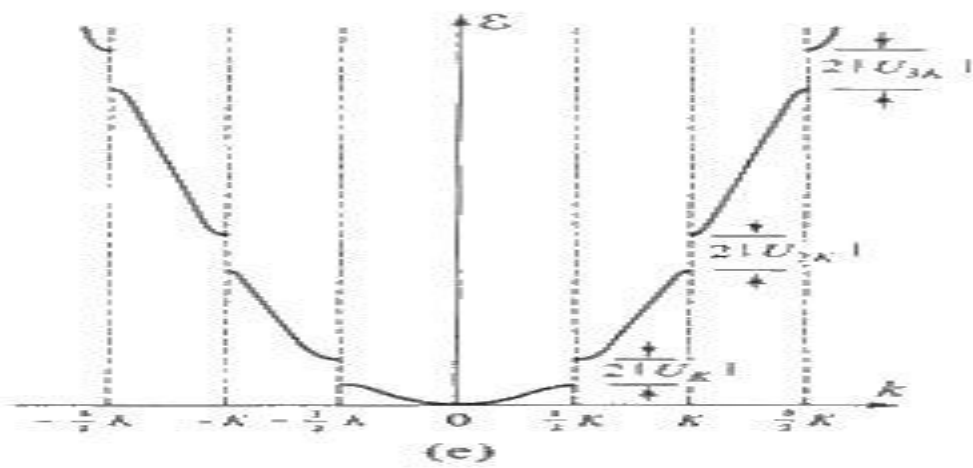
Zona ridotta



Energia dell'elettrone in una dimensione: schema della zona estesa.



Energia dell'elettrone in una dimensione: schema della zona ridotta.



Suppongo di partire dalle funzioni d'onda di elettroni liberi (onde piane) e introdurre un potenziale periodico cristallino molto debole. A bordo-zona si apre un **gap energetico** nelle bande pari a $2U$, essendo U il potenziale periodico cristallino. Consideriamo un potenziale $U(x)$ periodico di periodo a : $U(x+a)=U(x)$
Possiamo espanderlo in serie di Fourier:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx} \quad G = \frac{2\pi}{R} n, \quad U_G = \frac{2}{R} \int_0^R U(x) e^{-iGx} dx$$

L'eq. di Schrodinger diventa: $\left(\frac{p^2}{2m} + U(x) \right) \psi(x) = \left(\frac{p^2}{2m} + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = \varepsilon \psi(x)$

Anche la funzione d'onda (di Bloch) può essere espansa in serie di Fourier:

$$\psi(x) = \sum_k c_k e^{ikx} \quad c_k = \frac{2}{R} \int_0^R \psi(x) e^{-ikx} dx$$

L'eq. di Schrodinger diventa: $\sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_k e^{ikx} + \sum_G \sum_k U_G c_k e^{i(k+G)x} = \varepsilon \sum_k c_k e^{ikx}$

Che ha soluzione per: $(\lambda_k - \varepsilon) c_k + \sum_G U_G c_{k-G} = 0 \quad \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Cerchiamo le soluzioni a bordo zona ($k=\pi/a=G/2$)

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} \right)^2$$

Per esempio, prendo un potenziale del tipo:

$$U(x) = aU_0 \sum_{s=1}^M \delta(x - sa) \quad (\text{con } Ma = 1, M = 1/a)$$

Somma di $M=1/a$
addendi
 $\cos(2\pi n)=+1$

$$U_G = \int_0^1 U(x) \cos(Gx) dx = aU_0 \sum_{s=1}^M \int_0^1 \delta(x - sa) \cos(Gx) dx = aU_0 \sum_{s=1}^M \cos(Gsa) = U_0$$

Per la periodicità nello spazio k (periodico di periodo G) mi restringo alla prima zona di Brillouin.

Il sistema di equazioni

$$(\lambda_k - \varepsilon) c_k + \sum_G U_G c_{k-G} = 0$$

diventa:

$$(\lambda - \varepsilon) c_{1/2G} + U c_{-1/2G} = 0$$

$$(\lambda - \varepsilon) c_{-1/2G} + U c_{1/2G} = 0$$

$$\sum_G U_G c_{k-G} = U \sum_G c_{k-G} \approx U c_{k-G}$$

Tengo solo il termine
dominante dello sviluppo

La soluzione non banale è:

$$\varepsilon = \lambda \pm U$$

Cioè un potenziale di ampiezza U produce a bordo zona un gap di $2U$

La funzione d'onda in questo caso si può scrivere:

$$\psi(x) = e^{iGx/2} \pm e^{-iGx/2}$$

Studiamo l'andamento di ε vicino a bordo zona

$$\psi(x) = c_k e^{ikx} + c_{k-G} e^{i(k-G)x}$$

$$(\lambda_k - \varepsilon)c_k + \sum_G U_G c_{k-G} = 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{aligned} (\lambda_k - \varepsilon)c_k + U c_{k-G} &= 0 \\ (\lambda_{k-G} - \varepsilon)c_{k-G} + U c_k &= 0 \end{aligned}$$

Da cui:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + U^2}$$

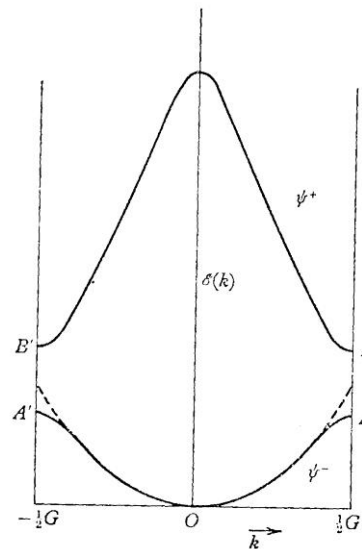
Introduciamo la distanza dal bordo zona $\delta = k - G/2$ e espandiamo in serie la radice

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G^2 + \delta^2 \right) \pm \sqrt{4\lambda \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m} + U^2} \cong \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G^2 + \delta^2 \right) \pm U \left[1 + 2 \left(\frac{\lambda}{U^2} \right) \left(\frac{\hbar^2 \delta^2}{2m} \right) \right]$$
$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} \right)^2$$

Chiamando ε_{\pm} le due soluzioni trovate esattamente a bordo zona:

$$\varepsilon_{\delta}(\pm) = \varepsilon(\pm) + \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2\lambda}{U} \right)$$

Cioè vicino a bordo zona l'energia ha un andamento quadratico in δ per cui la curva di dispersione si avvicina a bordo zona con pendenza nulla



Energia dell'elettrone in una dimensione: schema della zona ridotta.