

## **Richiami su conduttività, bande di energia, portatori, etc**

Elettronica: Tecnologia alla base di molte altre tecnologie

→ Meta-tecnologia

Dispositivi elettronici: passivi, attivi (← generazione di potenza)

Basati su uso intelligente del trasporto di carica elettrica → Corrente

→ Interesse per proprietà dei materiali rispetto al trasporto di carica

Materiale più semplice: vuoto

Elettroni in moto sotto l'azione di campi elettrici e magnetici

→ Tecnologia tubi a vuoto (anni '20 - anni '50)

Obsoleta tranne che per applicazioni particolari (radar, acceleratori, ...)

Moto di *elettroni e ioni positivi* in un gas

Formazione di coppie elettrone-ione a temperatura  $T$ : agenti ionizzanti

Moto elettroni ioni spontaneo: casuale, libero + collisioni

Volo libero fra le collisioni + Applicazione di un campo elettrico

Portatore  $j$ -esimo:

$$m\mathbf{u}_j^f = m\mathbf{u}_j + q\mathbf{E}t_j \quad \text{incremento } q \cdot t_j \text{ di } m \text{ fra due collisioni}$$

Sommando su tutti i portatori:

$$m \sum_j \mathbf{u}_j^f = \sum_j (m\mathbf{u}_j + q\mathbf{E}t_j)$$

$$\rightarrow m\bar{\mathbf{u}}^f = \frac{m}{N} \sum_j \mathbf{u}_j + \frac{1}{N} \sum_j q\mathbf{E}t_j \quad q \cdot t_j \text{ di moto media}$$

$$\frac{1}{N} \sum_j m\mathbf{u}_j = 0 \quad \text{direzioni casuali}$$

→ Azzeramento della vel. media dopo ogni collisione

$$\rightarrow m\bar{\mathbf{u}}^f = q\mathbf{E} \frac{\sum_j t_j}{N} = q\mathbf{E}\tau \quad \tau \text{ tempo medio fra collisioni}$$

Densità di corrente:

$$\mathbf{J} = Nq\bar{\mathbf{u}} = Nq \left( \frac{\mathbf{E}q\tau}{m} \right) = \frac{Nq^2\tau}{m} \mathbf{E}$$

$$\rightarrow \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

Due tipi di portatori:

$$\mathbf{J} = (\mathbf{J}^+ + \mathbf{J}^-) = \left( q \frac{N_+ q \tau_+}{m_+} + (-q) \frac{N_- (-q) \tau_-}{m_-} \right) \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}$$

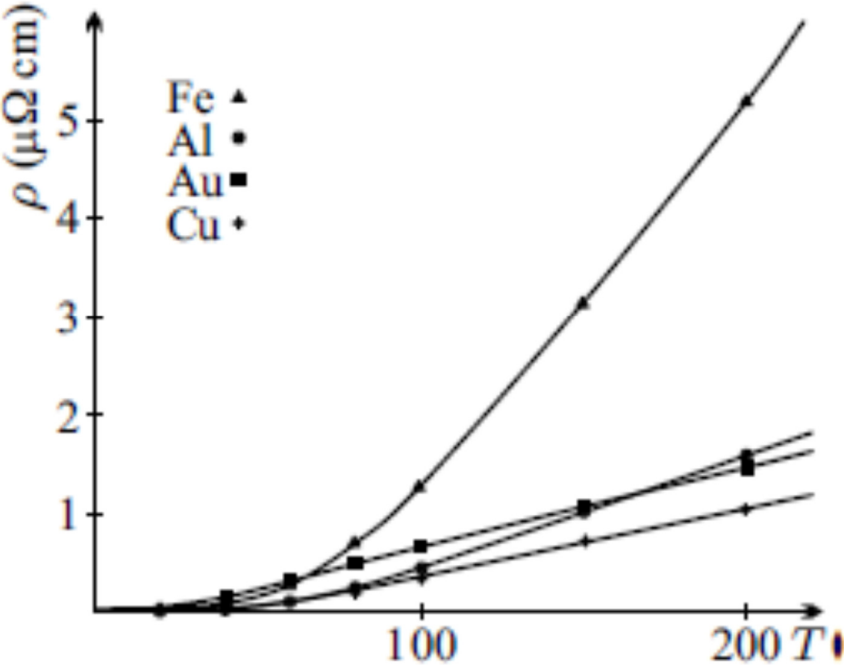
$$\rightarrow \sigma = q^2 \left( \frac{N_+ \tau_+}{m_+} + \frac{N_- \tau_-}{m_-} \right) \quad \text{conduttività del gas}$$

→ Tecnologia tubi a gas, obsoleta anche lei

Material	$\rho$ ( $\Omega\cdot\text{m}$ ) at 20 °C	Resistivity	$\sigma$ (S/m) at 20 °C	Conductivity
Silver	$1.59\times 10^{-8}$		$6.30\times 10^7$	
Copper	$1.68\times 10^{-8}$		$5.96\times 10^7$	
Annealed copper	$1.72\times 10^{-8}$		$5.80\times 10^7$	
Gold	$2.44\times 10^{-8}$		$4.10\times 10^7$	
Aluminum	$2.82\times 10^{-8}$		$3.5\times 10^7$	
Calcium	$3.36\times 10^{-8}$		$2.98\times 10^7$	
Tungsten	$5.60\times 10^{-8}$		$1.79\times 10^7$	
Zinc	$5.90\times 10^{-8}$		$1.69\times 10^7$	
Nickel	$6.99\times 10^{-8}$		$1.43\times 10^7$	
Lithium	$9.28\times 10^{-8}$		$1.08\times 10^7$	
Iron	$1.0\times 10^{-7}$		$1.00\times 10^7$	
Platinum	$1.06\times 10^{-7}$		$9.43\times 10^6$	
Tin	$1.09\times 10^{-7}$		$9.17\times 10^6$	
Carbon steel	$(10^{10})$		$1.43\times 10^{-7}$	
Lead	$2.2\times 10^{-7}$		$4.55\times 10^6$	
Titanium	$4.20\times 10^{-7}$		$2.38\times 10^6$	
Grain oriented electrical steel	$4.60\times 10^{-7}$		$2.17\times 10^6$	
Manganin	$4.82\times 10^{-7}$		$2.07\times 10^6$	
Constantan	$4.9\times 10^{-7}$		$2.04\times 10^6$	
Stainless steel	$6.9\times 10^{-7}$		$1.45\times 10^6$	
Mercury	$9.8\times 10^{-7}$		$1.02\times 10^6$	
Nichrome	$1.10\times 10^{-6}$		$9.09\times 10^5$	
GaAs	$5\times 10^{-7}$ to $10\times 10^{-3}$		$5\times 10^{-8}$ to $10^3$	
Carbon (amorphous)	$5\times 10^{-4}$ to $8\times 10^{-4}$		$1.25$ to $2\times 10^3$	
Carbon (graphite)	$2.5\times 10^{-6}$ to $5.0\times 10^{-6}$ //basal plane $3.0\times 10^{-3}$ $\perp$ basal plane		$2$ to $3\times 10^5$ //basal plane $3.3\times 10^2$ $\perp$ basal plane	
Carbon (diamond)	$1\times 10^{12}$		$\sim 10^{-13}$	
Germanium	$4.6\times 10^{-1}$		$2.17$	
Sea water	$2\times 10^{-1}$		$4.8$	
Drinking water	$2\times 10^1$ to $2\times 10^3$		$5\times 10^{-4}$ to $5\times 10^{-2}$	
Silicon	$6.40\times 10^2$		$1.56\times 10^{-3}$	
Wood (damp)	$1\times 10^3$ to $4$		$10^{-4}$ to $10^{-3}$	
Deionized water	$1.8\times 10^5$		$5.5\times 10^{-6}$	
Glass	$10\times 10^{10}$ to $10\times 10^{14}$		$10^{-11}$ to $10^{-15}$	
Hard rubber	$1\times 10^{13}$		$10^{-14}$	
Wood (oven dry)	$1\times 10^{14}$ to $16$		$10^{-16}$ to $10^{-14}$	
Sulfur	$1\times 10^{15}$		$10^{-16}$	
Air	$1.3\times 10^{16}$ to $3.3\times 10^{16}$		$3\times 10^{-15}$ to $8\times 10^{-15}$	
Paraffin wax	$1\times 10^{17}$		$10^{-18}$	
Fused quartz	$7.5\times 10^{17}$		$1.3\times 10^{-18}$	
PET	$10\times 10^{20}$		$10^{-21}$	
Teflon	$10\times 10^{22}$ to $10\times 10^{24}$		$10^{-25}$ to $10^{-23}$	

Isolanti, conduttori, semiconduttori

Andamento con T della resistività dei metalli



Materiale: conduttore

Modello di Drude: gas di elettroni liberi, ma confinati entro il cristallo

Ioni positivi fissi nei siti reticolari → Solo corrente di  $e$

1  $e$  libero/atomo →  $N = 8.5 \cdot 10^{22} e \text{ cm}^{-3} = 8.5 \cdot 10^{28} e \text{ m}^{-3}$

Tempo di rilassamento = Intervallo medio fra due collisioni

$$\tau = \frac{\sigma m}{Ne^2} = \frac{5.8 \cdot 10^7 \cdot 9.110^{-31}}{8.5 \cdot 10^{28} \cdot 2.610^{-38}} s \approx 2.4 \cdot 10^{-14} s \quad \text{Rame}$$

Vel. a  $T$  ambiente :

Usiamo statistica di Maxwell-Boltzmann

→ Equipartizione dell'energia

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 10^7 \text{ cms}^{-1}$$

→  $\bar{v} \tau \approx 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  cammino libero medio fra due collisioni

Passo reticolare  $\sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm} < \bar{v} \tau$

→ OK resistività originata da collisioni, ma questione non ben chiarita

[Ma: Perché il cammino libero medio è così grande?]

→ OK con ipotesi di 'elettroni liberi'

→ OK per giustificare legge di Ohm

→ KO: Assumendo il cammino libero medio  $\bar{l} \sim$  indipendente da  $v$

$$\rightarrow \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{Ne^2} \tau = \frac{m}{Ne^2} \frac{\bar{l}}{\bar{v}} = \frac{m^{3/2}}{Ne^2} \frac{\bar{l}}{\sqrt{3kT}} \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \neq \frac{1}{T} \quad \text{sperimentale}$$

## Modello di Sommerfeld

Elettroni liberi nel metallo: eq. di Schrodinger

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

Sol. a onda piana:  $\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z}$

Cond. al contorno: Periodiche

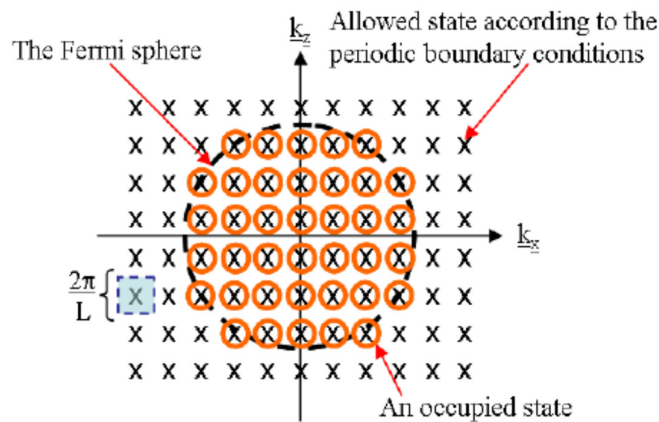
(← Consentono di costruire un insieme completo di stati base)

$$\psi(x) = \psi(x+L) \rightarrow e^{ik_x x} = e^{ik_x(x+L)} \rightarrow e^{ik_x L} = 1 \rightarrow k_x L = 2n_x \pi$$

$$\rightarrow k_x = n_x \frac{2\pi}{L}, \text{ simile per } k_y, k_z$$

Vettori nello spazio dei numeri d'onda:

Discreti, su un reticolo regolare



$$k_x = n_x \frac{2\pi}{L} \rightarrow n_x = \frac{L}{2\pi} k_x, \text{ simile per } n_y, n_z$$

$$\rightarrow n = n_x n_y n_z = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 k_x k_y k_z, \text{ n. stati disponibili con n. d'onda fra 0 e } (k_x, k_y, k_z)$$

$n$  quasi funzione continua di  $\mathbf{k}$

$$\rightarrow dn = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 dk_x dk_y dk_z \rightarrow \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \text{ densita' degli stati nello spazio dei n. d'onda}$$

Energia di un dato stato:

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

2 elettroni/stato (Principio di Pauli)

→  $N$  elettroni riempiono 'a cipolla' tutti gli stati a partire da quello con  $E$  piu' bassa

→ Sfera di Fermi nello spazio dei n.d'onda ( o degli impulsi)

Raggio sfera di Fermi per  $N$  elettroni:

$$N = \int dn = \int 2 \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 dk_x dk_y dk_z = 2 \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_0^{k_F} k^2 dk d\Omega = 2 \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

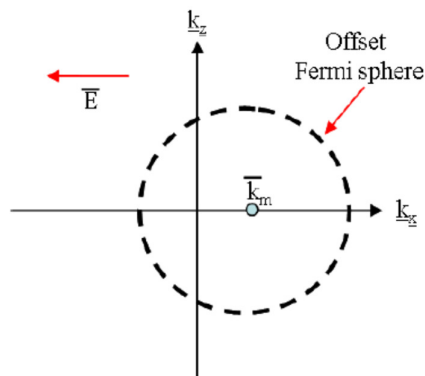
$$\rightarrow k_F^3 = \frac{3N}{8\pi} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{3N(\pi)^3}{\pi L^3} = 3\pi^2 n, \quad n \text{ densita' volumetrica di elettroni}$$

$$\rightarrow k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

$$\rightarrow E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

$$\rightarrow v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3} \gg \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Effetto di un campo elettrico  $E$  sulla sfera di Fermi: *Offset*



Perdita di energia per collisioni:

$$\frac{dk_m}{dt} = \underbrace{-\frac{e}{\hbar} E}_{\text{incremento}} - \underbrace{\frac{k_m}{\tau}}_{\text{decremento}}$$

Equilibrio:

$$-\frac{e}{\hbar} E - \frac{\bar{k}_m}{\tau} = 0 \rightarrow \bar{k}_m = -\frac{eE\tau}{\hbar}$$

$$\rightarrow v_d = \frac{\bar{p}_m}{m} = \frac{\hbar \bar{k}_m}{m} = -\frac{eE\tau}{m} \quad \text{vel. di drift}$$

$$\rightarrow j = -Ne v_d = \frac{Ne^2\tau E}{m} = \sigma E \quad \text{dens. di corrente}$$

$$\rightarrow \sigma = \frac{Ne^2\tau}{m} \quad \text{conduttività}$$

Simile a modello di Drude:

$$\tau_{Sommerfeld} \sim \tau_{Drude}, v_F \gg v_{Boltzmann}$$

$$\rightarrow v_F \tau \gg a \quad \text{in questo caso}$$

Effetto molto più marcato rispetto al modello di Drude

Tuttavia, nel contesto quantistico il problema resistività cambia:

Originata non da urti con il reticolo

(assenti; funzione d'onda periodica: periodo = passo reticolare, v. dopo)

ma da collisioni con *fononi* (vibrazioni reticolari quantizzate), *impurità*

Moto elettroni = propagazione della funzione d'onda

Approssimazione di Sommerfeld: Potenziale costante  $\rightarrow$  Inadeguata

$\rightarrow$  Necessita di migliore approssimazione nell'eq. di Schrodinger  $\rightarrow$  Potenziale periodico

$\rightarrow \psi$  non perturbata dagli ioni nei siti reticolari (uguale periodicità)

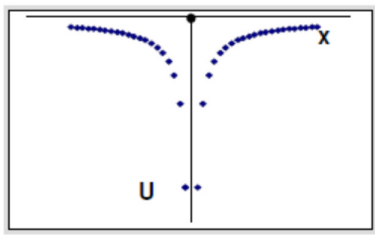
$$\text{In un reticolo perfetto } \tau \rightarrow \infty \quad \rightarrow \quad \sigma \rightarrow \infty$$

$\rightarrow$  Perturbata da irregolarità nel reticolo, originate da:

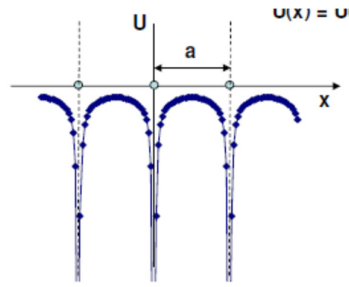
$$\left. \begin{array}{l} \text{vibrazioni reticolari, densità} \propto T \\ \text{impurità, difetti,} \sim \text{indipendenti da } T \end{array} \right\} \rightarrow \text{Spiegata } \rho = \rho(T)$$



## Modello di Bloch: Potenziale periodico



Potenziale singolo ione nel reticolo



Potenziale periodico

### Teorema di Bloch: Caso 1D

$$V \text{ periodico} \leftrightarrow V(x+a) = V(x) \rightarrow \psi(x+a) = e^{ika} \psi(x)$$

Infatti:

$$D \text{ operatore spostamento } a: D[f(x)] = f(x+a)$$

$$V \text{ periodico} \rightarrow [H, D] = 0$$

→ Autostati di  $H$  sono autostati di  $D$ :

$$D\psi = \lambda\psi \rightarrow \psi(x+a) = \lambda\psi(x)$$

$D$  in generale non hermitiano →  $\lambda$  numero complesso →  $\lambda = e^{ika}$ ,  $k$  opportuno

$$|\psi(x+a)|^2 = |\lambda|^2 |\psi(x)|^2 \rightarrow \lambda \text{ pura fase}$$

Per determinare  $k$ : Cond. al contorno periodiche

[Come se il reticolo 1D fosse infinito...]

$$\rightarrow \psi(x+Na) = \psi(x)$$

$$\rightarrow e^{iNka} \psi(x) = \psi(x)$$

$$\rightarrow e^{iNka} = 1 \rightarrow Nka = 2n\pi$$

$$\rightarrow k = \frac{2n\pi}{Na}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad k \text{ reale}$$

Estensione: Caso 3D

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}), \quad \mathbf{R} = n_x \mathbf{a}_x + n_y \mathbf{a}_y + n_z \mathbf{a}_z, \quad \mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{e}}_x + k_y \hat{\mathbf{e}}_y + k_z \hat{\mathbf{e}}_z$$

Teorema di Bloch in forma equivalente:

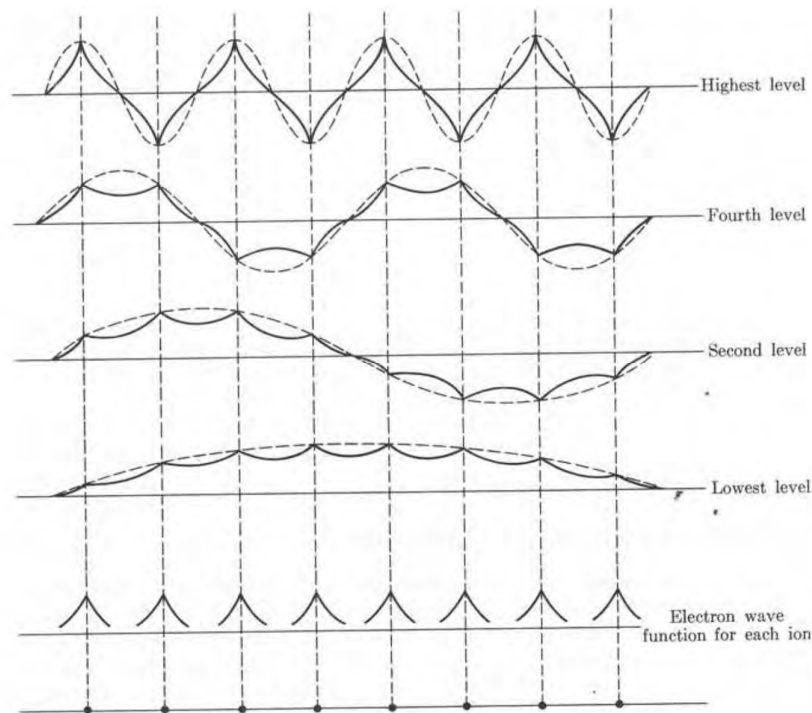
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{essendo } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \text{ periodica sul reticolo}$$

Infatti:

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

→ Funzione d'onda: Onda piana modulata da funzione periodica sul reticolo, etichettata da  $\mathbf{k}$

Esempi di modulazione



Consente di considerare gli elettroni di conduzione non soggetti a campi esterni come '*elettroni di Bloch*': Particelle quasi libere

Possibili valori dell'impulso: Quantizzati, molto ravvicinati

$N$  siti reticolari  $\rightarrow N$  valori di impulso  $\rightarrow N$  stati

$\hbar\mathbf{k}$ : impulso cristallino

Non e' l'impulso dell'elettrone, ma lo e' quasi dove la modulazione periodica dell'onda piana e' modesta

Problema generale:

Trovare autofunzioni e autovalori dell'energia per un elettrone in un potenziale periodico

Di fatto, problema ricondotto alla determinazione della relazione fra  $E$  e  $\mathbf{k}$

Possibile restringere  $\mathbf{k}$  alla *prima zona di Brillouin*

Infatti, se  $\mathbf{k}$  e' nella prima zona di Brillouin:

$\mathbf{G} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3$  vettore del reticolo reciproco

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

passando a  $\mathbf{k}'$  in un'altra zona:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} : e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \rightarrow e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \underbrace{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}}_{=1} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

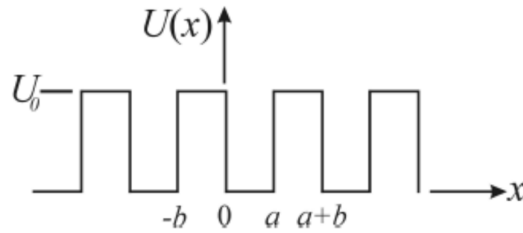
$$\rightarrow \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$$

In sintesi:

Funzioni d'onda di Bloch corrispondenti a impulsi cristallini che differiscono da quelli della I zona di Brillouin per un vettore del reticolo reciproco sono identiche

$\rightarrow$  Descrivono lo stesso stato, con energia diversa

Esempio: Potenziale di Kronig-Penney



Soluzioni nelle due zone:

$$\psi_I(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}$$

$$\psi_{II}(x) = Ce^{Qx} + De^{-Qx}$$

Raccordo in  $x = 0$ :

$$A + B = C + D$$

$$iK(A - B) = Q(C - D)$$

Teorema di Bloch:

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

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{-b} = \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_a e^{ik(a+b)}$$

Quindi:

$$Ce^{-Qb} + De^{Qb} = (Ae^{iKa} + Be^{-iKa})e^{ik(a+b)}$$

$$Q(Ce^{-Qb} - De^{Qb}) = iK(Ae^{iKa} - Be^{-iKa})e^{ik(a+b)}$$

$k$  numero d'onda  $\neq K$

$K, Q$  determinano energia dell'elettrone:

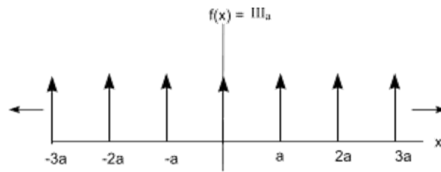
$$\begin{cases} E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \\ U_0 - E = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \end{cases}, \quad E < U_0$$

$\rightarrow$  4 equazioni, soluz. se det. coefficienti = 0  $\rightarrow$  Eq. per  $K, Q$ :

$$\left[ (Q^2 - K^2) / 2QK \right] \sinh Qb \sin Ka + \cosh Qb \cos Ka = \cos k(a+b) = \cos \frac{2\pi n}{N}$$

Se  $b \rightarrow 0, U_0 \rightarrow \infty$  con  $P = \frac{Q^2 ab}{2}$  finito

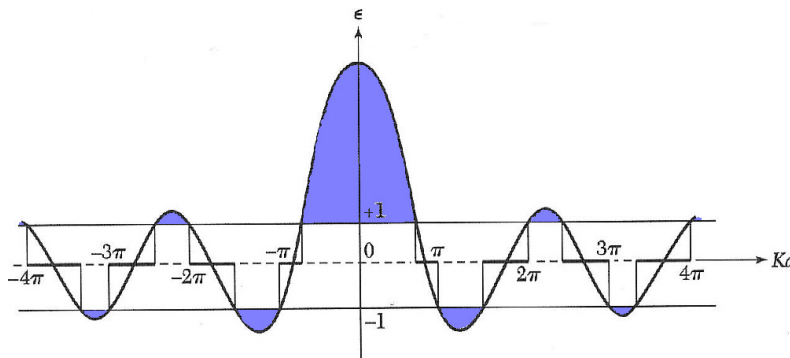
→ Successione periodica di potenziali a  $\delta$  ('pettine di Dirac')



→  $Q \gg K, Qb \ll 1$

→  $\frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka = \cos ka = \cos \frac{2\pi n}{N}$  Eq. per  $K$ ;  $n = 0, \dots, N-1$

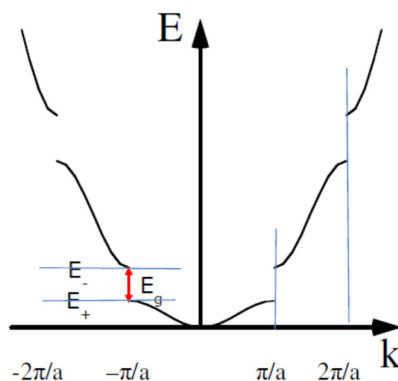
Insieme di  $N$  valori ravvicinati di  $k$  → Banda ~ continua di energia per l'elettrone



→  $Ka$  ammissibili: funzione compresa fra -1 e +1 (←  $\cos ka$ )

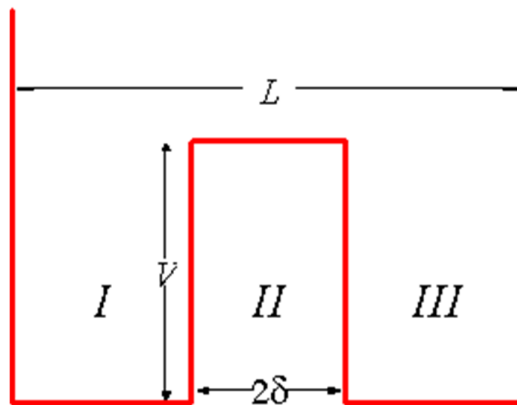
→  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  solo in certi intervalli → bande permesse/proibite

Discontinuita' per  $k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}, \dots$ : Gap



Origine fisica della struttura a bande di energia:

Doppia buca di potenziale



Separazione fra le buche  $\gg$  Larghezza buche: Ogni buca  $\sim$  indipendente

→ Autofunzioni localizzate in una delle due,  $\psi_L$  e  $\psi_R$

→ Stessa energia

→ Ogni livello ha degenerazione 2

Separazione fra le buche  $<$   $\sim$  Larghezza buche: Tunneling fra le buche

→ Autofunzioni delocalizzate

→  $\psi_+$  e  $\psi_-$ , combinazioni lineari di  $\psi_L$  e  $\psi_R$  con parità opposta

→ Splitting dei 2 livelli prima degeneri (effetto diverso di  $V$  su  $\psi_+$  e  $\psi_-$ )

Estensione a  $N \gg 1$  buche ( $\sim$  pot. periodico):

Splitting dei livelli  $N$ -volte degeneri in bande

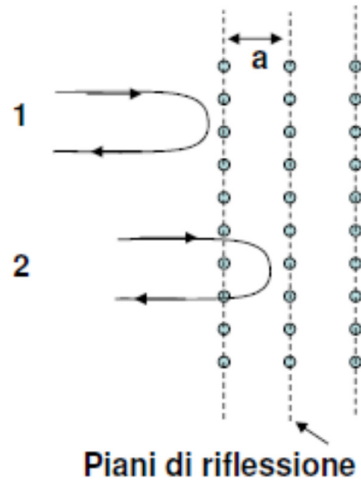
Origine fisica delle gap:

Riflessione di Bragg delle onde elettroniche dai piani cristallini

→ Origine di onda regressiva sovrapposta a quella progressiva

→ Onda stazionaria

$$\psi_{\pm} = C \left[ e^{i(kx - \omega t)} \pm e^{-i(kx + \omega t)} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} A \left[ e^{ikx} \pm e^{-ikx} \right] e^{-i\omega t}$$



$$\rightarrow: k = \pm \frac{n\pi}{a} \rightarrow 2 \text{ soluzioni}$$

$$\psi_{\pm} = C \left[ e^{i(kx - \omega t)} \pm e^{-i(kx + \omega t)} \right] = \frac{1}{\sqrt{2}} A \left[ e^{ikx} \pm e^{-ikx} \right] e^{-i\omega t}$$

$$\psi_{+} = \frac{1}{\sqrt{2}} A \left[ e^{ikx} + e^{-ikx} \right] e^{-i\omega t} = \frac{1}{\sqrt{2}} 2A \cos(kx) e^{-i\omega t}$$

$$\psi_{-} = \frac{1}{\sqrt{2}} A \left[ e^{ikx} - e^{-ikx} \right] e^{-i\omega t} = \frac{1}{\sqrt{2}} 2iA \sin(kx) e^{-i\omega t}$$

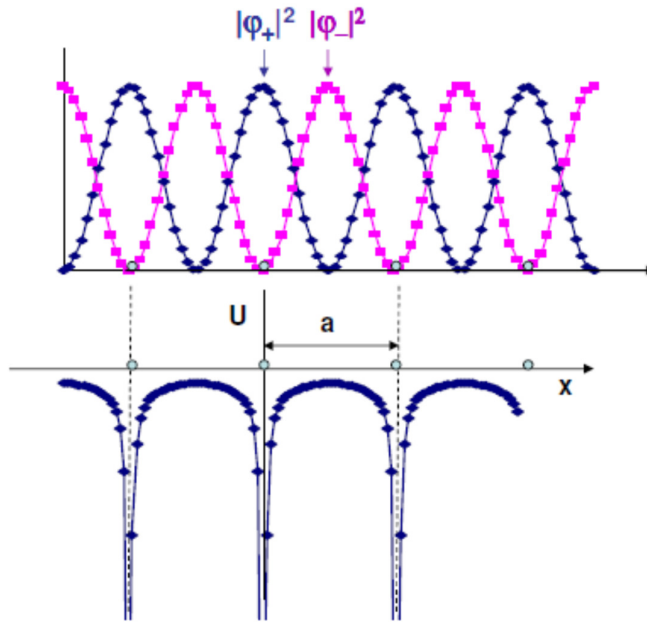
$$\psi_{+}^* \psi_{+} = 2A^2 \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$\psi_{-}^* \psi_{-} = 2A^2 \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$E_g = E_{-} - E_{+} = \int_{x=0}^a V(x) \left[ |\psi_{-}|^2 - |\psi_{+}|^2 \right] dx$$

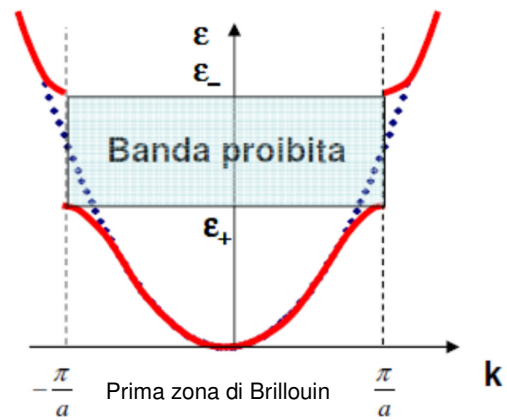
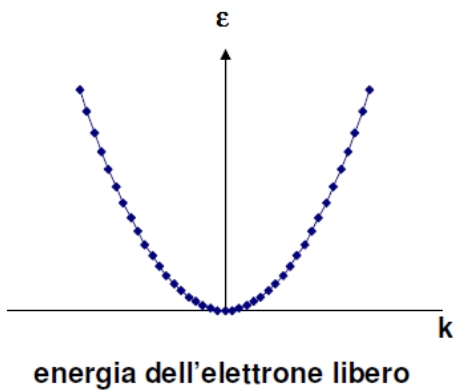
$$\rightarrow E_{+} - E_{-} \cong \frac{2}{a} \int_{x=0}^a V(x) \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx$$

Intepretazione delle due energie differenti agli estremi delle gap:



$\psi_-$  : in media piu' lontano dagli ioni  $\rightarrow E_-$  piu' alta

$\psi_+$  : in media piu' vicino agli ioni  $\rightarrow E_+$  piu' bassa



energia dell'elettrone quasi libero



Rel. di dispersione fra energia e impulso

Elettrone libero:

$$E(k) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{rel. parabolica}$$

Elettrone quasi-libero (interazione debole con il reticolo):

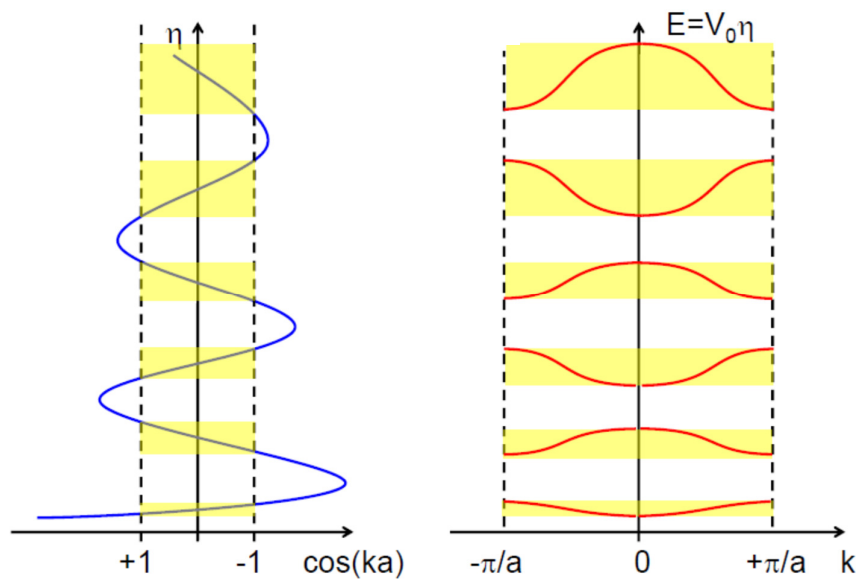
$$E(k) \begin{cases} = E_1, E_2 & \text{doppio valore per } \mathbf{k} = \mathbf{G} \text{ (Gap)} \\ = E' & \text{valore singolo distorto per } \mathbf{k} \sim \mathbf{G} \\ \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & \text{valore singolo } \textit{parabolico} \text{ per } \mathbf{k} \neq \mathbf{G} \end{cases}$$

Rappresentazione a zona ridotta della relazione di dispersione

$E = E(k)$  e delle bande :

Tutto riportato alla I zona di Brillouin

Relazione fra bande permesse e proibite:



In ogni banda permessa:

$2N$  stati distinti (energia & spin)

Ogni elettrone atomico (non solo quelli di valenza) occupa uno stato di una banda permessa  $\rightarrow$  Il n. di bande riempite dipende da  $Z$

Atomi con 2 elettroni di valenza:

Ultima banda permessa completamente riempita

Atomi con 1 elettrone di valenza:

Ultima banda riempita a meta'

Isolanti & Semiconduttori:

Ultima banda completamente riempita (B. valenza)  
Banda successiva completamente vuota (B. conduzione) } a  $T = 0$ ; separazione  $E_g$

Metalli:

Ultima banda completamente riempita (B. valenza)  
Banda successiva parzialmente vuota (B. conduzione) } a  $T = 0$

Semimetalli:

Ultima banda completamente riempita (B. valenza)  
Banda successiva parzialmente vuota (B. conduzione) } a  $T = 0$   
& B. di valenza sovrapposta in parte a B. conduzione }  
(Può avvenire in certe condizioni)

Isolanti & Semiconduttori:

A  $T = 0$  nessuna conduzione: elettroni non hanno stati liberi in cui situarsi acquistando energia dal c. elettrico esterno

A  $T > 0$  attivazione termica, minima per gli isolanti ( $E_g \gg kT$ ),  
più sostanziale per i semiconduttori ( $E_g > kT$ )

→  $\sigma \nearrow$  per  $T \nearrow$  causa aumento termico concentrazione

Metalli:

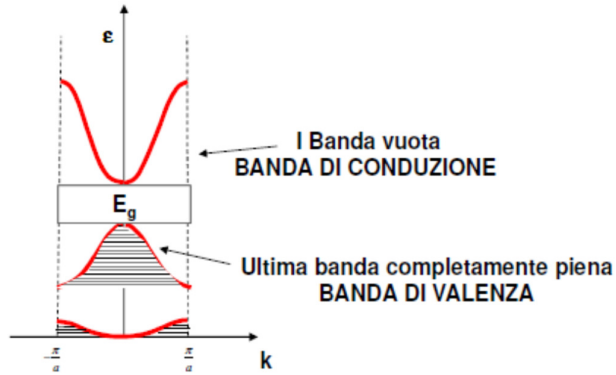
A  $T = 0$  conduzione: elettroni trovano stati liberi

→  $\sigma \searrow$  per  $T \nearrow$  causa aumento termico scattering da fononi

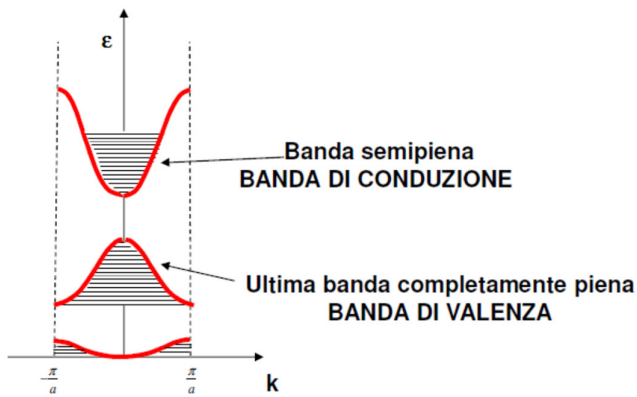
Semimetalli:

Come metalli, anche se riempimento bande come isolanti

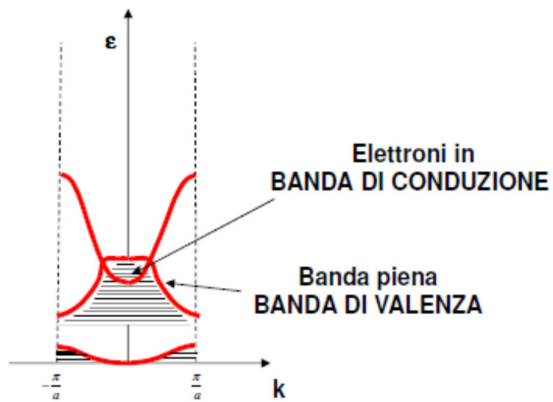
Possibili strutture a bande:



Isolanti  
Semiconduttori



Metalli



Semimetalli

Distorsione della rel. parabolica fra  $E$  e  $k$  :

Possibile descriverla introducendo una *massa efficace* per i portatori

Concetto di massa efficace: legato a proprieta' ondulatorie del moto dei portatori

Elettrone: Pacchetto d'onde  $\rightarrow$  Vel. elettrone = Vel. di gruppo

$$\rightarrow \mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} \omega = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon$$

$$\rightarrow \mathbf{F} = m^* \mathbf{a} = m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m^* \underbrace{\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{v}}_{\nabla_{k_x} v_x, \nabla_{k_y} v_y, \nabla_{k_z} v_z} \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{m^*}{\hbar^2} \underbrace{\frac{d^2 \varepsilon}{d\mathbf{k}^2}}_{\nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{v}} \frac{d(\hbar \mathbf{k})}{dt}$$

$$\frac{d^2 \varepsilon}{d\mathbf{k}^2} \equiv \frac{d^2 \varepsilon}{dk_i dk_j} \quad \text{grandezza con 9 componenti: tensore di massa efficace}$$

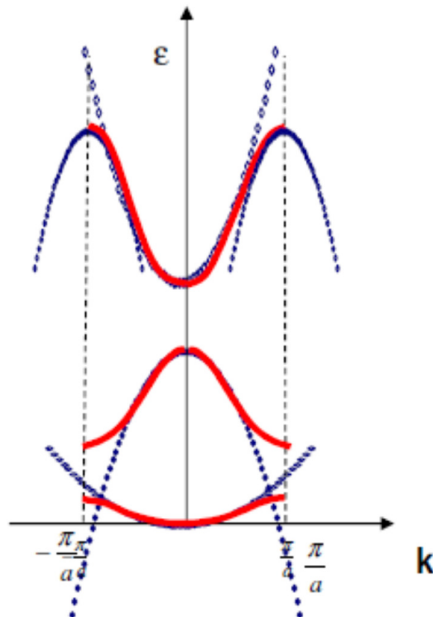
$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad \left. \begin{array}{l} \mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \end{array} \right\} \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{m^*}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{d\mathbf{k}^2} \frac{d\mathbf{p}}{dt} \rightarrow \frac{m^*}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{d\mathbf{k}^2} = 1$$

$$\rightarrow (m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{d\mathbf{k}^2}, \quad m^* \text{ massa efficace}$$

Significato:

$$\frac{a_i}{\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk_i dk_j}} = F_j \rightarrow \text{Caso generale: } \mathbf{a} \not\parallel \mathbf{F}$$

$\rightarrow$  In principio:  $m^*$  dipendente dalla direzione; nel caso piu' semplice scalare



Rel di dispersione in approssimazione parabolica :  $m^*$  indipendente da  $k$   
 Per semplicita', caso unidimensionale:

$$E(k) = E(k_0) + \underbrace{\frac{dE}{dk}}_{=0 \text{ (minimo)}} \Big|_{k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dk^2} \Big|_{k_0} (k - k_0)^2 \approx E(k_0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_0)^2$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{dk^2} \Big|_{k_0}} \rightarrow \text{Segno di } m^* \text{ legato a concavita'} \rightarrow \pm !!$$

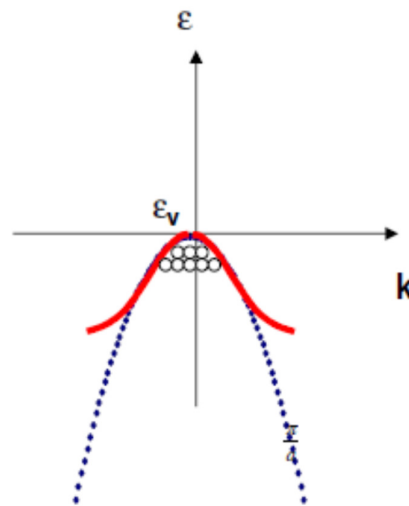
Massa efficace negativa: concetto difficile da maneggiare  
 Azione di un campo esterno:

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) = m^* \mathbf{a} \rightarrow \mathbf{a} = \frac{q}{m^*} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

→ Ridefiniamo:

$$\begin{cases} m^* \rightarrow |m^*| \\ q \rightarrow \pm q \text{ secondo il segno } \pm \text{ di } m^* \end{cases} \rightarrow \text{Relazione fra } \mathbf{F} \text{ e } \mathbf{a} \text{ invariata}$$

$q > 0$ : lacuna = stato vuoto in una banda permessa



→ Moto portatori in un potenziale periodico:  
 elettroni in BC  
 lacune in BV

Confronto fra osservabili in modelli alla Sommerfeld e alla Bloch

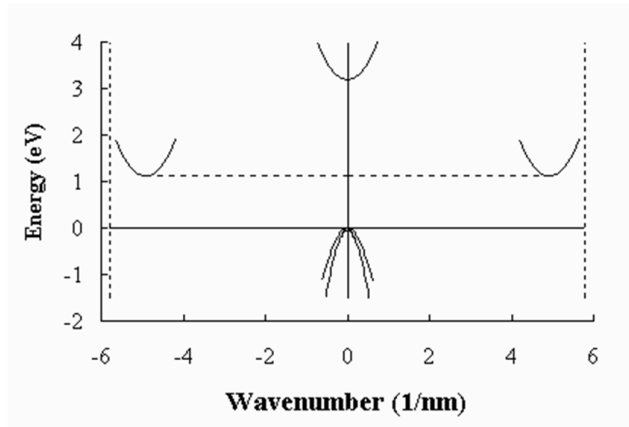
	Sommerfeld	Bloch
<b>Numeri quantici</b>	$\underline{k}$	$n, \underline{k}$
<b>valori dei n. quantici</b>	$k = \frac{2\pi}{a} \frac{m}{N} \quad (1)$	n = set infinito di interi positivi $\underline{k}$ = tutti i valori permessi dalla (1) entro la I zona di Brillouin
<b>Funzione d'onda</b>	$\varphi_k(\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}$	$\varphi_k(\underline{r}) = u_k(\underline{r}) e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}$ $u_k(\underline{r}) = u_k(\underline{r} + \underline{R})$ con $\underline{R}$ vettore di reticolo cristallino
<b>Energia</b>	$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	$\varepsilon_n(\underline{k}) = \varepsilon_n(\underline{k} + \underline{G})$ con $\underline{G}$ vettore di reticolo cristallino
<b>momento</b>	$\hbar k$ momento elettronico	$\hbar k$ momento cristallino
<b>massa</b>	$m_e = 0.911 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$	$m = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2\varepsilon}{dk^2}\right)}$
<b>Velocità</b>	$\underline{v} = \frac{\hbar \underline{k}}{m}$	$\underline{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\underline{k})}{\partial \underline{k}}$

Complicazioni legate alla struttura 3D del cristallo:

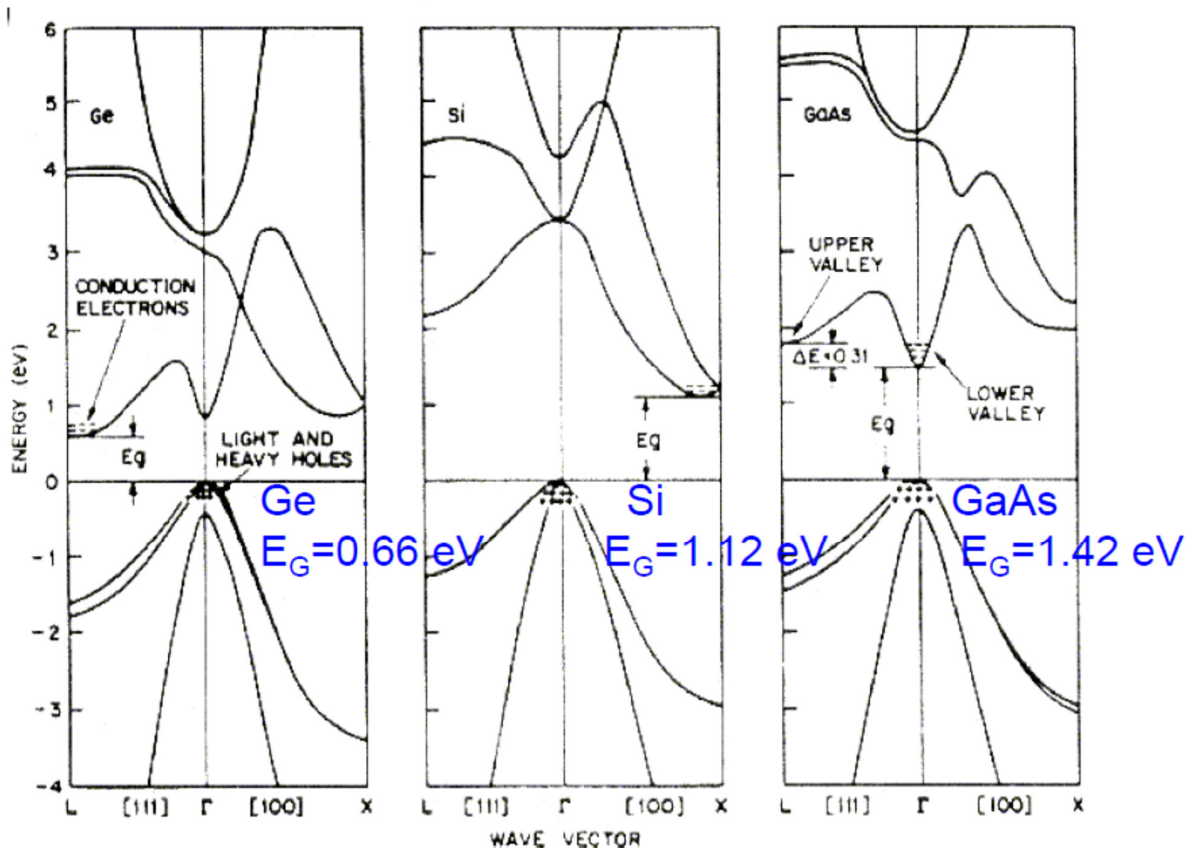
Dipendenza da direzione

Presenza di piu' di una banda di valenza

Es: Si nella direzione cristallina (1,0,0)



## Ge, Si e GaAs



Massa efficace nei cristalli semiconduttori piu' usati

*GaAs*

Elettroni:  $m^*$  indipendente dalla direzione  $\approx 0.067 m_e$

Lacune:  $m^*$  indipendente dalla direzione,  
dipendente dalla banda di valenza (2 in tutto)

$$m^* \approx \begin{cases} 0.082 m_e & \text{leggere} \\ 0.45 m_e & \text{pesanti} \end{cases}$$

*Ge*

Elettroni:  $m^*$  dipendente dalla direzione  $\begin{cases} m_l^* \approx 1.59 m_e \\ m_t^* \approx 0.089 m_e \end{cases}$

Lacune:  $m^*$  indipendente dalla direzione,  
dipendente dalla banda di valenza (2 in tutto)

$$m^* \approx \begin{cases} 0.16 m_e & \text{leggere} \\ 0.48 m_e & \text{pesanti} \end{cases}$$

*Si*

Elettroni:  $m^*$  dipendente dalla direzione  $\begin{cases} m_l^* \approx 0.98 m_e \\ m_t^* \approx 0.19 m_e \end{cases}$

Lacune:  $m^*$  indipendente dalla direzione,  
dipendente dalla banda di valenza (2 in tutto)

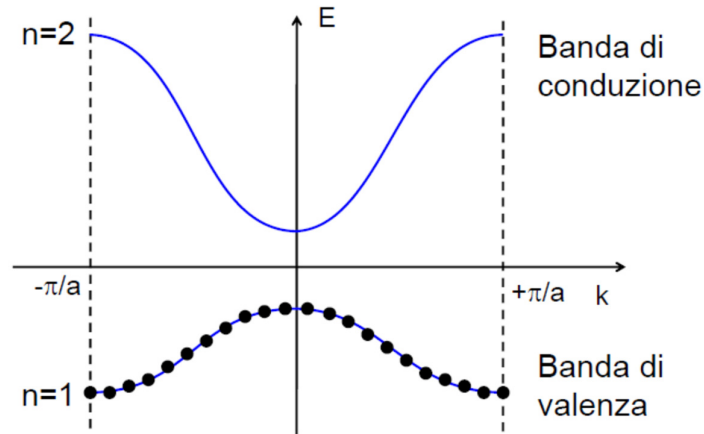
$$m^* \approx \begin{cases} 0.044 m_e & \text{leggere} \\ 0.28 m_e & \text{pesanti} \end{cases}$$

Dipendenza dalla direzione:

$$E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \left( \frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_t} + \frac{k_z^2}{2m_l} \right)$$



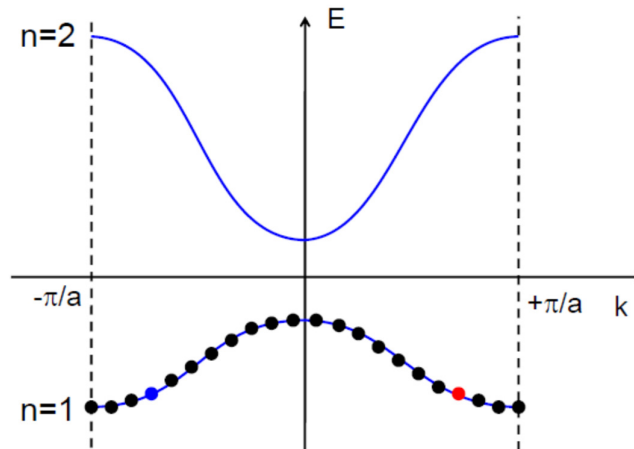
Popolazione delle bande:  $T = 0 K$



$2N$  elettroni in b.valenza, 0 elettroni in b. conduzione

Isolanti & Semiconduttori

Corrente di banda piena:

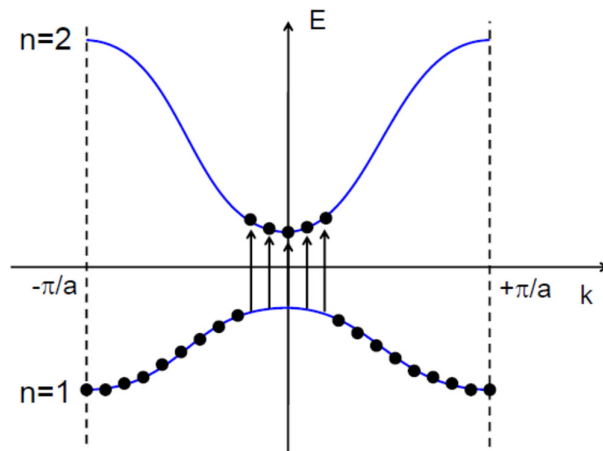


Esempio caso 1D:

$$I = jA = \rho A \sum_i v_i = -\frac{q}{L} \sum_i v_i = 0$$

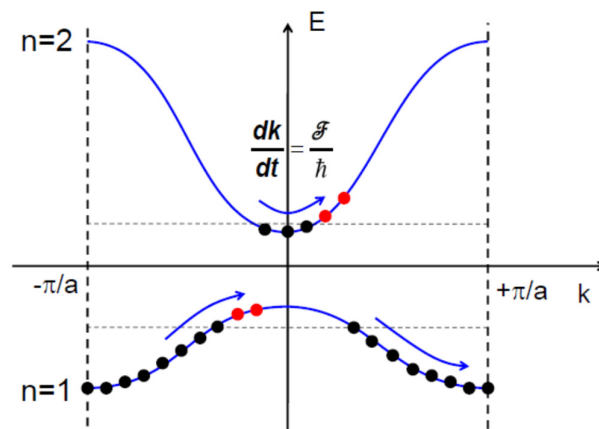
Per ogni elettrone con  $+v_i$  ce n'e' un altro con  $-v_i$

Popolazione delle bande:  $T > 0 K$



Attivazione termica di elettroni da BV a BC

Effetto di un campo elettrico:



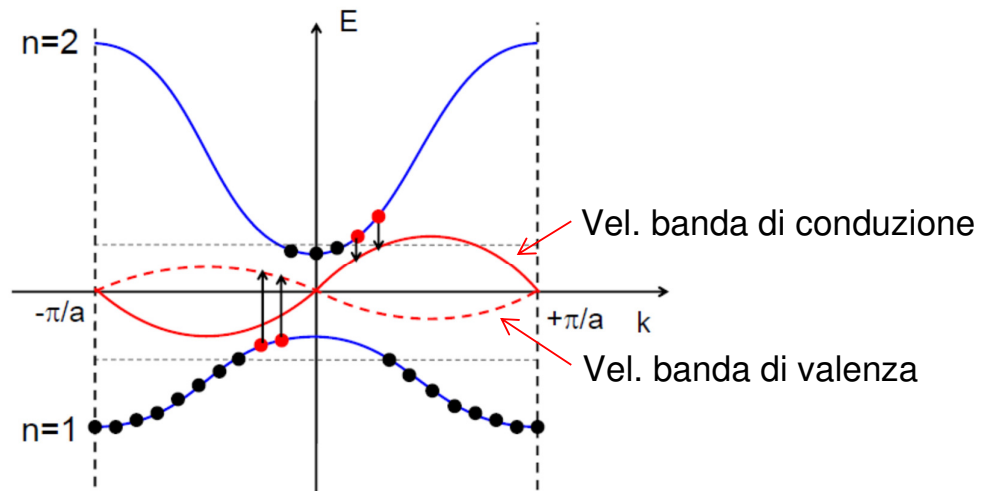
Shift verso stati a en. piu' alta

→ Perdita della compensazione delle velocita' →  $I_1, I_2 \neq 0$

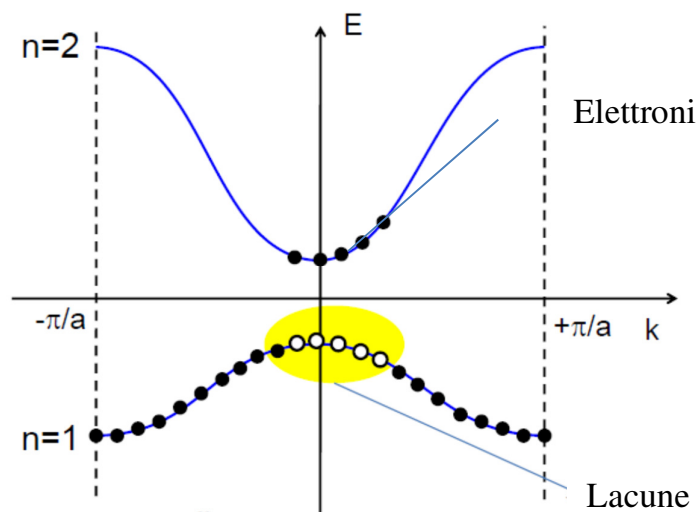
Elettroni mobili :

Quelli in BV che contribuiscono a  $I$  hanno  $v$  di segno uguale a quelli in BC

$$v = \frac{dE}{dk}$$



Lacune: quasi-particelle con carica positiva



Origine dell'idea di lacuna:

$$I_V = -\frac{q}{L} \sum_{\text{stati occupati}} v_i = +\frac{q}{L} \left( \sum_{\text{tutti gli stati}} v_i - \sum_{\text{stati occupati}} v_i \right) = +\frac{q}{L} \sum_{\text{stati vuoti}} v_i$$

Infatti:  $\sum_{\text{Tutti gli stati}} v_i = 0$  banda piena

Esempi piu' casalinghi di lacune:



Movimento del 'buco' : opposto al movimento del 'pieno'

Concentrazioni di elettroni/lacune:

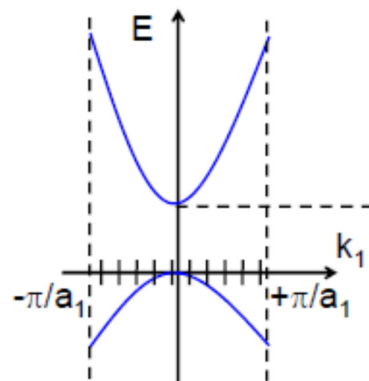
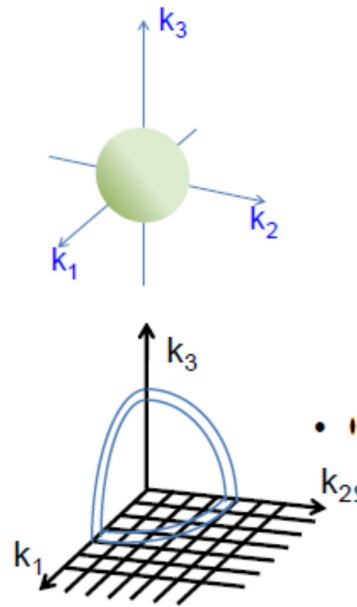
Banda di conduzione o di valenza

$$n(E) = g(E)f(E)$$

$g(E)$  densita' degli stati per intervallo unitario di energia

$f(E)$  probabilita' di occupazione di uno stato di energia  $E$

$g(E), f(E)$  indipendenti



$$G(k)dk = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \quad \text{densita' degli stati per intervallo unitario di n. d'onda}$$

$$g(k)dk = \frac{G(k)}{V} dk = \frac{k^2}{\pi^2} dk \quad \text{come sopra, per unita' di volume}$$

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \rightarrow \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m^*}$$

→ Densita' degli stati per intervallo unitario di energia:

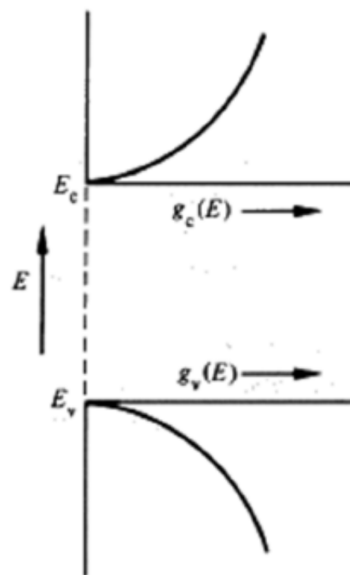
$$g(E)dE = g(k)dk \rightarrow g(E) = \frac{g(k)}{\frac{dE}{dk}} = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{m^*}{\hbar^2 k}$$

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^*(E - E_c)} \rightarrow g(E) = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{m^*}{\hbar^2 k} = \frac{1}{\pi^2 \hbar} \sqrt{2m^*(E - E_c)} \frac{m^*}{\hbar^2}$$

$$\rightarrow g(E) = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c}$$

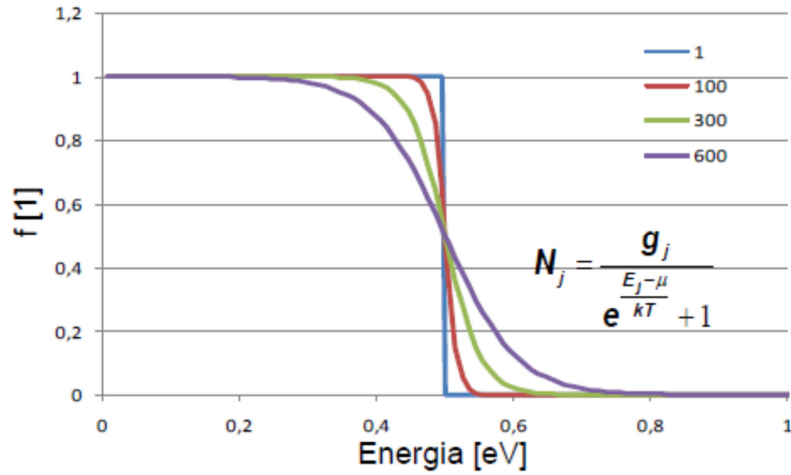
$$g_c(E) = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c} \quad \text{dens. stati nella banda di conduzione}$$

$$g_v(E) = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_v - E} \quad \text{dens. stati nella banda di valenza}$$

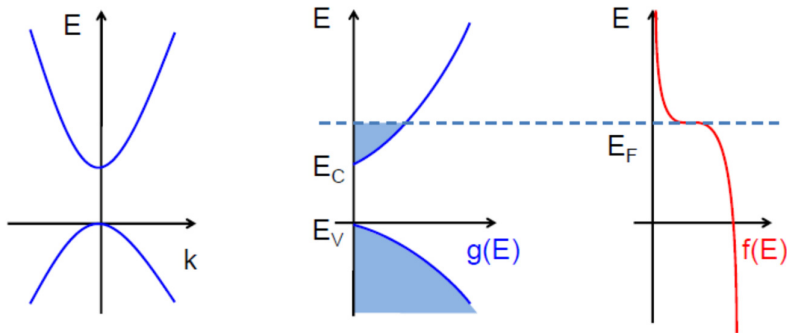


## Probabilità di occupazione: Distribuzione di Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{g}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}}, g \text{ molteplicità, } E_F \text{ livello di Fermi}$$



## Metalli



## Semiconduttori/isolanti

