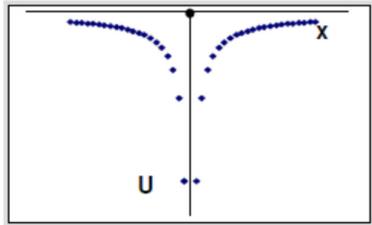


Modello di Sommerfeld:

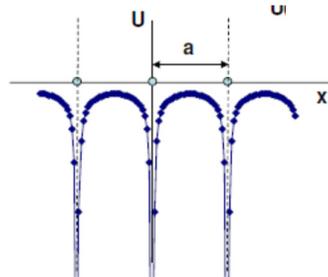
e di conduzione liberi in buca di potenziale

Non realistico: potenziale ionico/elettronico periodico nel reticolo

→ Moto e di conduzione in potenziale periodico 3D



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 → λ 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:

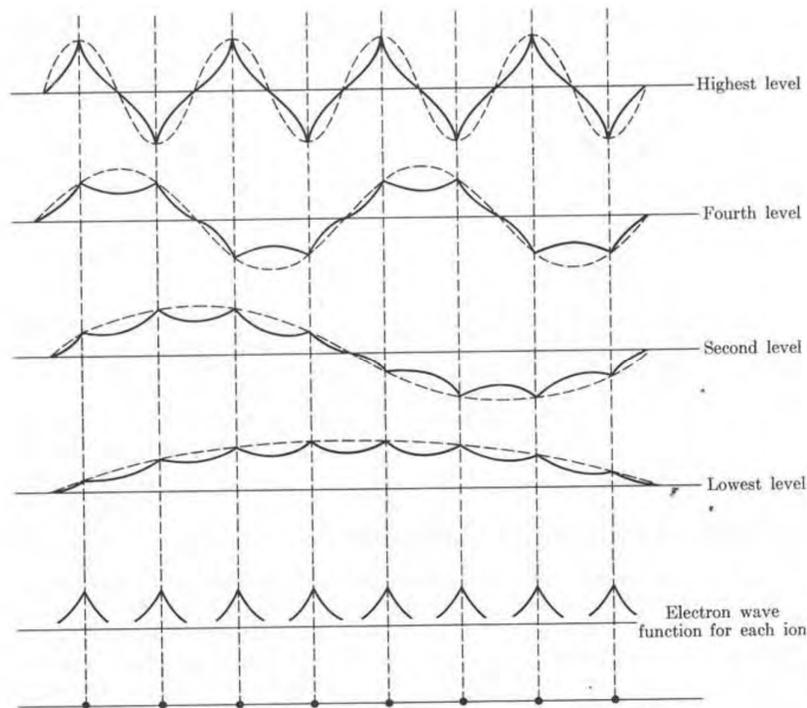
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{essendo } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \text{ periodica sul reticolo}$$

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:

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

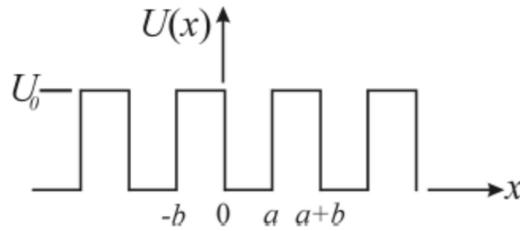
$$\rightarrow \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$$

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:

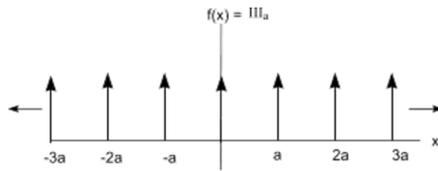
$$\begin{cases} E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \\ U_0 - E = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \end{cases}, \quad E < U_0$$

\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

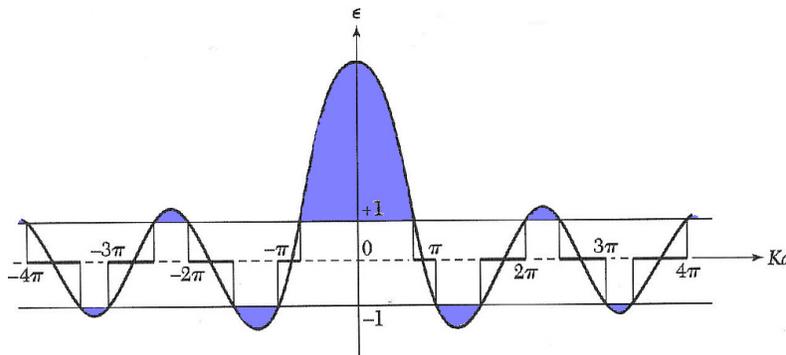
→ Successione periodica di potenziali a δ ('pettine di Dirac')



→ $Q \gg K, Qb \ll 1$

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

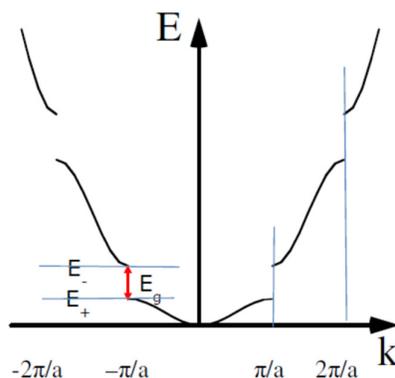
Insieme di N valori ravvicinati di k → Banda ~ continua di energia per l'elettrone



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

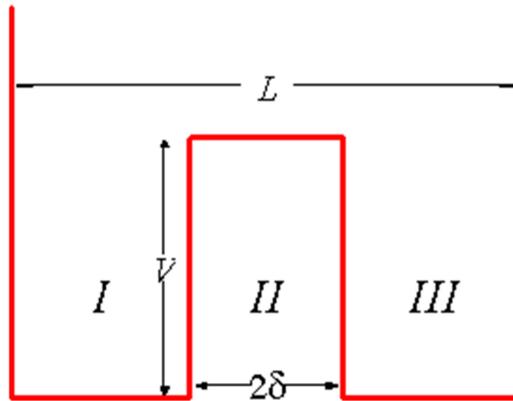
→ $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ solo in certi intervalli → bande permesse/proibite

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, ψ_L e ψ_R

→ Stessa energia

→ Ogni livello ha degenerazione 2

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

→ Autofunzioni delocalizzate

→ ψ_+ e ψ_- , combinazioni lineari di ψ_L e ψ_R con parità opposta

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

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

Splitting dei livelli N -volte degeneri in bande

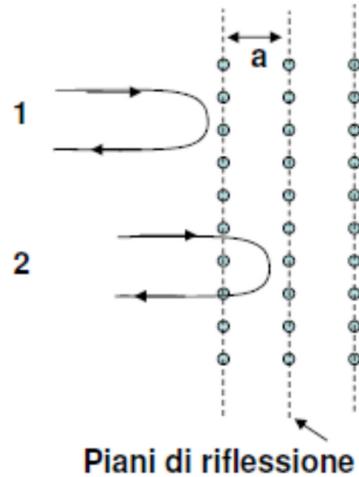
Origine fisica delle gap:

Riflessione di Bragg delle onde elettroniche dai piani cristallini

→ Origine di onda regressiva sovrapposta a quella progressiva

→ Onda stazionaria

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



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

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

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

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

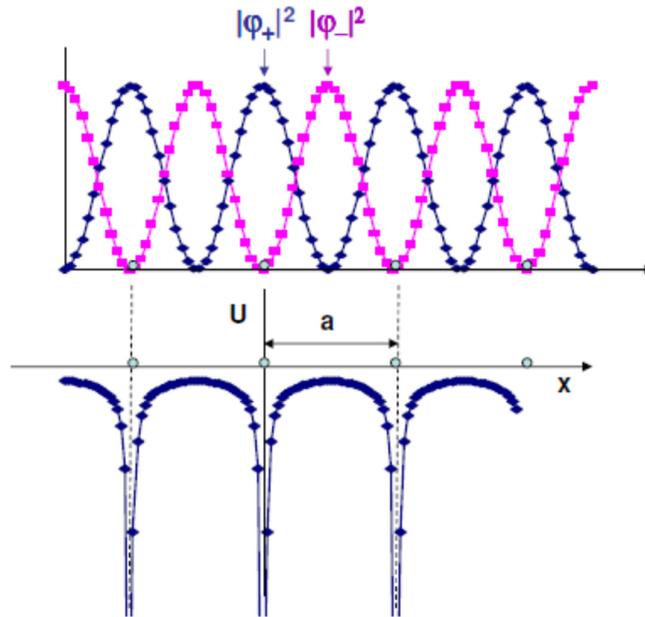
$$\psi_{+}^* \psi_{+} = 2A^2 \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

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

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

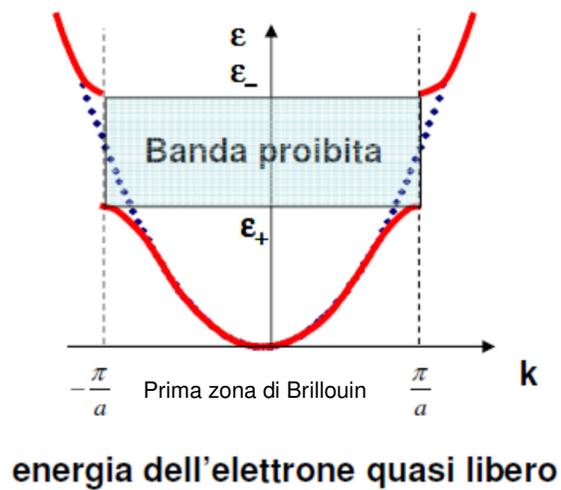
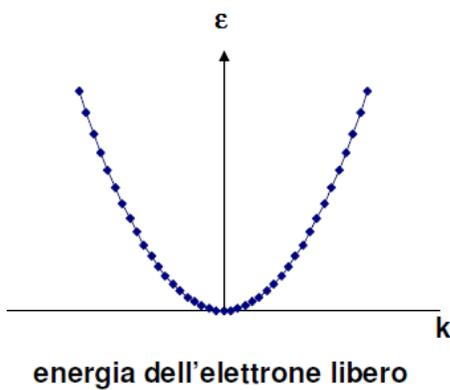
$$\rightarrow E_{+} - E_{-} \cong \frac{2}{a} \int_{x=0}^a V(x) \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx$$

Intepretazione delle due energie differenti agli estremi delle gap:



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

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



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):

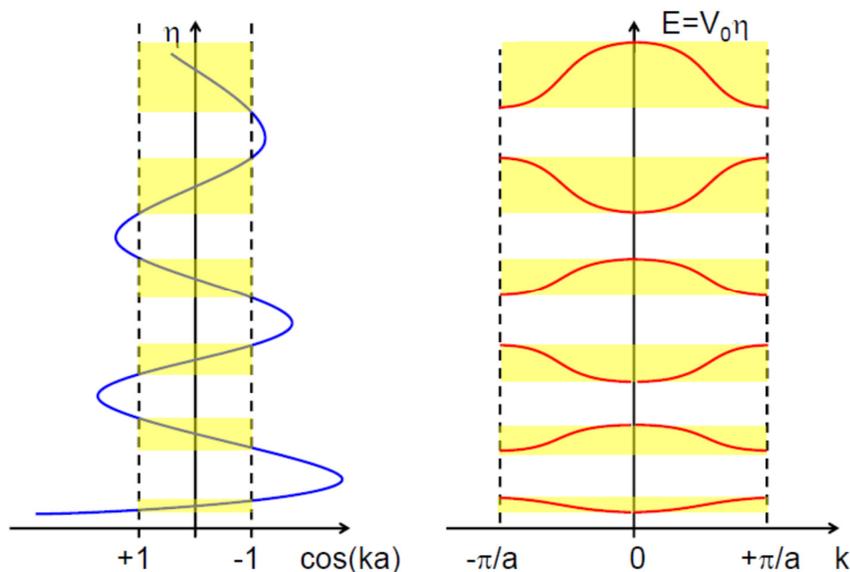
$$E(k) \begin{cases} = E_1, E_2 & \text{doppio valore per } \mathbf{k} = \mathbf{G} \text{ (Gap)} \\ = E' & \text{valore singolo distorto per } \mathbf{k} \sim \mathbf{G} \\ \simeq \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & \text{valore singolo } \textit{parabolico} \text{ per } \mathbf{k} \neq \mathbf{G} \end{cases}$$

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)
& B. di valenza sovrapposta in parte a B. conduzione } a $T = 0$

(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

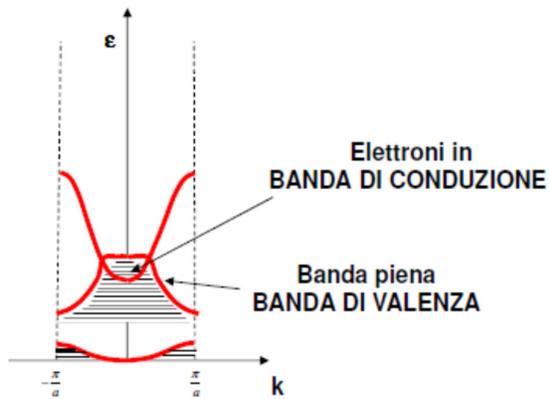
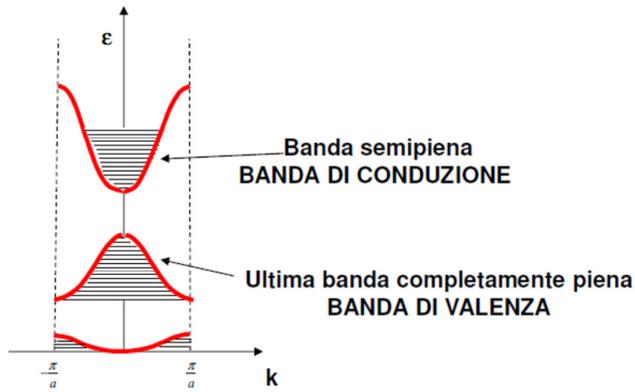
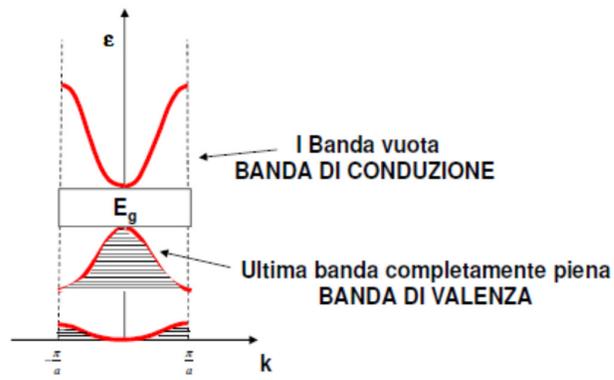
Metalli:

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:

