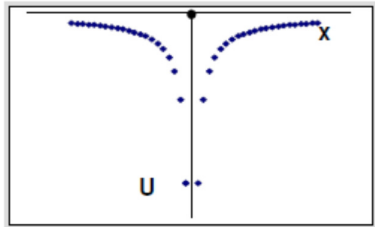


Modello di Sommerfeld:

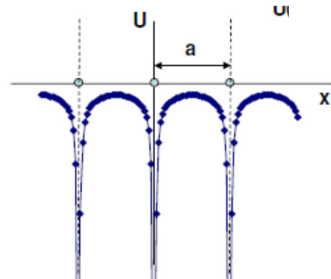
e di conduzione liberi in buca di potenziale

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

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

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 3D:

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

Teorema di Bloch in forma equivalente:

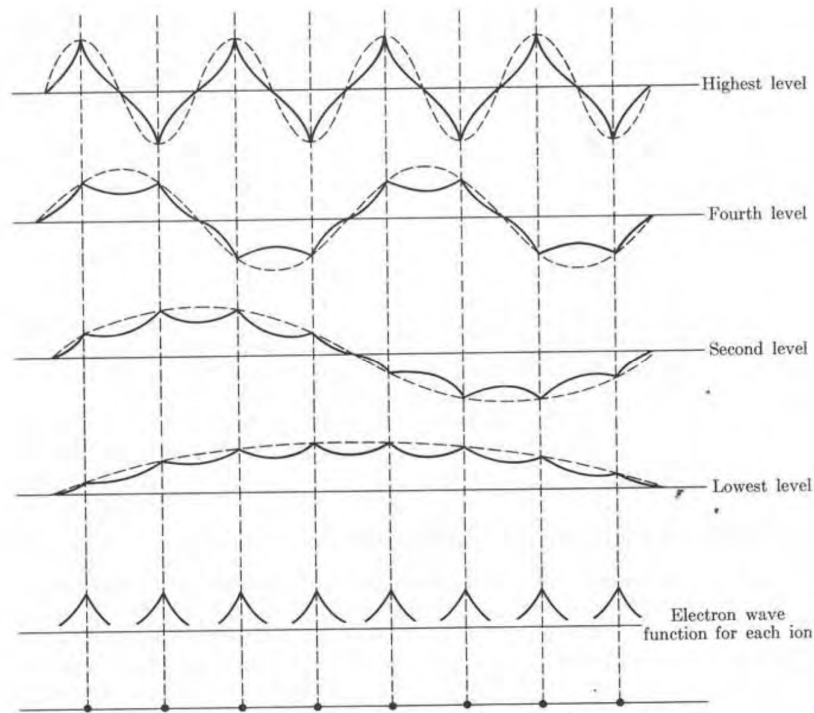
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{essendo } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \text{ periodica sul reticolo}$$

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

k: *impulso cristallino*

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

Possibile restringersi alla *prima zona di Brillouin*

Infatti, se **k** e' nella prima zona di Brillouin

$$\left. \begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \\ \mathbf{k}' &= \mathbf{k} + \mathbf{G} \end{aligned} \right\} \rightarrow e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \rightarrow e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \underbrace{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}}_{=1} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

G vettore del reticolo reciproco

$$\mathbf{G} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3$$

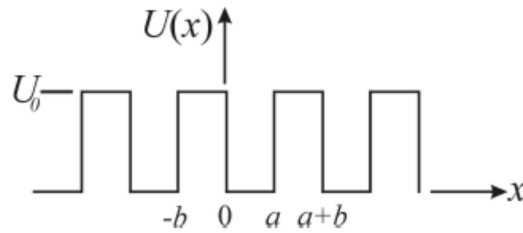
$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} + \text{cicliche}$$

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

→ 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:

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

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

$$[k \text{ numero d'onda} \neq K]$$

→ 4 equazioni, soluz. se det. coefficienti = 0

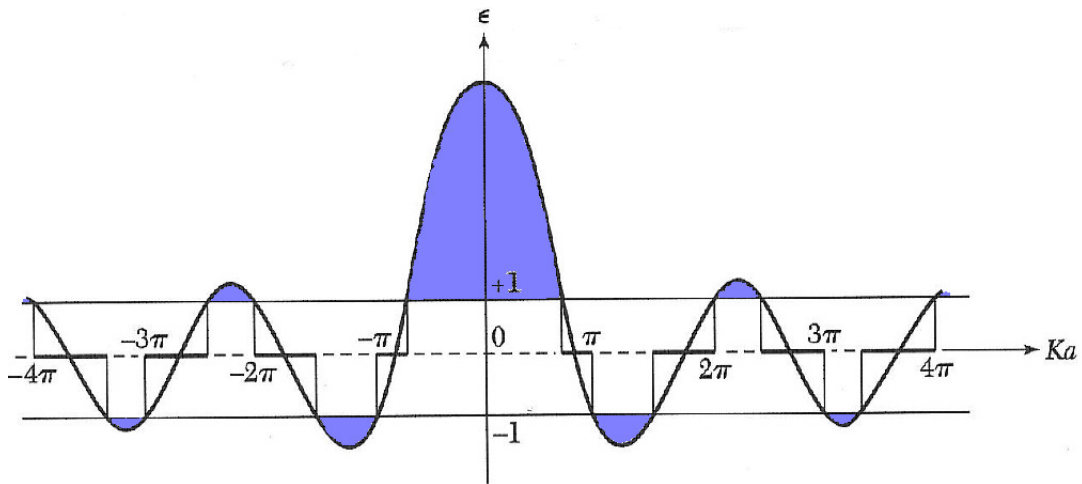
$$\rightarrow \left[(Q^2 - K^2) / 2QK \right] \sinh Qb \sin Ka + \cosh Qb \cos Ka = \cos(a+b)k$$

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

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

$$\rightarrow Q \gg K, Qb \ll 1$$

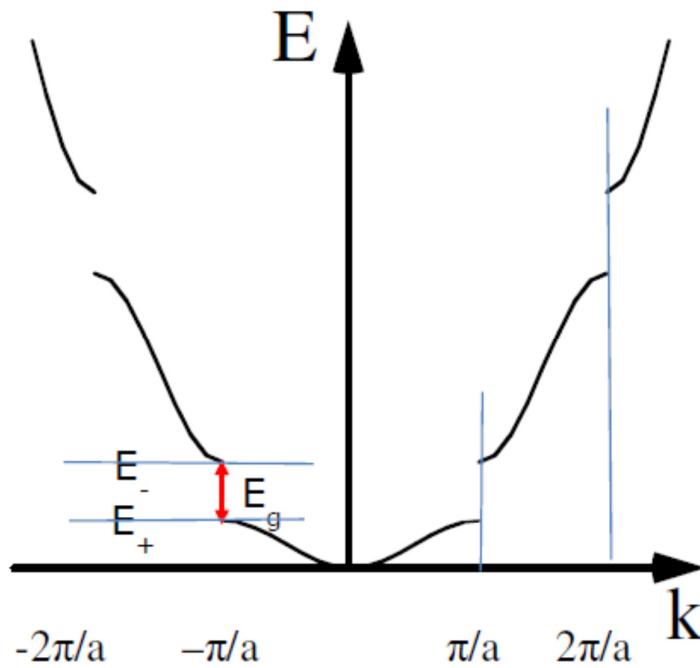
$$\rightarrow \frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka = \cos ak$$



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

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

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



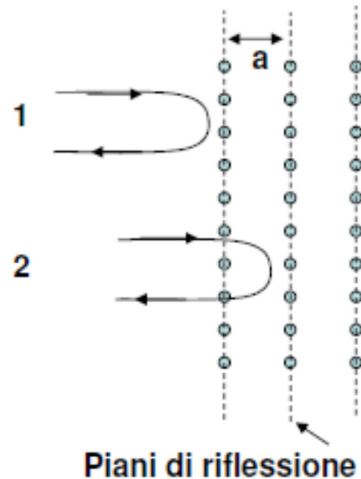
Origine delle gap:

Riflessione di Bragg 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

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

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

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

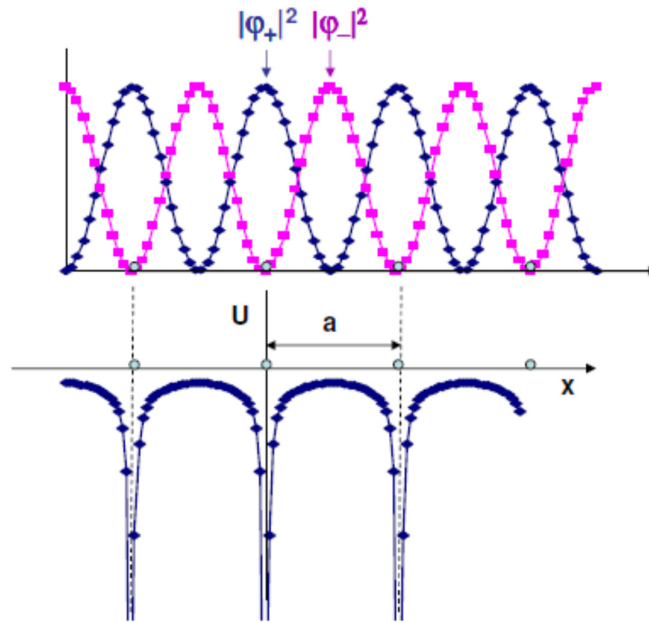
$$\psi_{+}^* \psi_{+} = 2A^2 \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

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

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

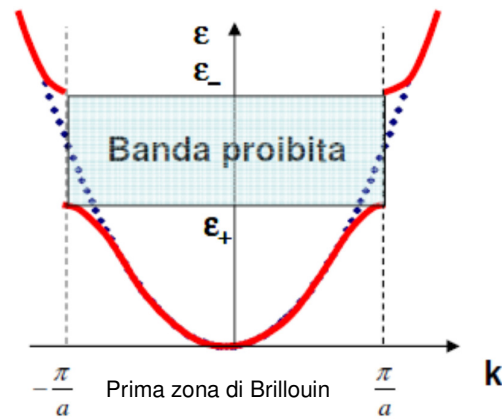
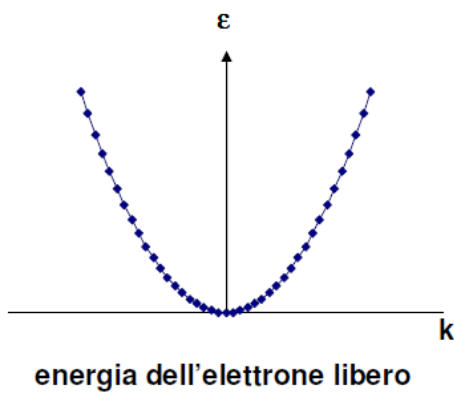
$$\rightarrow E_{+} - E_{-} \cong \frac{2}{a} \int_{x=0}^a V(x) \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) dx$$

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



energia dell'elettrone quasi libero

Rel. di dispersione fra energia e impulso

Elettrone libero:

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

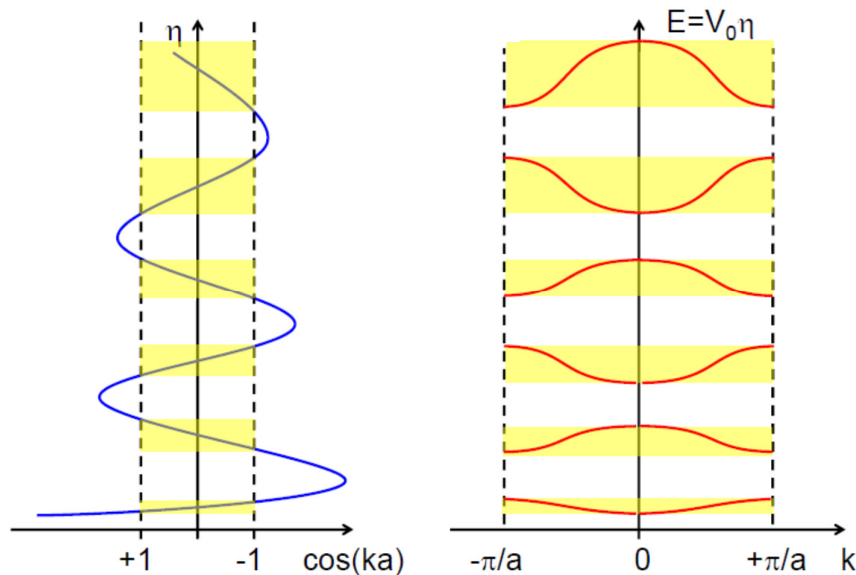
Elettrone quasi-libero (interazione debole con il reticolo):

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

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

→ 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 $T = 0$

(Puo' 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 ($E_g \gg kT$),
piu' sostanziale per i semiconduttori ($E_g > kT$)

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

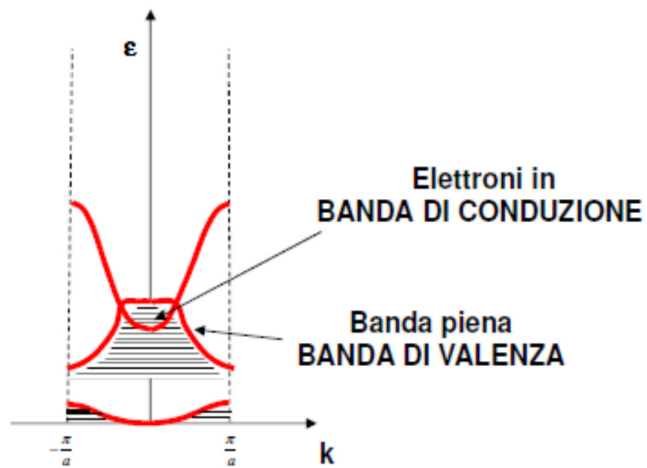
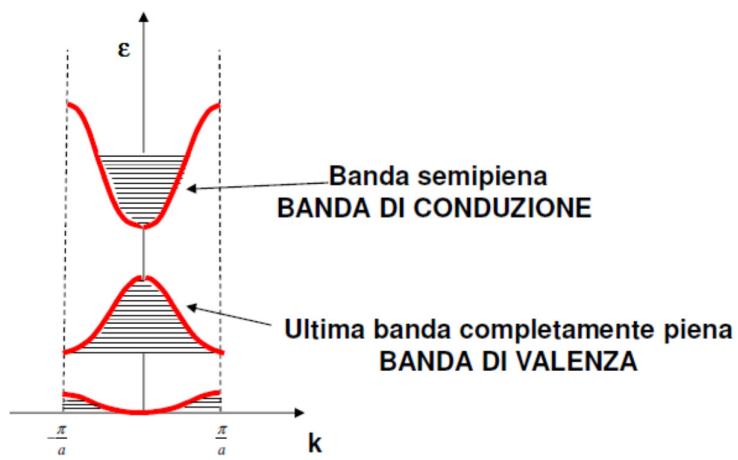
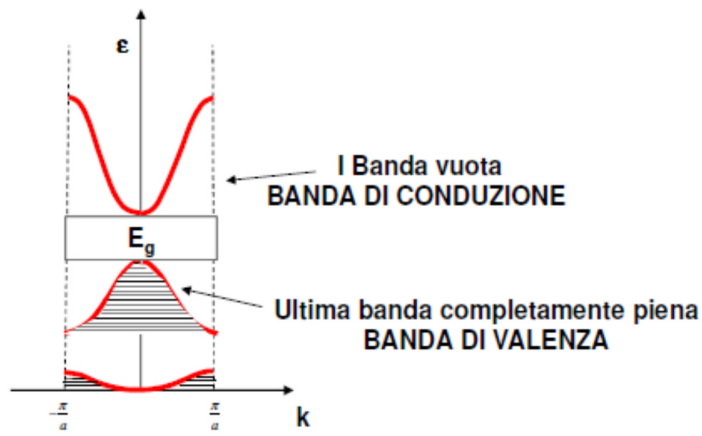
Metalli:

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

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

Semimetalli:

Come metalli, anche se riempimento bande come isolanti



Possibili strutture a bande:

