

CAPITOLO 3

STRUTTURA A BANDE

3.1 INTRODUZIONE

Il calcolo degli autostati e degli autovalori dell'energia di gran parte della fisica dello stato solido può essere descritta da un'hamiltoniana che si può facilmente esprimere su una sola riga:

$$\hat{H} = \sum_l \frac{\widehat{P}_l^2}{2m_l} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq l'} \frac{q_l q_{l'}}{|\widehat{R}_l - \widehat{R}_{l'}|}$$

La somma è intesa su tutti gli elettroni e i nuclei di un solido, m_l è la massa dell'elettrone o del nucleo, q_l è la sua carica.

La semplicità è ingannevole. L'equazione può essere affrontata direttamente dal computer per poco più di 10-20 particelle. Affrontare le 10^{23} particelle che costituiscono una mole richiede una serie di approssimazioni, alcune delle quali sono particolarmente ben controllate.

Quindi quest'equazione nella forma in cui si presenta è completamente intrattabile, da essere quasi inutile. Il problema viene risolto costruendo dei modelli in cui si fanno drastiche semplificazioni che consentono di risolvere le equazioni risultanti, analiticamente o numericamente. La forza del modello deriva prevalentemente da un confronto con l'esperimento.

3.1 INTRODUZIONE

Il modello più semplice di un metallo è il **gas di Fermi**, o altrimenti detto **gas di elettroni liberi**.

In questo modello, le interazioni di Coulomb tra elettroni ed elettroni ed elettroni e nuclei sono tutte trascurate. Si considera un insieme di elettroni che si muovono liberamente in una scatola soggetto al principio di esclusione di Pauli.

Nell'applicare questo modello a un metallo, si considera solo un sottoinsieme degli elettroni del materiale, ovvero gli elettroni di conduzione.

Il modello di gas di Fermi è in grado di spiegare alcune delle caratteristiche di alcuni metalli, ma non può essere impiegato per qualsiasi solido, ad esempio isolanti o magneti.

Alcune caratteristiche importanti del gas di elettroni liberi è che l'energia del sistema di elettroni può essere scritta come la somma delle energie dei singoli elettroni non-interagenti tra loro.

Pertanto, alcuni dei risultati possono essere rapidamente ricavati dal modello più generale a singolo elettrone.

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.1 Modello a singolo elettrone

Partiamo dall'Hamiltoniana:

$$\hat{H}\Psi = \sum_{l=1}^N \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_l^2}{2m} + U(\vec{r}_l) \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \varepsilon \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$$

Quest'equazione descrive N elettroni di conduzione, ognuno dei quali interagisce con un potenziale esterno U , ma non interagisce con gli altri elettroni.

Quest'approssimazione è nota come modello a singolo elettrone perché determinate le autofunzioni $\Psi_l(\vec{r}_l)$ per un i singoli elettroni usando l'equazione

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_l^2}{2m} + U(\vec{r}_l) \right) \psi_l(\vec{r}_l) = \varepsilon_l \psi_l(\vec{r}_l)$$

le autofunzioni che descrivono il sistema di N elettroni sono ottenute come prodotto delle autofunzioni del singolo elettrone. Quindi, l'energia del sistema di N elettroni è la somma delle energie dei singoli elettroni.

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.1 Modello a singolo elettrone

Sebbene l'equazione possa essere usata per studiare un gran numero di elettroni, le loro proprietà possono essere ottenute studiando un elettrone alla volta.

In ogni caso l'equazione non può essere risolta per un generico potenziale U .

Il **gas di elettroni liberi** è descritto quindi dall'equazione:

$$\sum_{l=1}^N \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_l^2}{2m} \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \varepsilon \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$$

Quest'equazione descrive N elettroni di conduzione che non interagiscono né con i nuclei, né tra loro. Le autofunzioni e gli autovalori possono essere determinati nella forma esatta.

Prima di passare alla soluzione, occorre definire le condizioni al contorno. Una scelta naturale sarebbe quella di imporre che la funzione d'onda si annulli ogni qualvolta uno dei suoi argomenti raggiunge i bordi del sistema, ma questa non è la scelta appropriata per descrivere un cristallo.

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.1 Modello a singolo elettrone

La scelta corretta è imporre delle condizioni al contorno periodiche, scegliendo opportunamente una scatola quadrata di lato L (e quindi di volume $V = L^3$) tale che:

$$\Psi(x_1 + L, y_1, z_1, \dots, z_N) = \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, z_N)$$

$$\Psi(x_1, y_1 + L, z_1, \dots, z_N) = \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, z_N)$$

.....

Queste sono le condizioni che uno ottiene se si richiede che il sistema si ripeta indefinitamente con periodo L lungo gli assi x , y e z .

Per un gas di elettroni liberi, gli autostati di un singolo elettrone dell'equazione di Schrodinger precedente scritta sono della forma:

$$\psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

con $\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (l_x, l_y, l_z)$ e l_x, l_y, l_z sono tre interi $[-\infty, +\infty]$ in modo che $\psi_{\vec{k}}$ sia soluzione con la condizione al contorno imposta. Il fattore $\frac{1}{\sqrt{V}}$ garantisce la normalizzazione sull'integrazione sul volume della scatola.



3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.2 Sfera di Fermi

L'autovalore corrispondente al singolo stato dell'elettrone:

$$\varepsilon_{\vec{k}}^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Lo stato fondamentale del gas di elettroni è quindi costruito dal prodotto delle funzioni d'onda di singolo elettrone $\psi_{\vec{k}}$.

Quale sarà l'energia dello stato fondamentale?

Il principio di esclusione di Pauli proibisce ad ogni stato di essere occupato più di una volta, e quindi ogni stato indicizzato con \vec{k} può accomodare non più di due elettroni, uno per ogni valore di spin.

Lo stato fondamentale di un sistema di N elettroni è costruito posizionando dapprima due elettroni nello stato singola-particella a più bassa energia, ovvero $|\vec{k}| = 0$.

A seguire, occorre riempire con una coppia di elettroni con spin opposto in tutti gli stati con $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{L}$, e via dicendo.

Poiché l'energia aumenta con k^2 e occorre prima riempire gli stati con energia più bassa, questo vuol dire che gli elettroni successivi si dispongono nello spazio \vec{k} su calotte sferiche consecutive.

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.2 Sfera di Fermi

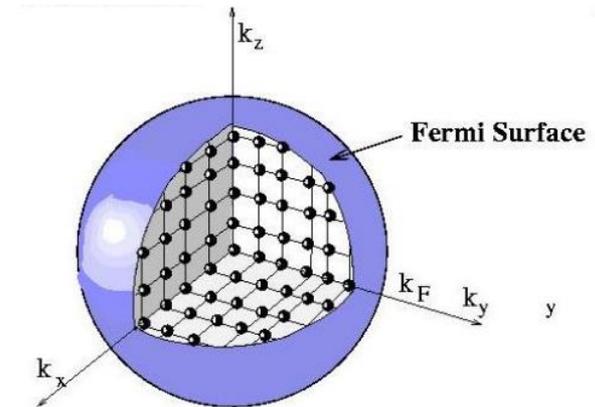
Si definisce numero di occupazione $f_{\vec{k}}$ di uno stato indicizzato con \vec{k} pari a 1 se lo stato elettronico è parte dello stato fondamentale, altrimenti è pari a 0.

Per un gran numero N di elettroni, il ground state corrisponde a impostare il numero di occupazione $f_{\vec{k}}$ di tutti gli stati con $\vec{k} < \vec{k}_F$ a 1, e tutti gli altri a zero.

\vec{k}_F è noto come vettore d'onda di Fermi.

Quindi lo stato fondamentale è costruito dalle funzioni d'onda di singolo elettrone che occupano una sfera nello spazio \vec{k} .

Lo stato fondamentale del gas di elettroni liberi è costruito occupando i vertici in una griglia cubica di stati all'interno di una sfera di raggio \vec{k}_F nello spazio \vec{k} . Qualsiasi altra forma perderebbe l'opportunità di avvicinare il più possibile gli elettroni all'origine nello spazio \vec{k} , e quindi non minimizzerebbe l'energia totale.



L'obiettivo è relazionare il numero di elettroni all'interno della sfera di Fermi con il valore di \vec{k}_F .

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.3 Densità degli stati

Per un gas di elettroni liberi, gli stati $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(l_x, l_y, l_z)$ occupano un reticolo cubico nello spazio reciproco (spazio \vec{k}) con i punti primi vicini separati da una distanza $\frac{2\pi}{L}$.

Nell'**ESERCIZIO 2** del **CAPITOLO 2** abbiamo dimostrato che una cella di Wigner-Seitz occupa un volume nella regione dello spazio reciproco associato con \vec{k} pari a $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$.

In altre parole, esiste un unico vettore d'onda \vec{k} , ovvero una distinta tripletta di numeri quantici (l_x, l_y, l_z) per ogni elemento di volume $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ dello spazio \vec{k} .

Quindi nella sfera di Fermi di volume $\frac{4}{3}\pi k_F^3$, il numero totale di elettroni N , considerando che il numero quantico dello spin ammette due valori per ciascun vettore \vec{k} consentito, sarà:

$$N = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.3 Densità degli stati

da cui si ricava la relazione tra $|\vec{k}_F|$ e il numero di elettroni:

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}$$

$$N = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

La velocità degli elettroni v_F sulla superficie di Fermi sarà:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}$$

Usando l'espressione trovata per gli autovalori dello stato fondamentale, l'energia sulla superficie di Fermi (energia di Fermi) sarà:

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

\mathcal{E}_F rappresenta l'energia degli elettroni che occupano lo stato occupato a più alta energia.

Quindi la superficie di Fermi rappresenta l'insieme dei vettori \vec{k} tale che gli elettroni con numero d'onda \vec{k} hanno energia \mathcal{E}_F .

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.3 Densità degli stati

Combinando le ultime due espressioni:

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

dove $n = \frac{N}{V}$ è la densità di elettroni.

E' possibile ora determinare l'espressione per la densità di stati $D(\mathcal{E})$, ovvero il numero di stati per unità di energia. Utilizzando l'ultima espressione, possiamo determinare il numero di stati N con energia $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_F$:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

La densità degli stati è ora calcolabile usando la definizione:

$$D(\mathcal{E}) = \frac{dN}{d\mathcal{E}} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\mathcal{E}}$$

Combinando le ultime due espressioni, diviene: $D(\mathcal{E}) = \frac{3N}{2\mathcal{E}}$

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}$$

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.3 Densità degli stati

Entro un fattore $3/2$, il numero di elettroni per unità di energia all'energia di Fermi è pari al numero totale di elettroni di conduzione diviso l'energia di Fermi.

$$D(\mathcal{E}_F) = \frac{3N}{2\mathcal{E}_F}$$

L'ultima quantità utile da introdurre è la temperatura di Fermi T_F definita come:

$$T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{K}$$

È utile dare un'idea dell'ordine di grandezza di queste varie quantità nei metalli.

Tipicamente la densità di elettroni è $n \sim 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e quindi poiché $\hbar \sim 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ e $k \sim 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$, si trova che:

$$k_F \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_F \approx 10^8 \text{ cm/s}$$

$$\mathcal{E}_F \approx \text{alcuni eV}$$

$$T_F \approx 10^4 \text{ K}$$

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.4 Distribuzione di Fermi

Lo stato fondamentale così costruito è lo stato di un sistema di N elettroni alla temperatura dello zero assoluto.

Esso corrisponde a impostare il numero di occupazione $f_{\vec{k}}$ di tutti gli stati con $\vec{k} < \vec{k}_F$ a 1, e tutti gli altri a zero.

Cosa accade se aumenta la temperatura? L'energia cinetica di un gas di elettroni aumenta con la temperatura: quindi alcuni livelli energetici che allo zero assoluto erano vuoti vengono occupati e alcuni livelli occupati allo zero assoluto si liberano.

La distribuzione di Fermi-Dirac dà la probabilità che in un gas di fermioni all'equilibrio termico uno stato di energia \mathcal{E} sia occupato.

$$f_{\vec{k}}(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\frac{\mathcal{E}_{\vec{k}} - \mu}{KT}} + 1}$$

dove μ rappresenta il potenziale chimico di Fermi.

Il potenziale chimico di Fermi è determinato dalla condizione che il numero totale di elettroni nel gas sia riprodotto correttamente.

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.4 Distribuzione di Fermi

Siccome il numero di stati con energia fra \mathcal{E} ed $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ per unità di volume del gas è dato da $D(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ e lo stato di energia \mathcal{E} è occupato con probabilità $f(\mathcal{E})$ nel gas in equilibrio a temperatura T , il numero di elettroni per unità di volume n deve essere dato da:

$$n = \int_0^{\infty} D(\mathcal{E})f(\mathcal{E})d\mathcal{E}$$

dove si è scelto come zero di energia lo stato fondamentale.

Questa è la condizione che fissa il potenziale chimico; per n dato, μ è funzione di T perché $f(\mathcal{E})$ è funzione di T .

Allo zero assoluto, la funzione $f(\mathcal{E})$ passa con discontinuità dal valore 1 al valore 0 per $\mathcal{E} = \mu$. La formula generale per n si semplifica a:

$$n = \int_0^{\mu} D(\mathcal{E})d\mathcal{E}$$

$$f_{\vec{k}}(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\frac{\mathcal{E}_{\vec{k}} - \mu}{KT}} + 1}$$

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.4 Distribuzione di Fermi

D'altra parte a $T = 0 K$ il gas elettronico è nel suo stato fondamentale e gli elettroni sono distribuiti con densità $D(\mathcal{E})$ sugli stati di energia tra $\mathcal{E} = 0$ e $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F$. Perciò si ha:

$$n = \int_0^{\mathcal{E}_F} D(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

$$n = \int_0^{\mu} D(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

La validità simultanea delle due espressioni per n comporta che a $T = 0 K$ $\mu = \mathcal{E}_F$

Cosa succede quando $T > 0$?

Ad ogni temperatura, $f_{\vec{k}} = \frac{1}{2}$ quando $\mathcal{E} = \mu$ in quanto il denominatore vale sempre 2. Quindi il livello di Fermi ha sempre probabilità $\frac{1}{2}$ di essere occupato.

$$f_{\vec{k}}(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\frac{\mathcal{E}_{\vec{k}} - \mu}{KT}} + 1}$$

A $T > 0$ la valutazione di μ richiede il calcolo dell'integrale $\int_0^{\infty} D(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$. Questo integrale è noto come **integrale di Sommerfeld**.

Poiché la temperatura di interesse soddisfa la condizione $KT \ll \mathcal{E}_F$ possiamo aspettarci intuitivamente che $\mu(T)$ non sia molto diverso da \mathcal{E}_F (che è il valore di μ quando $T = 0$), e che sia sempre soddisfatta la condizione $KT \ll \mu(T)$

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.4 Distribuzione di Fermi

Dal corso di meccanica statistica, risolvendo l'integrale di Sommerfeld con un'espansione in serie si ottiene:

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{KT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

Possiamo perciò asserire che nei metalli il valore numerico di $\mu(T)$ coincide praticamente con ε_F perché tipicamente $\frac{KT}{\varepsilon_F}$ non eccede 10^{-2} neppure al punto di fusione.

Quindi, nel limite $T \ll T_F$, la funzione di distribuzione di Fermi si modifica come:



In altre parole, quando $T \ll T_F$ la distribuzione di Fermi passa da 1 a 0 in un piccolo intervallo di alcuni KT intorno a $\mu(T) \cong \varepsilon_F$

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.4 Distribuzione di Fermi

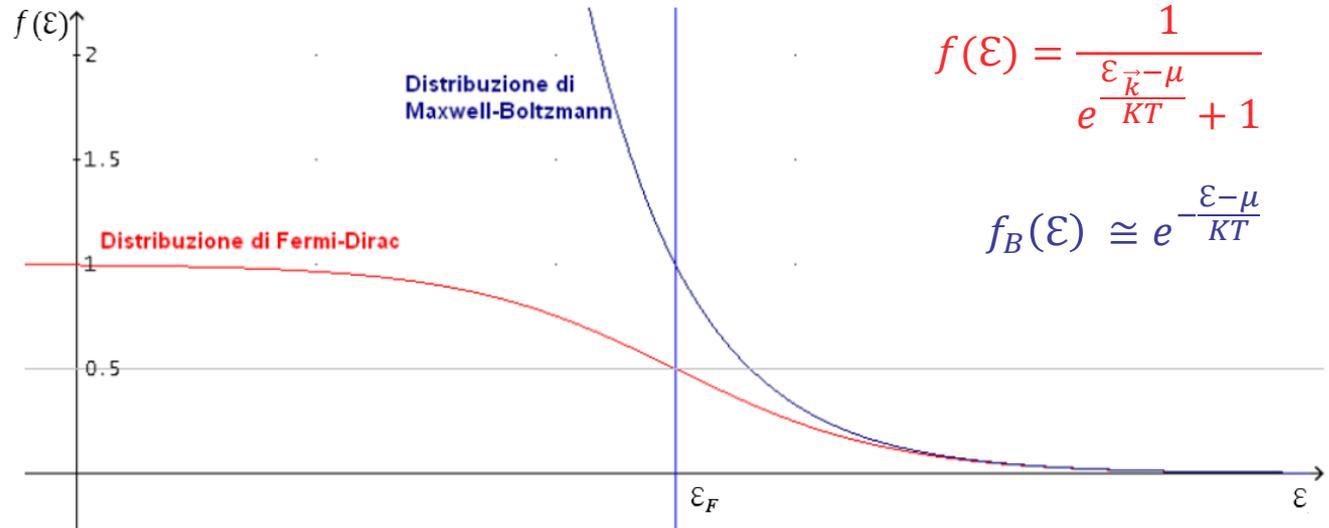
La coda verso le alte energie della distribuzione corrisponde alla condizione:

$$f_{\vec{k}} \ll 1 \text{ a cui corrisponde } e^{\frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{KT}} \gg 1$$

$$f_{\vec{k}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{KT}} + 1}$$

ovvero $\varepsilon - \mu \gg KT$

Questo rappresenta il limite classico della distribuzione, in cui il numero di occupazione approssima la distribuzione di Boltzmann: $f_B(\varepsilon) \cong e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{KT}}$



3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.4 Distribuzione di Fermi

La prima applicazione del modello riguarda il **calcolo della capacità termica** degli elettroni di conduzione.

La meccanica statistica predice che una particella libera dovrebbe avere capacità termica pari a $\frac{3}{2}KT$.

Se dati N atomi, ciascuno di questi fornisce un elettrone di valenza al gas elettronico e gli elettroni sono liberi di muoversi, il contributo elettronico alla capacità termica sarà pari a $\frac{3}{2}NKT$, esattamente come per gli atomi di un gas monoatomico. In realtà il contributo elettronico alla capacità termica a temperatura ambiente è minore di 0.01 di quel valore.

Scaldando un campione dallo zero assoluto, non tutti gli elettroni acquistano un'energia pari a $\sim KT$ come ci si aspetterebbe dal punto di vista classico, ma vengono eccitati termicamente solo quegli elettroni che si trovano negli orbitali all'interno di un intervallo KT dal livello di Fermi.

Questo fornisce una soluzione qualitativa immediata al problema della capacità termica di un gas di elettroni di conduzione.

3.2 GAS DI ELETTRONI LIBERI

3.2.4 Distribuzione di Fermi

Se N è il numero totale di elettroni, solo una frazione dell'ordine di T/T_F può essere eccitata termicamente alla temperatura T , poiché solo questi elettroni possiedono un'energia che cade entro un intervallo dell'ordine di KT dal massimo della distribuzione di energia.

Ciascuno di questi NT/T_F elettroni possiede un'energia termica dell'ordine di KT .

L'energia cinetica termica totale degli elettroni sarà quindi dell'ordine:

$$U_{el} \approx \left(\frac{NT}{T_F} \right) KT$$

E quindi la capacità termica elettronica sarà data da:

$$C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} \approx 2NK \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

Nel corso di Meccanica Statistica avete derivato un'espressione quantitativa per la capacità termica elettronica valida per le basse temperature: $T \ll T_F$

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 NK \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.1 Il potenziale periodico

Il modello a elettroni liberi dei metalli permette una buona comprensione della capacità termica e della conducibilità termica, nonché della conducibilità elettrica; risulta però fallimentare per altre importanti questioni quali la distinzione tra metalli, semimetalli, semiconduttori e isolanti, la relazione tra elettroni di conduzione nei metalli ed elettroni di valenza negli atomi liberi e molte proprietà di trasporto.

Il gas di elettroni liberi di Fermi tratta i solidi come scatole vuote riempite con elettroni che non interagiscono né con i nuclei, né tra di loro, ma obbediscono al principio di esclusione di Pauli.

Nel 1928, Bloch estese il modello aggiungendo l'interazione degli elettroni con i nuclei, trattati come un potenziale statico esterno.

Il problema non è risolvibile per un generico potenziale $U(\vec{r})$ e quindi assunse che gli elettroni si muovono in un potenziale periodico che obbedisce alla relazione:

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

per tutti gli \vec{R} vettori del reticolo di Bravais.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.1 Il potenziale periodico

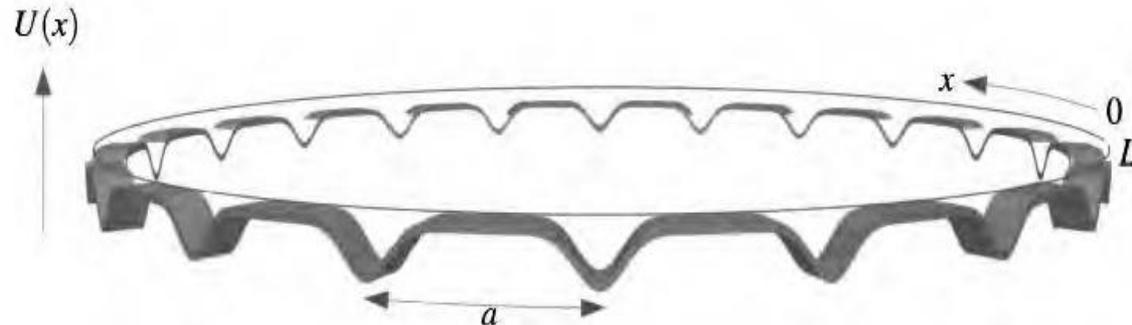
L'hamiltoniana diviene quindi:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r})$$

Le proprietà principali che derivano da questa nuova assunzione possono essere ricavate in una dimensione. Consideriamo quindi l'equazione di Schrodinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + U(x)\psi(x) = \varepsilon\psi(x)$$

dove $U(x)$ è periodico con periodo a .



Lo spazio 1D dove $\psi(x)$ è definito ha lunghezza pari a L .

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

La funzione d'onda deve quindi avere la stessa periodicità L e soddisfare quindi la condizione:

$$\psi(x) = \psi(x + L)$$

In assenza del potenziale ($U(x) = 0$), la soluzione è l'onda piana:

$$\psi_k(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L}}$$

In presenza di $U(x)$, il Teorema di Bloch afferma che le soluzioni dell'equazione di Schrodinger sono nella forma:

$$\psi_k(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{N}} u(x)$$

dove la funzione $u(x)$ è la stessa periodicità di $U(x)$ e $N = \frac{L}{a}$ è il numero di celle del sistema periodico.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

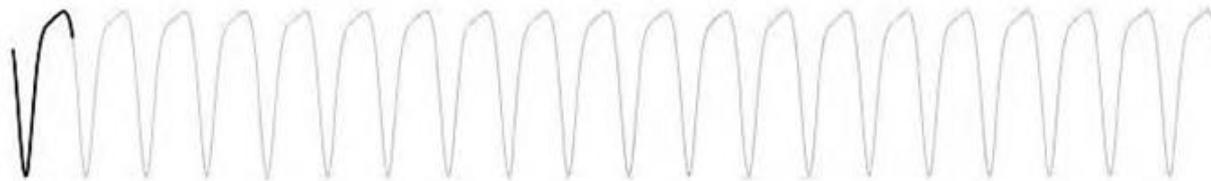
3.3.2 Il Teorema di Bloch

Mentre $\psi(x)$ è normalizzato sull'intero spazio, $u(x)$ è normalizzato su una singola cella unitaria.

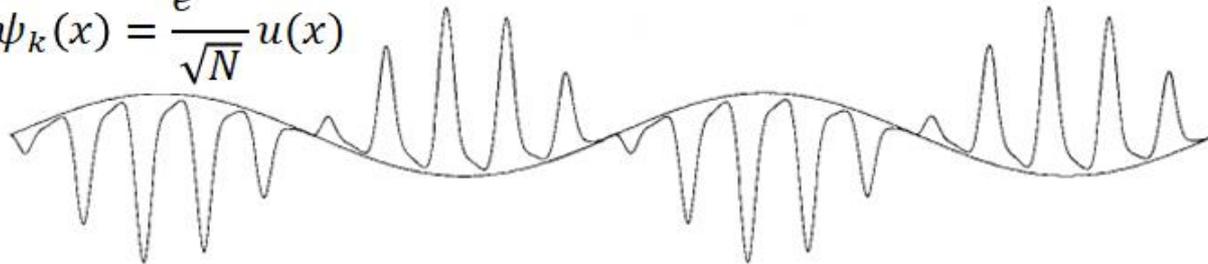
Quindi, le soluzioni sono onde piane e^{ikx} modulate con una funzione periodica $u(x)$

$$\psi_k(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{N}} u(x)$$

$u(x)$



$\psi_k(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{N}} u(x)$



Le funzioni di Bloch sono funzioni d'onda periodiche modulate da un'onda piana di periodo più lungo.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

Vediamo come derivare questo risultato. Torniamo al caso generico 3D.

Il teorema di Fourier afferma che ogni funzione periodica può essere scritta come somma di funzioni esponenziali complesse con frequenze multiple intere della fondamentale. Poiché $\psi(\vec{r})$ è periodica, le componenti di Fourier saranno della forma $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$U(\vec{r})$ è periodica con periodo del reticolo, quindi la sua espansione in onde piane conterrà onde piane con la periodicità del reticolo, quindi come somma di Fourier con componenti $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ con \vec{G} vettore del reticolo reciproco, esattamente come la funzione $n(\vec{r})$ nel **CAPITOLO 2**:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

I coefficienti di Fourier $U_{\vec{G}}$ sono legati a $U(\vec{r})$ dalla relazione:

$$U_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int_{cella} d\vec{r} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} U(\vec{r})$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

Poiché possiamo sempre definire il potenziale a meno di una costante additiva, possiamo definirla in modo che la media spaziale U_0 su una cella primitiva sia nulla:

$$U_0 = \frac{1}{V} \int_{cella} d\vec{r} U(\vec{r}) = 0$$

Poiché $U(\vec{r})$ è reale, i coefficienti di Fourier devono soddisfare la condizione (discorso analogo fatto per la densità elettronica $n(\vec{r})$) [CAPITOLO 2.2.1]:

$$U_{-\vec{G}} = U_{\vec{G}}^* \quad \forall \vec{G}$$

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

In aggiunta, poiché vale la condizione di inversione di simmetria, con una scelta opportuna dell'origine deve valere che $U(\vec{r}) = U(-\vec{r})$ e quindi unendo con la condizione di prima, si ha:

$$U_{-\vec{G}} = U_{\vec{G}} = U_{\vec{G}}^* \quad \forall \vec{G}$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

Sostituiamo le espressioni di $\psi_k(\vec{r})$ e $U(\vec{r})$ nell'equazione di Schrodinger:

$$\left[\frac{\widehat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] \psi_k(\vec{r}) = \varepsilon \psi_k(\vec{r})$$

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

Il termine cinetico diventa:

$$\frac{\widehat{p}^2}{2m} \psi_k(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

Il termine dell'energia potenziale diventa:

$$U(\vec{r})\psi_k(\vec{r}) = \left(\sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) \left(\sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right) = \sum_{\vec{G}, \vec{q}} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}} e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

Introduco il vettore $\vec{q}' = \vec{q} + \vec{G}$:

$$U(\vec{r})\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{q}'} U_{\vec{G}} c_{\vec{q}'-\vec{G}} e^{i\vec{q}'\cdot\vec{r}}$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

Cambiando gli indici di notazione da \vec{G} a \vec{G}' e da \vec{q}' a \vec{q} , l'equazione di Schrodinger diviene:

$$\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} c_{\vec{q}-\vec{G}'} \right] = 0$$

Questa condizione deve essere soddisfatta per ogni componente di Fourier. Quindi per ogni vettore \vec{q} deve verificarsi che:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} c_{\vec{q}-\vec{G}'} = 0$$

Questa rappresenta l'equazione di Schrodinger nello spazio dei momenti, con il vantaggio che sfruttando la periodicità del potenziale, i termini $U_{\vec{G}'}$ sono non-nulli solo quando \vec{G}' è un vettore del reticolo reciproco.

Per ricavare la soluzione dell'equazione di Schrodinger abbiamo quindi trasformato l'equazione differenziale in un sistema di equazioni lineari omogenee nei coefficienti $c_{\vec{q}}$.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

Restringiamo il caso ai soli vettori $\vec{q} = \vec{k}$ nella prima zona di Brillouin.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \varepsilon\right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

Osserviamo però che non tutti i coefficienti c risultano accoppiati. Si accoppiano tra loro i coefficienti c corrispondenti a onde piane che differiscono per un vettore di reticolo reciproco, ovvero solo i coefficienti $c_{\vec{k}}, c_{\vec{k}-\vec{G}'}, c_{\vec{k}-\vec{G}''}, c_{\vec{k}-\vec{G}'''}$. Il problema originale è stato separato in N problemi indipendenti, uno per ogni valore ammesso \vec{k} nella prima zona di Brillouin.

Ogni problema ha come soluzioni una sovrapposizione di onde piane che contiene il vettore d'onda \vec{k} e vettori d'onda che differiscono da \vec{k} di un vettore del reticolo reciproco.

Inserendo questa informazione nello sviluppo di Fourier della funzione $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ si ha che il vettore d'onda \vec{q} può assumere solo i valori $\vec{k}, \vec{k} - \vec{G}, \vec{k} - \vec{G}', \dots$ e quindi la singola componente dello sviluppo sarà della forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

che possiamo riscrivere nella forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

che rappresenta proprio il teorema di Bloch la cui funzione periodica $u(\vec{r})$ coincide con:

$$u(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

che ha la stessa periodicità del reticolo.

E quindi:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Avendo ora dimostrato il teorema di Bloch, vediamo le conseguenze più immediate che ne derivano e che ci permettono di delineare le proprietà fondamentali per gli stati energetici di un cristallo.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

L'equazione di Schrodinger nello spazio dei momenti:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} c_{\vec{q}-\vec{G}'} = 0$$

con il vettore d'onda \vec{q} che può assumere solo i valori \vec{k} , $\vec{k} - \vec{G}$, $\vec{k} - \vec{G}'$, ... e \vec{k} confinato nella prima zona di Brillouin.

Se sostituiamo $\vec{q} = \vec{k} - \vec{G}$, si ha:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} c_{\vec{k}-\vec{G}-\vec{G}'} = 0$$

\vec{G} e \vec{G}' sono vettori del reticolo reciproco e la loro somma è ancora un vettore del reticolo reciproco. Pertanto possono cambiare la variabile: $\vec{G}' \rightarrow \vec{G}' - \vec{G}$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

con \vec{G}' che assume tutti i valori del reticolo reciproco

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

Abbiamo detto che il vettore \vec{k} del teorema di Bloch appartiene alla prima zona di Brillouin. In realtà è facile dimostrare che può sempre essere confinato nella prima zona di Brillouin.

Consideriamo un vettore \vec{k}' fuori dalla prima zona di Brillouin. Il teorema di Bloch dice che:

$$\psi_{k'}(\vec{r}) = u'(\vec{r}) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}}$$

Se \vec{k}' è fuori dalla prima zona di Brillouin, si può sempre trovare un vettore del reticolo reciproco \vec{G}' tale che

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}'$$

Infatti:

$$\begin{aligned} \psi_{k'}(\vec{r}) &= \psi_{\vec{k} + \vec{G}'}(\vec{r}) = u'(\vec{r}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[u'(\vec{r}) e^{i\vec{G}' \cdot \vec{r}} \right] = u'(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= \psi_k(\vec{r}) \end{aligned}$$

dove si è usato il risultato $e^{i\vec{G}' \cdot \vec{r}} = 1$.

Quindi se il teorema di Bloch vale per \vec{k} , quindi varrà anche per \vec{k}'

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

Osserviamo inoltre che se si sceglie un vettore \vec{k}' o un vettore \vec{k} collegati da un vettore di reticolo reciproco

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}'$$

il sistema che si deve risolvere è esattamente lo stesso in quanto i coefficienti di Fourier che sono coinvolti sono gli stessi.

Consideriamo infatti la generica equazione ricavata precedentemente:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

e sostituiamo $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}''$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}'' - \vec{G})^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k}+\vec{G}''-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}''-\vec{G}'} = 0$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.2 Il Teorema di Bloch

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G}'' - \vec{G})^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k} + \vec{G}'' - \vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}' - \vec{G}} c_{\vec{k} + \vec{G}'' - \vec{G}'} = 0$$

Introduco $\vec{G}''' = \vec{G} - \vec{G}''$ e $\vec{G}^\sim = \vec{G}' - \vec{G}''$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k} - \vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}' - \vec{G}} c_{\vec{k} - \vec{G}'} = 0$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}''')^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k} - \vec{G}'''} + \sum_{\vec{G}^\sim} U_{\vec{G}^\sim - \vec{G}'''} c_{\vec{k} - \vec{G}^\sim} = 0$$

poiché \vec{G}''' e \vec{G}^\sim assumono tutti i valori dei vettori di reticolo reciproco il sistema è formalmente identico a quello che otteniamo per \vec{k} .

Questo significa che il set di energie e di autostati che ricaviamo dal sistema sarà lo stesso. Gli stati di Bloch il cui \vec{k} differisce per un vettore di reticolo reciproco individuano quindi lo stesso stato elettronico. Pertanto è sufficiente risolvere il problema con \vec{k} limitato alla prima zona di Brillouin.

Questa procedura è conosciuta come **schema della zona ridotta**.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.3 Indice di banda

Consideriamo l'equazione di Schrodinger nella sua forma nello spazio reale:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

e imponiamo che la funzione di Bloch:

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

sia soluzione, con \vec{k} fissato e $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ che conserva la periodicit  del reticolo di Bravais.

Imponendo che sia soluzione, troviamo un'equazione agli autovalori per $u_{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla} + \vec{k} \right)^2 + U(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

con la condizione al contorno che:

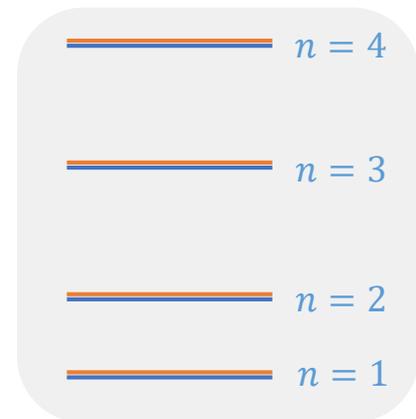
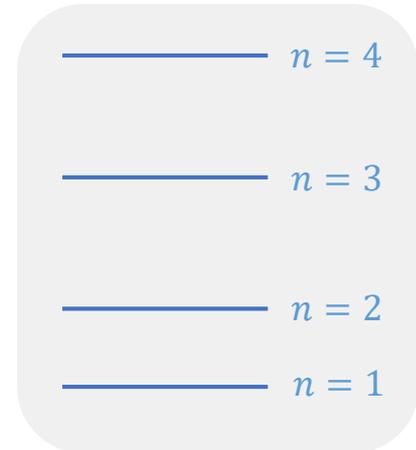
$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.3 Indice di banda

A causa della condizione al contorno imposta, possiamo considerare l'equazione agli autovalori per $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ristretta ad una singola cella primitiva del cristallo. Essendo il problema impostato in un volume fisso finito (esattamente come il problema dell'elettrone libero con il volume confinato in una scatola), ci aspettiamo di trovare una famiglia infinita di soluzioni con autovalori discretamente spazati, che possiamo etichettare con un indice n , a \vec{k} fissato.

E' anche implicito aspettarsi che ciascuno dei livelli energetici a \vec{k} fissato, vari con continuità al variare di \vec{k} .



Poiché il set di funzioni d'onda e livelli energetici per due valori di \vec{k} che differiscono di un vettore del reticolo reciproco devono essere identici, gli autovalori e gli autostati sono funzioni periodiche di \vec{k} nel reticolo reciproco.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.3 Indice di banda

Quindi, per ogni indice n possiamo assegnare abbiamo una famiglia di vettori \vec{k} tale che:

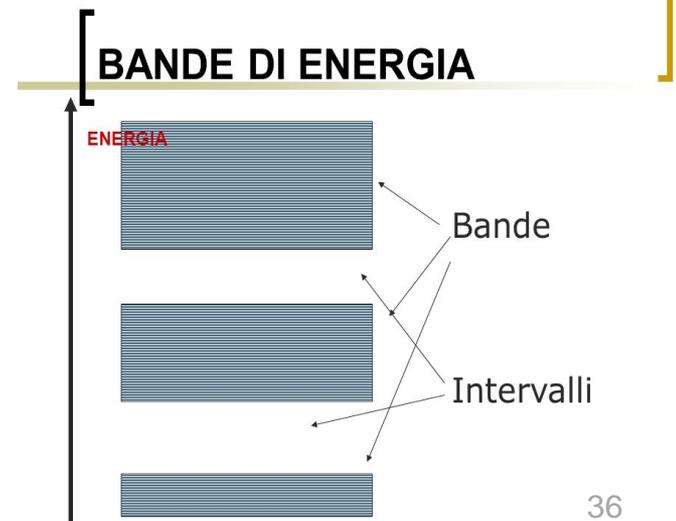
$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$$

$$\varepsilon_{n,\vec{k}} = \varepsilon_{n,\vec{k}+\vec{G}}$$

Questo porta alla descrizione dei livelli energetici di un elettrone in un potenziale periodico in termini di una famiglia di funzioni continue $\varepsilon_{n,\vec{k}}$ ognuno con la periodicità del reticolo reciproco. Queste funzioni costituiscono la **struttura a bande del solido**.

Per ogni n , il set di livelli elettronici descritto dalla $\varepsilon_{n,\vec{k}}$ è detto **banda di energia**.

L'origine del termine banda è da ricercare nel fatto che poiché ciascuna funzione $\varepsilon_{n,\vec{k}}$ è periodica in \vec{k} e continua, allora esisterà uno stato energetico superiore ed uno inferiore, e tutti i livelli $\varepsilon_{n,\vec{k}}$ giacciono nell'intervallo energetico delimitato da quei due stati, ovvero una banda energetica.



3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.4 Superficie di Fermi

Nel caso di un gas elettroni liberi, lo stato fondamentale è costruito posizionando gli elettroni in tutti i livelli $\mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < \mathcal{E}_F$, dove \mathcal{E}_F è determinato imponendo che il numero totale di livelli con energie inferiore ad \mathcal{E}_F sia uguale a numero totale di elettroni moltiplicato per due considerando la degenerazione dovuta allo spin.

Lo stato fondamentale di N elettroni di Bloch è costruito in maniera analoga, con la differenza che:

1. I livelli energetici sono descritti dal numero quantico n e \vec{k}
2. $\mathcal{E}_{n,\vec{k}}$ non ha la forma esplicita come quella trovata per il gas di elettroni liberi
3. \vec{k} deve essere confinato nella singola cella primitiva del reticolo reciproco, in modo che ogni livello sia contato una sola volta.

Quando il livello energetico più alto è stato riempito, si possono presentare due situazioni:

1. Un certo numero di bande possono essere completamente riempite, le altre rimanenti completamente vuote. La differenza di energia tra livello più alto occupato e il livello più basso vuoto (ovvero tra il top della banda occupata più alta e il fondo della banda vuota più bassa) prende il nome di **band gap**.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.4 Superficie di Fermi

Solidi con un *band gap* che eccede l'energia termica KT (con T temperatura ambiente) sono detti **isolanti**. Solidi con un *band gap* confrontabile con l'energia termica KT sono detti **semiconduttori intrinseci**.

2. Una banda può essere parzialmente riempita. Quando questo accade, l'energia del livello più alto occupato, l'energia di Fermi \mathcal{E}_F , giace nell'intervallo energetico della suddetta banda. Per la banda parzialmente riempita, ci sarà una superficie nello spazio \vec{k} che separa i livelli occupati da quelli vuoti.

Questa è la superficie di Fermi, e rappresenta la generalizzazione agli elettroni di Bloch della sfera di Fermi degli elettroni liberi.

Un solido ha **proprietà metalliche** quando esiste una superficie di Fermi.

Analiticamente, la superficie di Fermi nella banda n -esima è la superficie dello spazio \vec{k} determinata dall'equazione:

$$\mathcal{E}_n(\vec{k}) = \mathcal{E}_F$$

Quindi la superficie di Fermi è una superficie a energia costante nello spazio \vec{k} .

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.5 Modello di Kronig-Penney

Nel 1931, Kronig e Penney formularono un modello risolvibile che illustra la natura delle bande di energia.

Supponiamo che in ogni cella unitaria di un reticolo unidimensionale con punti reticolari $R = na$ e vettori del reticolo reciproco G il potenziale sia nella forma:

$$U(x) = U_0 \delta(x)$$

dove U_0 ha le dimensioni di un'energia.

L'equazione di Schrodinger per ogni singola componente di Fourier ha la forma:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_q + \sum_G U_G c_{q-G} = 0$$

poiché $U_G = U_0$ diviene:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_q + \sum_G c_{q-G} U_0 = 0$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.5 Modello di Kronig-Penney

Definito:

$$Q_q = \sum_G c_{q-G}$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}q^2 - \varepsilon\right)c_q + \sum_G c_{q-G}U_0 = 0$$

Poiché U_0 può essere portato fuori dalla sommatoria, si ha:

$$c_q + \frac{U_0}{\frac{\hbar^2}{2m}q^2 - \varepsilon} Q_q = 0$$

Abbiamo visto che una generica soluzione nello spazio k differisce di un vettore del reticolo reciproco, quindi:

$$k = q + G$$

Imponendo come soluzione:

$$c_{k-G} + \frac{U_0}{\frac{\hbar^2}{2m}(k-G)^2 - \varepsilon} Q_{k-G} = 0$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.5 Modello di Kronig-Penney

Sommando su tutti i vettori del reticolo reciproco:

$$\sum_G \left[c_{k-G} + \frac{U_0}{\frac{\hbar^2}{2m} (k-G)^2 - \epsilon} Q_{k-G} \right] = 0$$

Per definizione:

$$Q_{k-G} = \sum_G c_{k-G}$$

$$Q_q = \sum_G c_{q-G}$$

Sostituendo:

$$Q_{k-G} + \sum_G \left[\frac{U_0}{\frac{\hbar^2}{2m} (k-G)^2 - \epsilon} Q_{k-G} \right] = 0$$

Per tutti i vettori G del reticolo reciproco, posso portare Q_{k-G} fuori dalla sommatoria perché ho già sommato su tutti i vettori del reticolo reciproco.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.5 Modello di Kronig-Penney

Assumendo che Q_{k-G} sia sempre diverso da zero, si ha che:

$$-\frac{1}{U_0} = \sum_G \frac{1}{\left[\frac{\hbar^2}{2m} (k - G)^2 - \mathcal{E} \right]}$$

Per poter risolvere questa equazione, si procede nel modo seguente.

Fissato un valore per U_0 e la costante reticolare a , i vettori del reticolo reciproco sono:

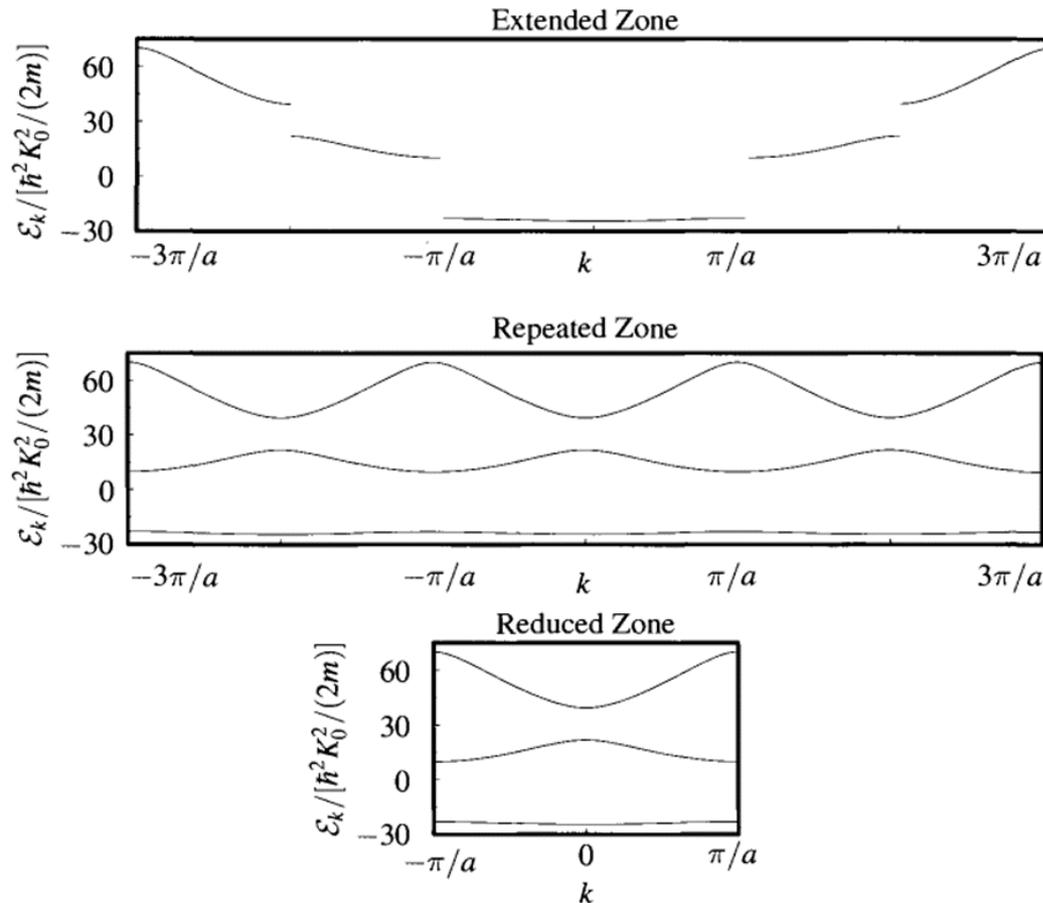
$$G_n = n \frac{\pi}{a}$$

con n intero. Quindi la sommatoria su G diviene una sommatoria su n .

1. Si sceglie un valore di k e si trovano per quali valori di \mathcal{E} l'equazione è soddisfatta.
2. Si incrementa k e si risolve nuovamente l'equazione.
3. Iterando la procedura, si determina $\mathcal{E}(k)$.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.5 Modello di Kronig-Penney

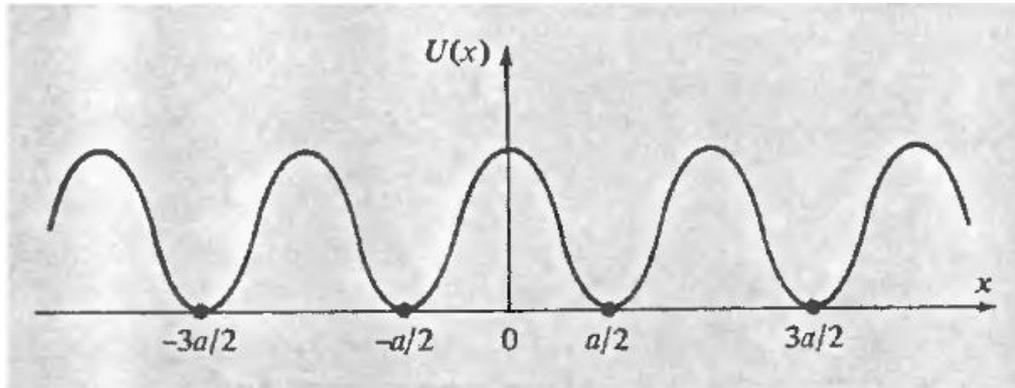


Gli effetti del potenziale sono particolarmente forti ai bordi della prima zona di Brillouin. E' interessante notare che \mathcal{E}_k è ora discontinuo nello schema a zona estesa ma continuo nella zona ridotta.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

Consideriamo un potenziale periodico 1D $U(x)$ come quello rappresentato in Figura: gli ioni risiedono nei punti di minimo di $U(x)$, che definiscono gli zeri di energia



Il potenziale $U(x)$ è quindi costruito come una sovrapposizione di barriere di potenziale $v(x)$ di larghezza a , centrate nei punti reticolari $x = \pm na$, ovvero:

$$U(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} v(x - na)$$

In questo modo, gli ioni occupano le posizioni di un reticolo di Bravais 1D di costante reticolare pari a a .

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

Il termine $v(x - na)$ rappresenta la barriera di potenziale che un elettrone deve superare (*tunneling*) per migrare tra due siti opposti distanti a .

$$U(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} v(x - na)$$

Per inversione di simmetria, assumiamo che $v(x) = v(-x)$.

Questa è l'unica assunzione che facciamo sul potenziale, pertanto la forma è intesa del tutto generica.

La struttura a bande può essere determinata mediante le proprietà di un elettrone in presenza di una singola barriera di potenziale $v(x)$.

Consideriamo un singolo elettrone incidente da sinistra sulla barriera di potenziale $v(x)$ con energia:

$$\mathcal{E} = \frac{h^2 K^2}{2m}$$

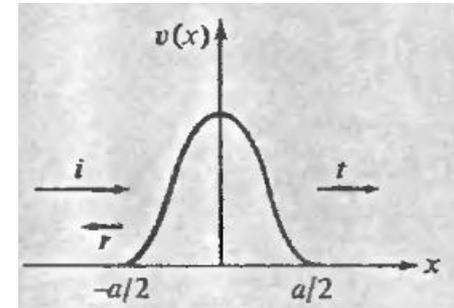
In questo schema, K è il vettore d'onda dell'elettrone, è una variabile continua e non ha nulla a che fare con il reticolo reciproco.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

Poiché $v(x) = 0$ per $|x| \geq a/2$, in queste regioni la funzione d'onda dell'elettrone avrà la forma:

$$\psi_l(x) = \begin{cases} e^{iKx} + r e^{-iKx} & x \leq -\frac{a}{2} \\ t e^{iKx} & x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$



Il coefficiente di trasmissione t e di riflessione r rappresentano la probabilità (in termini di ampiezza dell'onda) che l'elettrone attraversa o viene riflesso alla barriera; entrambi i casi dipendono dal vettore d'onda K e dalle caratteristiche della barriera.

Vedremo che alcune proprietà della struttura a bande potranno essere dedotte senza esplicitare dettagli sulle caratteristiche della barriera, ma solo sfruttando proprietà generali dei coefficienti t e r .

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

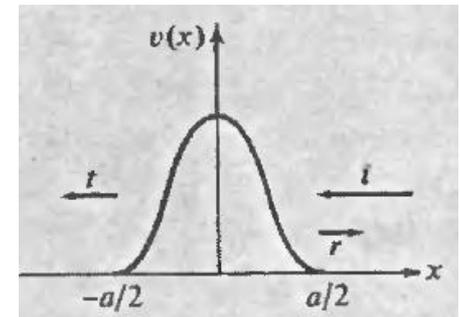
3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

Poiché $v(x)$ è una funzione pari, allora $\psi_r(x) = \psi_l(-x)$ è anch'essa una soluzione dell'equazione di Schrodinger con la stessa energia \mathcal{E} .

Dall'espressione prima scritta per $\psi_l(x)$, sostituendo $x \rightarrow -x$ si ottiene:

$$\psi_r(x) = \begin{cases} te^{-iKx} & x \leq -\frac{a}{2} \\ e^{-iKx} + re^{iKx} & x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

$$\psi_l(x) = \begin{cases} e^{iKx} + re^{-iKx} & x \leq -\frac{a}{2} \\ te^{iKx} & x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$



che descrive il caso di un'onda che incide da destra sulla barriera.

Poiché ψ_r e ψ_l sono due soluzioni indipendenti dell'equazione di Schrodinger per una singola barriera riferite allo stesso autovalore di energia, ogni altra soluzione con quell'energia può essere espressa come combinazione lineare delle due. Lo stesso vale nella regione tra $-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$:

$$\psi(x) = A\psi_l(x) + B\psi_r(x) \quad -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

Se l'elettrone risente del potenziale periodico, allora deve essere soddisfatto il teorema di Bloch:

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

con k vettore d'onda dell'elettrone di Bloch.

In particolare, nel punto $x = -\frac{a}{2}$, deve verificarsi che:

$$\psi\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika}\psi\left(-\frac{a}{2}\right)$$

$$\psi(x) = A\psi_l(x) + B\psi_r(x)$$

$$\psi_l(x) = \begin{cases} e^{iKx} + re^{-iKx} & x \leq -\frac{a}{2} \\ te^{iKx} & x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

$$\psi_r(x) = \begin{cases} te^{-iKx} & x \leq -\frac{a}{2} \\ e^{-iKx} + re^{iKx} & x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

Utilizzando le espressioni scritte precedentemente per $\psi(x)$, $\psi_l(x)$ e $\psi_r(x)$, possiamo scrivere:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{iKx} + (Ar + Bt)e^{-iKx} & x \leq -\frac{a}{2} \\ (At + Br)e^{iKx} + Be^{-iKx} & x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

Da cui ricaviamo:

$$\psi\left(-\frac{a}{2}\right) = Ae^{-iK\frac{a}{2}} + (Ar + Bt)e^{iK\frac{a}{2}}$$

$$\psi\left(\frac{a}{2}\right) = (At + Br)e^{iK\frac{a}{2}} + Be^{-iK\frac{a}{2}}$$

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{iKx} + (Ar + Bt)e^{-iKx} & x \leq -\frac{a}{2} \\ (At + Br)e^{iKx} + Be^{-iKx} & x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

Sostituiamo nell'equazione di Bloch per $x = -\frac{a}{2}$:

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

$$(At + Br)e^{iK\frac{a}{2}} + Be^{-iK\frac{a}{2}} = e^{ika}\left[Ae^{-iK\frac{a}{2}} + (Ar + Bt)e^{iK\frac{a}{2}}\right]$$

Dividiamo ambo i membri per $e^{-iK\frac{a}{2}}$:

$$e^{ika}\left[A + (Ar + Bt)e^{iKa}\right] = B + (At + Br)e^{iKa}$$

Separiamo i contributi con A e B per avere:

$$\left[e^{ika}(1 + re^{iKa}) - te^{iKa}\right]\mathbf{A} + \left(te^{ika}e^{iKa} - re^{iKa} - 1\right)\mathbf{B} = 0$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

L'altra condizione la determiniamo a partire dalla derivata prima del teorema di Bloch:

$$\psi'(x + a) = e^{ika}\psi'(x)$$

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

Come nel caso precedente, nel punto $x = -\frac{a}{2}$, deve verificarsi che:

$$\psi'\left(\frac{a}{2}\right) = e^{ika}\psi'\left(-\frac{a}{2}\right)$$

La derivata prima si determina facilmente a partire dall'espressione di $\psi(x)$ determinata:

$$\psi'(x) = \begin{cases} iKAe^{iKx} - iK(Ar + Bt)e^{-iKx} & x \leq -\frac{a}{2} \\ iK(At + Br)e^{iKx} - iKBe^{-iKx} & x \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

Da cui:

$$\psi'\left(-\frac{a}{2}\right) = iKAe^{-iK\frac{a}{2}} - iK(Ar + Bt)e^{iK\frac{a}{2}}$$

$$\psi'\left(\frac{a}{2}\right) = iK(At + Br)e^{iK\frac{a}{2}} - iKBe^{-iK\frac{a}{2}}$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

Quindi:

$$(At + Br)e^{iK\frac{a}{2}} - Be^{-iK\frac{a}{2}} = e^{ika} [Ae^{-iK\frac{a}{2}} - (Ar + Bt)e^{iK\frac{a}{2}}]$$

$$\psi' \left(\frac{a}{2} \right) = e^{ika} \psi' \left(-\frac{a}{2} \right)$$

Dividiamo ambo i membri per $e^{-iK\frac{a}{2}}$:

$$e^{ika} [A - (Ar + Bt)e^{iKa}] = -B + (At + Br)e^{iKa}$$

Separiamo i contributi con A e B per avere:

$$[e^{ika}(1 - re^{iKa}) - te^{iKa}]A + (-te^{ika}e^{iKa} - re^{iKa} + 1)B = 0$$

Riscriviamo le due equazioni:

$$\begin{cases} [e^{ika}(1 + re^{iKa}) - te^{iKa}]A + (te^{ika}e^{iKa} - re^{iKa} - 1)B = 0 \\ [e^{ika}(1 - re^{iKa}) - te^{iKa}]A + (-te^{ika}e^{iKa} - re^{iKa} + 1)B = 0 \end{cases}$$

Per risolvere il sistema occorre porre il determinante del sistema uguale a zero.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

Quindi:

$$\left[e^{ika}(1 + re^{iKa}) - te^{iKa} \right] \cdot (-te^{ika}e^{iKa} - re^{iKa} + 1) - (te^{ika}e^{iKa} -$$

Risolvendola e combinando i termini con l'esponenziale di K si ottiene:

$$e^{2iKa}(t^2 - r^2)e^{ika} - t(1 + e^{2iKa})e^{iKa} + e^{ika} = 0$$

Moltiplichiamo ambo i membri per $e^{-ika}e^{-iKa}$.

$$e^{iKa}(t^2 - r^2) - t(e^{-ika} + e^{ika}) + e^{-iKa} = 0$$

Ricordando che $e^{-ika} + e^{ika} = 2 \cos(ka)$, possiamo riscrivere:

$$2t \cos(ka) = e^{iKa}(t^2 - r^2) + e^{-iKa}$$

Questa è la relazione tra l'energia dell'elettrone $\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ e il vettore d'onda k di Bloch.

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

Un'espressione più interessante si ottiene scrivendo i coefficienti di trasmissione e di riflessione in forma complessa:

$$t = |t|e^{i\delta}$$
$$r = \pm i|r|e^{i\delta}$$

dove δ è lo sfasamento rispetto all'onda incidente e il fattore $\pm i$ considera un ulteriore sfasamento di $\pm 90^\circ$ per l'onda riflessa.

La conservazione dell'energia impone la seguente restrizione sui moduli:

$$|t|^2 + |r|^2 = 1$$

Sostituiamole nell'espressione appena determinata:

$$2t \cos(ka) = e^{iKa}(t^2 - r^2) + e^{-iKa}$$

$$2|t|e^{i\delta} \cos(ka) = e^{iKa}(|t|^2 + |r|^2)e^{2i\delta} + e^{-iKa}$$

Usiamo la relazione tra i moduli quadri:

$$2|t|e^{i\delta} \cos(ka) = e^{iKa}e^{2i\delta} + e^{-iKa}$$

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D

$$2|t|e^{i\delta} \cos(ka) = e^{iKa}e^{2i\delta} + e^{-iKa}$$

Moltiplichiamo per $e^{-i\delta}$ ambo i moduli:

$$2|t| \cos(ka) = e^{i(Ka+\delta)} + e^{-i(Ka+\delta)}$$

Ovvero:

$$\frac{\cos(Ka + \delta)}{|t|} = \cos(ka) \quad \text{con } \mathcal{E} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$$

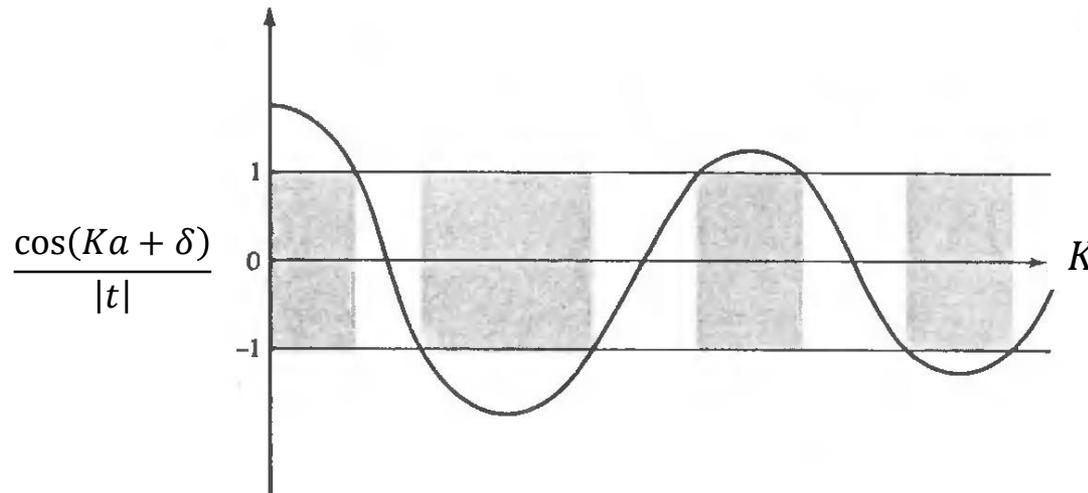
Per come è stato introdotto, $|t| < 1$.

$|t|$ è una funzione di K , ovvero dell'energia dell'onda. Senza entrare nel dettaglio della forma di $|t(K)|$, possiamo supporre che sia una funzione monotona crescente che tende all'unità per grandi valori di K (è lecito supporre che una barriera diviene meno influente al crescere dell'energia dell'onda).

$\frac{\cos(Ka+\delta)}{|t|}$ è una funzione periodica di ampiezza decrescente all'aumentare di K

3.3 ELETTRONI NON-INTERAGENTI IN UN POTENZIALE PERIODICO

3.3.6 Bande in un potenziale periodico in 1D



Per un dato k , i valori permessi di K (e quindi gli stati di energia permessi $\mathcal{E}(k) = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$) si trovano nelle zone di intersezione tra della funzione $\frac{\cos(Ka+\delta)}{|t|}$ con le linee orizzontali che vincolano il secondo membro $\cos(ka)$ ad assumere valori compresi tra 1 e -1 .

I valori $\frac{\cos(Ka+\delta)}{|t|} > 1$ non sono ammessi per nessun valore di k . Le corrispondenti regioni di energia formeranno i noti **gap di energia**.

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.1 Approccio generale all'equazione di Schrodinger

Una serie di situazioni possono essere studiate quando si immettono gli elettroni nei potenziali periodici proposti da Bloch. Tuttavia, due casi si distinguono come concettualmente e storicamente importanti. Questi due casi sono **il modello di elettrone quasi libero** e il **modello a legame stretto**.

Gli elettroni quasi liberi sono quelli che risentono debolmente del potenziale. Il modello di elettrone quasi libero fu introdotto da Peierls (1930).

Il punto di partenza è il gas di elettroni liberi di Fermi, modificato dalla presenza di un potenziale periodico debole. Ci sono due motivi fondamentali per cui l'interazione elettrone-elettrone e elettrone-ione può avere come effetto netto quello di un potenziale debole:

1. L'interazione elettrone-ione è tanto più forte quanto la loro separazione è piccola, ma agli elettroni di conduzione è proibito entrare nelle immediate vicinanze degli ioni positivi perché occupata dagli elettroni del core.
2. La mobilità degli elettroni di conduzione consente di schermare l'effetto delle cariche ioniche positive, diminuendo il potenziale netto effettivo.

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.1 Approccio generale all'equazione di Schrodinger

Quando il potenziale è nullo, le soluzioni dell'equazione di Schrodinger sono onde piane. Un punto di partenza ragionevole è trattare il potenziale periodico debole come un'espansione della soluzione esatta descritta come onde piane.

La funzione d'onda di un livello di Bloch con vettore d'onda \vec{k} sono nella forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

dove i coefficienti $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ e i livelli energetici \mathcal{E} sono determinati dal set di equazioni:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \mathcal{E} \right] c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0 \quad (2)$$

Ricordiamo che la somma di $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ si intende su tutti i vettori del reticolo reciproco \vec{G} , e per ogni \vec{k} esiste un'equazione (2) per ogni vettore del reticolo reciproco \vec{G} . Le diverse soluzioni per ogni dato \vec{k} si indicano con un indice di banda n .

\vec{k} può essere considerato confinato nella prima zona di Brillouin.

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.1 Approccio generale all'equazione di Schrodinger

Nel caso di un elettrone libero, tutte le componenti di Fourier $U_{\vec{G}} = 0$ e quindi l'equazione (2) diventa:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right] c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

Introducendo:

$$\varepsilon_q^0 = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$

Possiamo riscriverla come:

$$[\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0 - \varepsilon] c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0$$

Quest'equazione richiede che o $c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad \forall \vec{G}$ oppure che $\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0$.

Quest'ultima possibilità può verificarsi in due casi:

1. esiste un solo valore di $\vec{G} = \vec{G}_1$ per cui $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 = \varepsilon$ e quindi $c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad \forall \vec{G} \neq \vec{G}_1$.

2. esiste un gruppo di vettori del reticolo reciproco, $\vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m$ che soddisfanno la condizione:

$$\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 = \dots = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_m}^0$$

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.1 Approccio generale all'equazione di Schrodinger

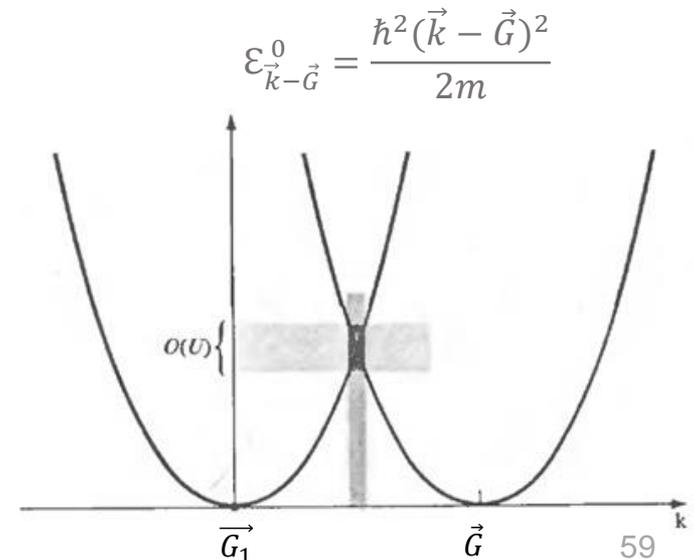
Quando \mathcal{E} è uguale a questo valore comune delle energie dell'elettrone libero $\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}}^0$, allora ci saranno m soluzioni onde piane degeneri indipendenti. Poiché ogni combinazione lineare di soluzioni degeneri è ancora soluzione, si ha completa libertà nella scelta dei coefficienti $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ per $\vec{G} = \vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m$.

Questa semplice osservazione acquista ancora più importanza nel caso in cui i coefficienti $U_{\vec{G}} \neq 0$. Distinguiamo due casi, uno in cui le soluzioni non sono degeneri e l'altro in cui lo sono.

CASO 1 – SOLUZIONI NON DEGENERI

Cosa vuol dire potenziale periodico debole?

Fissiamo \vec{k} e consideriamo un vettore particolare del reticolo reciproco \vec{G}_1 tale che l'energia dell'elettrone libero $\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0$ sia lontano dai valori di $\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}}^0$ per tutti gli altri vettori \vec{G} del reticolo reciproco rispetto a U



3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

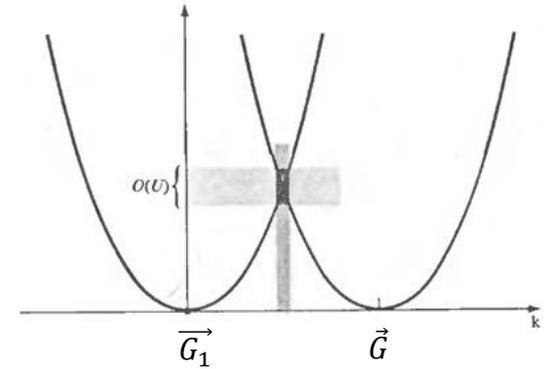
3.4.1 Approccio generale all'equazione di Schrodinger

In questa condizione, possiamo dire che potenziale periodico debole equivale a imporre:

$$\left| \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0 \right| \gg U \quad \text{per un dato } \vec{k} \text{ e per tutti i } \vec{G} \neq \vec{G}_1$$

Vogliamo adesso investigare l'effetto del potenziale sul livello dell'elettrone libero dato da:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 \quad c_{\vec{k}-\vec{G}_1} \neq 0 \quad \text{e} \quad c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad \vec{G} \neq \vec{G}_1$$



Assumiamo inizialmente che l'unico coefficiente non nullo sia $c_{\vec{k}-\vec{G}_1}$. Imponendo $\vec{G} = \vec{G}_1$ nell'equazione (2) si ottiene:

$$\left[\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 \right] c_{\vec{k}-\vec{G}_1} = \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}_1} c_{\vec{k}-\vec{G}'}$$

$$[\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0 - \varepsilon] c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

Consideriamo il secondo membro. Nel limite che U sia piccolo, assumiamo che i $c_{\vec{k}-\vec{G}'}$ sono piccoli quando $\vec{G}' \neq \vec{G}_1$. Questi, moltiplicati per gli $U_{\vec{G}'-\vec{G}_1}$ supposti anche loro piccoli, mi danno dei termini di sommatoria al secondo ordine di U quando $\vec{G}' \neq \vec{G}_1$.

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.1 Approccio generale all'equazione di Schrodinger

Questo consente di separare nella sommatoria dell'equazione generica in \vec{G} il termine che contiene $c_{\vec{k}-\vec{G}_1}$ dai rimanenti perché è un ordine di grandezza più grande :

$$[\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0 - \varepsilon]c_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}}c_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

$$[\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0]c_{\vec{k}-\vec{G}} = U_{\vec{G}_1-\vec{G}}c_{\vec{k}-\vec{G}_1} + \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}_1} U_{\vec{G}'-\vec{G}}c_{\vec{k}-\vec{G}'}$$

ovvero:

$$c_{\vec{k}-\vec{G}} = \frac{U_{\vec{G}_1-\vec{G}}c_{\vec{k}-\vec{G}_1}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0} + \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}_1} \frac{U_{\vec{G}'-\vec{G}}c_{\vec{k}-\vec{G}'}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0}$$

da cui:

$$c_{\vec{k}-\vec{G}} = \frac{U_{\vec{G}_1-\vec{G}}c_{\vec{k}-\vec{G}_1}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0} + O(U^2)$$

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.1 Approccio generale all'equazione di Schrodinger

Inserendo quest'espressione nell'equazione specifica per \vec{G}_1 :

$$\left[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 \right] c_{\vec{k}-\vec{G}_1} = \sum_{\vec{G}} \frac{U_{\vec{G}_1-\vec{G}} U_{\vec{G}-\vec{G}_1}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}}^0} c_{\vec{k}-\vec{G}}$$

$$\begin{aligned} \left[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 \right] c_{\vec{k}-\vec{G}_1} &= \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}_1} c_{\vec{k}-\vec{G}'} \\ c_{\vec{k}-\vec{G}} &= \frac{U_{\vec{G}_1-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}_1}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}}^0} \end{aligned}$$

Per risolvere quest'equazione al secondo ordine, possiamo sostituire all' \mathcal{E} del denominatore $\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0$:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 + \sum_{\vec{G}} \frac{U_{\vec{G}_1-\vec{G}} U_{\vec{G}-\vec{G}_1}}{\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}}^0}$$

$$\left[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 \right] c_{\vec{k}-\vec{G}_1} = \sum_{\vec{G}} \frac{U_{\vec{G}_1-\vec{G}} U_{\vec{G}-\vec{G}_1}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}}^0} c_{\vec{k}-\vec{G}}$$

La conclusione più interessante è che i livelli non degeneri debolmente perturbati si respingono a vicenda; ogni livello $\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}}^0$ che giace al di sotto di $\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0$ contribuisce in modo da aumentare il valore di \mathcal{E} , mentre ogni livello che giace al di sopra di $\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0$ contribuisce ad abbassare l'energia.

Il risultato ci permette di dire che lo shift in energia rispetto al caso dell'elettrone libero è del secondo ordine di U .

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.1 Approccio generale all'equazione di Schrodinger

CASO 2 – SOLUZIONI DEGENERI

Supponiamo che esista un gruppo di vettori del reticolo reciproco, $\vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m$ che soddisfanno la condizione:

$$\left| \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0 \right| \gg U \quad i = 1, \dots, m \quad \text{per un dato } \vec{k} \text{ e } \vec{G} \neq \vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m$$

Procedendo esattamente come prima, possiamo scrivere per ogni $i = 1, \dots, m$:

$$[\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^0] c_{\vec{k}-\vec{G}} = U_{\vec{G}_1-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}_1} + \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}_1} U_{\vec{G}'-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}'}$$

$$[\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0] c_{\vec{k}-\vec{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\vec{G}_j-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}_j} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m} U_{\vec{G}-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}}$$

Facendo la stessa separazione fatta precedentemente:

$$c_{\vec{k}-\vec{G}_i} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0} \left(\sum_{j=1}^m U_{\vec{G}_j-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}_j} + \sum_{\vec{G}' \neq \vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m} U_{\vec{G}'-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}'} \right)$$

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.1 Approccio generale all'equazione di Schrodinger

ovvero:

$$c_{\vec{k}-\vec{G}_i} = \frac{1}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0} \left[\sum_{j=1}^m U_{\vec{G}_j-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}_j} + O(U^2) \right]$$

Inserendo quest'espressione nella prima equazione si ottiene:

$$[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0] c_{\vec{k}-\vec{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\vec{G}_j-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}_j} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m} U_{\vec{G}-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}}$$

$$[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0] c_{\vec{k}-\vec{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\vec{G}_j-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}_j} + \sum_{j=1}^m \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m} \frac{U_{\vec{G}-\vec{G}_i} U_{\vec{G}_j-\vec{G}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}}^0} c_{\vec{k}-\vec{G}_j}$$

Consideriamo il secondo membro. Possiamo trascurare il secondo addendo rispetto al primo e quindi l'equazione diviene semplicemente:

$$[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0] c_{\vec{k}-\vec{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\vec{G}_j-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}_j} \quad i = 1, \dots, m$$

che rappresentano le equazioni generali per un sistema di m livelli quantici.

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.2 Livelli energetici vicino ad un piano di Bragg

Supponiamo che ci sia una degenerazione in corrispondenza di due vettori \vec{G}_1 e \vec{G}_2 del reticolo reciproco.

Il sistema si riduce a due equazioni:

$$\left[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 \right] c_{\vec{k}-\vec{G}_1} = U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1} c_{\vec{k}-\vec{G}_2}$$

$$\left[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_2}^0 \right] c_{\vec{k}-\vec{G}_2} = U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2} c_{\vec{k}-\vec{G}_1}$$

$$\left[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}_i}^0 \right] c_{\vec{k}-\vec{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\vec{G}_j-\vec{G}_i} c_{\vec{k}-\vec{G}_j}$$
$$i = 1, \dots, m$$

Semplifichiamo la notazione e introduciamo:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{G}_1$$

$$\vec{G} = \vec{G}_2 - \vec{G}_1$$

Riscriviamole come:

$$\left[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{q}}^0 \right] c_{\vec{q}} = U_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}}$$

$$\left[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{q}-\vec{G}}^0 \right] c_{\vec{q}-\vec{G}} = U_{-\vec{G}} c_{\vec{q}} = U_{\vec{G}}^* c_{\vec{q}}$$

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.2 Livelli energetici vicino ad un piano di Bragg

$$[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{q}}^0]c_{\vec{q}} = U_{\vec{G}}c_{\vec{q}-\vec{G}}$$

$$[\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{q}-\vec{G}}^0]c_{\vec{q}-\vec{G}} = U_{\vec{G}}^*c_{\vec{q}}$$

Quando $\mathcal{E}_{\vec{q}}^0 = \mathcal{E}_{\vec{q}-\vec{G}}^0$ vuol dire che $|\vec{q}| = |\vec{q} - \vec{G}|$ e questo accade se e solo se \vec{q} giace su un piano di Bragg.

Condizione di Bragg,
CAPITOLO 2
 $\Delta\vec{k} = \vec{G}$

Quindi la degenerazione si ha per un elettrone il cui vettore d'onda soddisfa la condizione di diffrazione di Bragg. Poiché i livelli degeneri sono maggiormente influenzati dal potenziale periodico debole, possiamo dire che un potenziale periodico debole ha il suo maggior effetto solo su quelli elettroni il cui vettore d'onda subisce una riflessione di Bragg.

Determiniamo ora la struttura dei livelli energetici in un potenziale debole in corrispondenza di un singolo piano di Bragg.

La soluzione del sistema si riduce a imporre che il determinante:

$$\det \begin{vmatrix} \mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{q}}^0 & -U_{\vec{G}} \\ -U_{\vec{G}}^* & \mathcal{E} - \mathcal{E}_{\vec{q}-\vec{G}}^0 \end{vmatrix} = 0$$

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.2 Livelli energetici vicino ad un piano di Bragg

Che porta all'equazione quadratica:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}}^0)(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{G}}^0) = |U_{\vec{G}}|^2$$

$$\det \begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}}^0 & -U_{\vec{G}} \\ -U_{\vec{G}}^* & \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{G}}^0 \end{vmatrix} = 0$$

Le due radici sono:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\vec{q}}^0 + \varepsilon_{\vec{q}-\vec{G}}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\vec{q}}^0 - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{G}}^0}{2}\right)^2 + |U_{\vec{G}}|^2}$$

Esse determinano l'effetto del potenziale periodico sulle energie dei due livelli di elettrone libero $\varepsilon_{\vec{q}}^0$ e $\varepsilon_{\vec{q}-\vec{G}}^0$ quando il vettore d'onda è vicino al piano di Bragg.

La soluzione è abbastanza semplice quando \vec{q} giace sul piano di Bragg, ovvero quando $\varepsilon_{\vec{q}}^0 = \varepsilon_{\vec{q}-\vec{G}}^0$. Si ha infatti che:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{q}}^0 \pm |U_{\vec{G}}|$$

Quindi, sul piano di Bragg, un livello aumenta di una quantità $|U_{\vec{G}}|$ mentre l'altro diminuisce della stessa quantità.

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

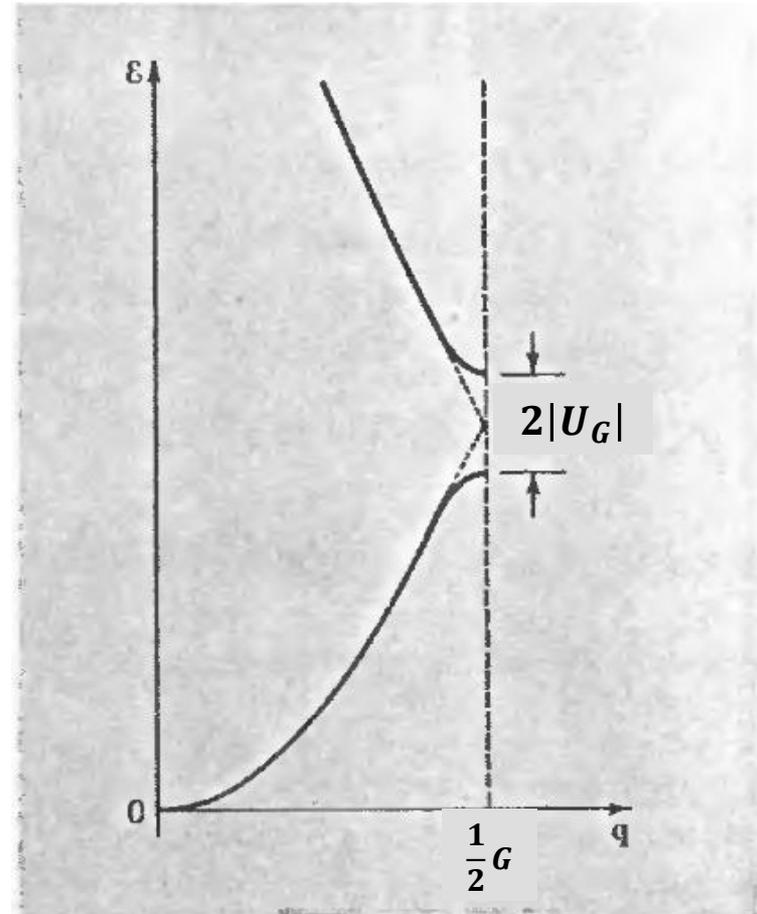
3.4.2 Livelli energetici vicino ad un piano di Bragg

Le bande di energia possono essere facilmente rappresentate se $\vec{q} // \vec{G}$

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_q^0 + \varepsilon_{q-G}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_q^0 - \varepsilon_{q-G}^0}{2}\right)^2 + |U_G|^2}$$

La banda superiore corrisponde alla scelta del segno meno nell'equazione, mentre la banda inferiore al segno positivo. Quando $q = \frac{1}{2}G$, le due bande sono separate da un gap di ampiezza $2|U_G|$.

Quando \vec{q} è lontano dal piano di Bragg, i livelli sono indistinguibili dai valori assunti dall'elettrone libero.



3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

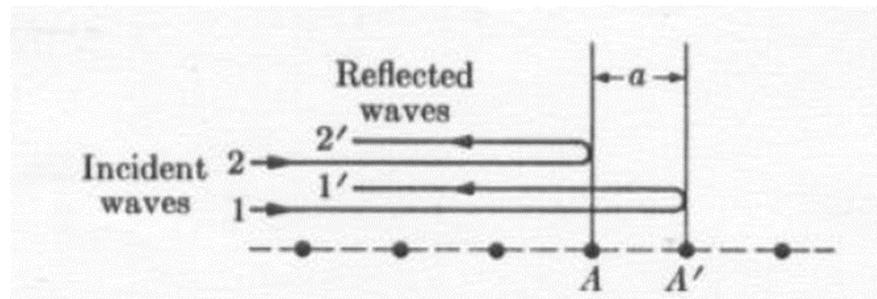
3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale

Riassumendo quello ricavato finora, un elettrone quasi-libero si muove liberamente nel reticolo eccetto quando $\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G}}^0 = \mathcal{E}_{\vec{k}}^0$.

Nel reticolo unidimensionale questo si riduce al caso in cui $G = \frac{n\pi}{a}$. La diffusione elastica della radiazione elettromagnetica di vettore d'onda \vec{k} sugli atomi del cristallo obbedisce alla condizione di Bragg $|\vec{k} + \vec{G}|^2 = k^2$ che in una dimensione diventa:

$$k = \pm \frac{1}{2} G = \pm \frac{n\pi}{a}$$

In pratica, quando $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ l'onda riflessa da un atomo del reticolo unidimensionale interferisce costruttivamente con l'onda riflessa da un atomo primo vicino come mostrato in Figura:



3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale

Tale interferenza costruttiva dà origine ad un'onda riflessa di ampiezza uguale a quell'onda che viaggia in direzione opposta. In altre parole, quando la condizione di Bragg $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ è soddisfatta, un'onda progressiva in una direzione e^{ikx} è presto riflessa alla Bragg e viaggia nella direzione opposta e^{-ikx} .

Ogni successiva riflessione inverte nuovamente la direzione di propagazione.

L'unica soluzione indipendente dal tempo è formata da onde stazionarie della forma:

$$\psi_+ \propto e^{ikx} + e^{-ikx} = 2 \cos(kx) = 2 \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_- \propto e^{ikx} - e^{-ikx} = 2i \sin(kx) = 2i \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

In corrispondenza delle due onde stazionarie ψ_+ e ψ_- gli elettroni si trovano preferenzialmente in regioni differenti del reticolo e quindi le due onde hanno diversi valori di energia potenziale nel campo degli ioni del reticolo.

Questo dimostra l'esistenza del gap di energia per cristalli 1D.

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale

La densità di probabilità ρ di una particella è $\psi^*\psi = |\psi|^2$.

Per un'onda viaggiante pura e^{ikx} , si ha che $\rho = e^{ikx}e^{-ikx} = 1$, così che la densità di carica è costante.

La densità di carica non è costante per combinazioni lineari di onde piane. Se si considera l'onda stazionaria ψ_+ si ha che:

$$\rho_+ = |\psi_+|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_+ \propto 2\cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

Questa funzione accumula elettroni sugli ioni positivi centrati in $x = 0, a, 2a, \dots$, dove l'energia potenziale è più bassa.

Per l'altra onda stazionaria:

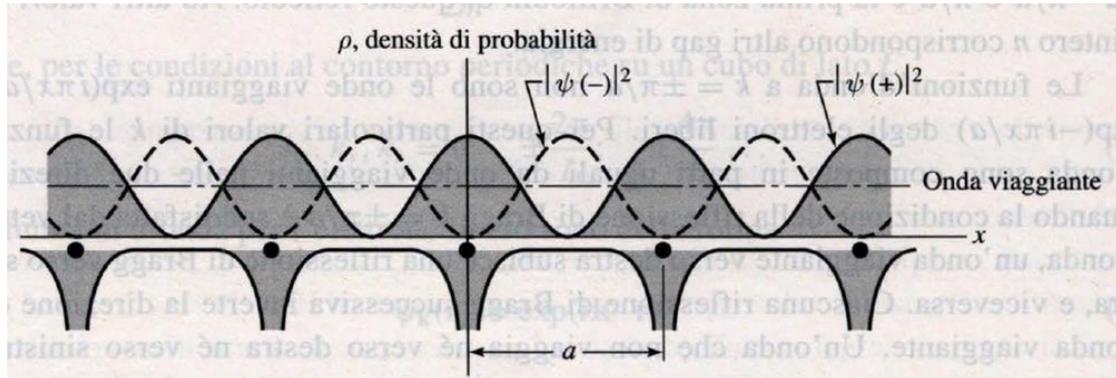
$$\rho_- = |\psi_-|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_- \propto 2i\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

Si osserva che quando $x = ma$, cioè nelle posizioni in cui si trovano gli ioni, ρ_+ ha un massimo, mentre ρ_- ha un minimo.

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale



Se confrontiamo tali distribuzioni di carica elettronica con il potenziale prodotto dagli ioni ci rendiamo conto che:

- un elettrone nello stato ψ_+ risentirà maggiormente del potenziale attrattivo degli ioni in quanto ha una probabilità maggiore di trovarsi vicino al sito reticolare. La sua energia sarà quindi minore dell'energia di un elettrone che si trova in un'onda progressiva pura $\psi(x) \propto e^{ikx}$

- un elettrone nello stato ψ_- al contrario risentirà meno del potenziale attrattivo degli ioni e quindi la sua energia sarà maggiore.

Si capisce allora che se le energie negli stati ψ_+ e ψ_- differiscono di una quantità E_g nello schema a bande, in corrispondenza dei vettori d'onda $k = \pm \frac{n\pi}{a}$, si avrà una gap di energia E_g

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale

Valutiamo l'ampiezza del gap di energia.

Le funzioni d'onda al bordo della zona di Brillouin $k = \frac{\pi}{a}$ sono:

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

$$\psi_- = \sqrt{2}i \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_+ \propto 2 \cos(kx)$$

$$\psi_- \propto 2i \sin(kx)$$

normalizzata su un segmento di lunghezza unitaria.

Sia l'energia potenziale di un elettrone in un cristallo nel punto x :

$$U(x) = U \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)$$

La differenza di energia al primo tra le due onde stazionarie è:

$$\begin{aligned} E_g &= \int_0^1 dx U(x) [|\psi_+|^2 - |\psi_-|^2] \\ &= 2 \int_0^1 dx U \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \left[\cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) - \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)\right] = 2U \end{aligned}$$

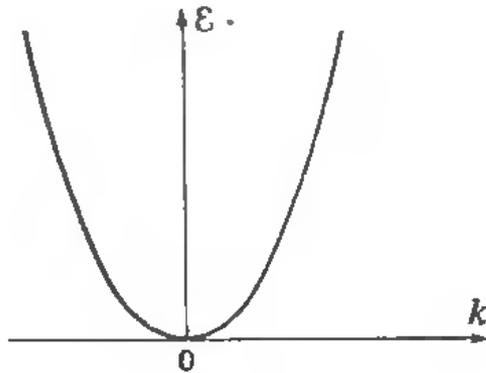
Il gap è uguale alla componente di Fourier del potenziale cristallino.

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale

Vediamo adesso come costruire la struttura a bande $\mathcal{E}(k)$ per un reticolo unidimensionale.

STEP 1 – Costruiamo $\mathcal{E}(k)$ per l'elettrone libero in una dimensione

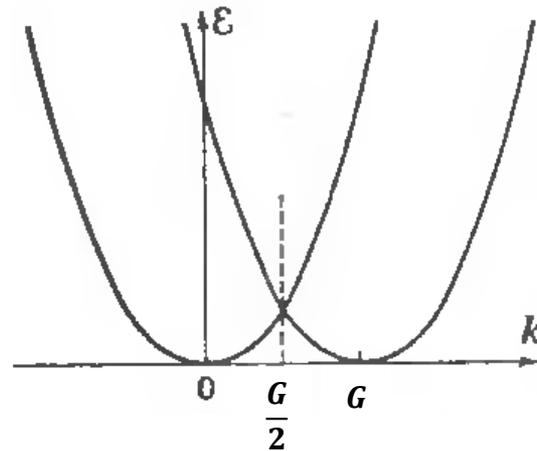


STEP 2 – Determinare la distorsione dell'andamento parabolico $\mathcal{E}(k)$ nei pressi di un piano di Bragg, per effetto del potenziale periodico debole.

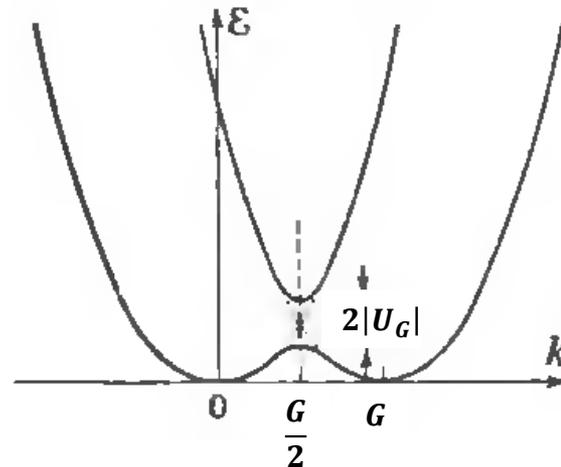
Se il piano di Bragg è determinato dal vettore del reticolo reciproco G , occorre disegnare una seconda struttura $\mathcal{E}(k)$ per l'elettrone libero in una dimensione centrata su G .

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale



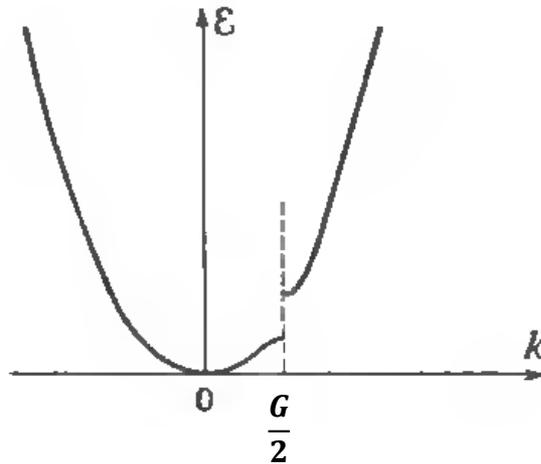
STEP 3 – Separare la degenerazione delle due parabole a $\frac{G}{2}$, in modo che la degenerazione in quel punto sia divisa da $2U_G$ a che entrambe le curve hanno pendenza nulla nel punto $\frac{G}{2}$



3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale

STEP 4 – Considerare solo le porzioni di parabole di elettrone libero



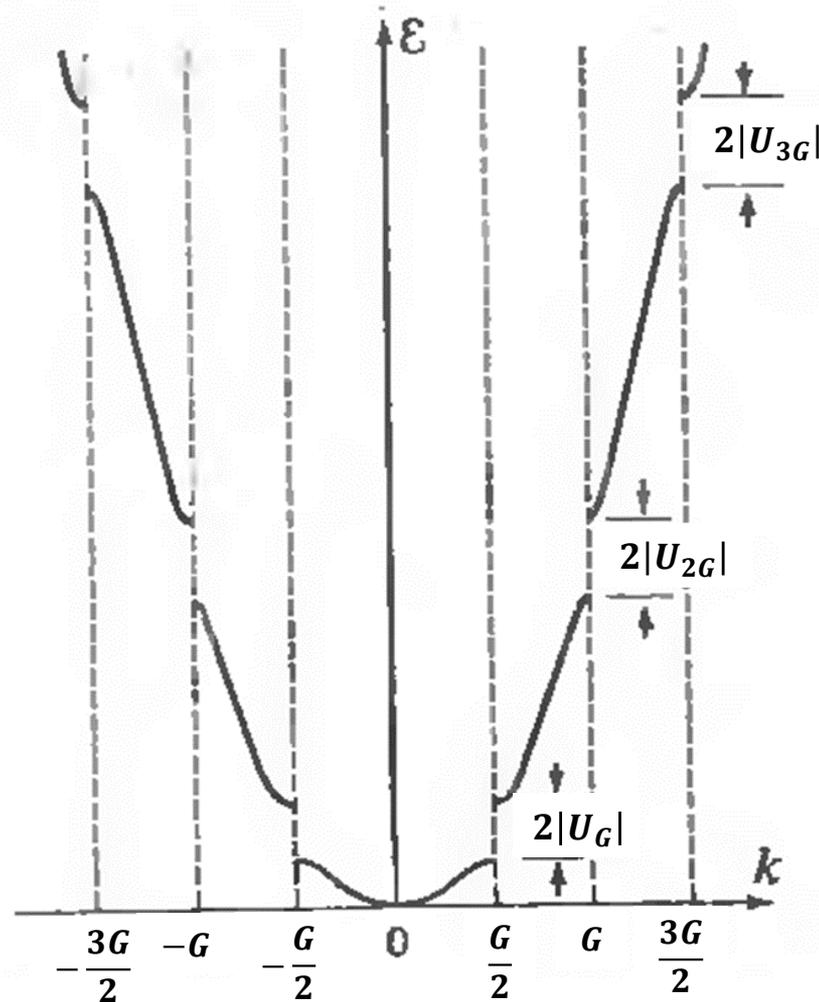
STEP 5 – Ripetere questa procedura per gli altri piani di Bragg che saranno individuati da altri vettori $G_1 \dots G_N$ del reticolo reciproco.

Quando tutti i piani di Bragg e le componenti di Fourier associate saranno inclusi, il risultato finale sarà quello mostrato in Figura:

3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale

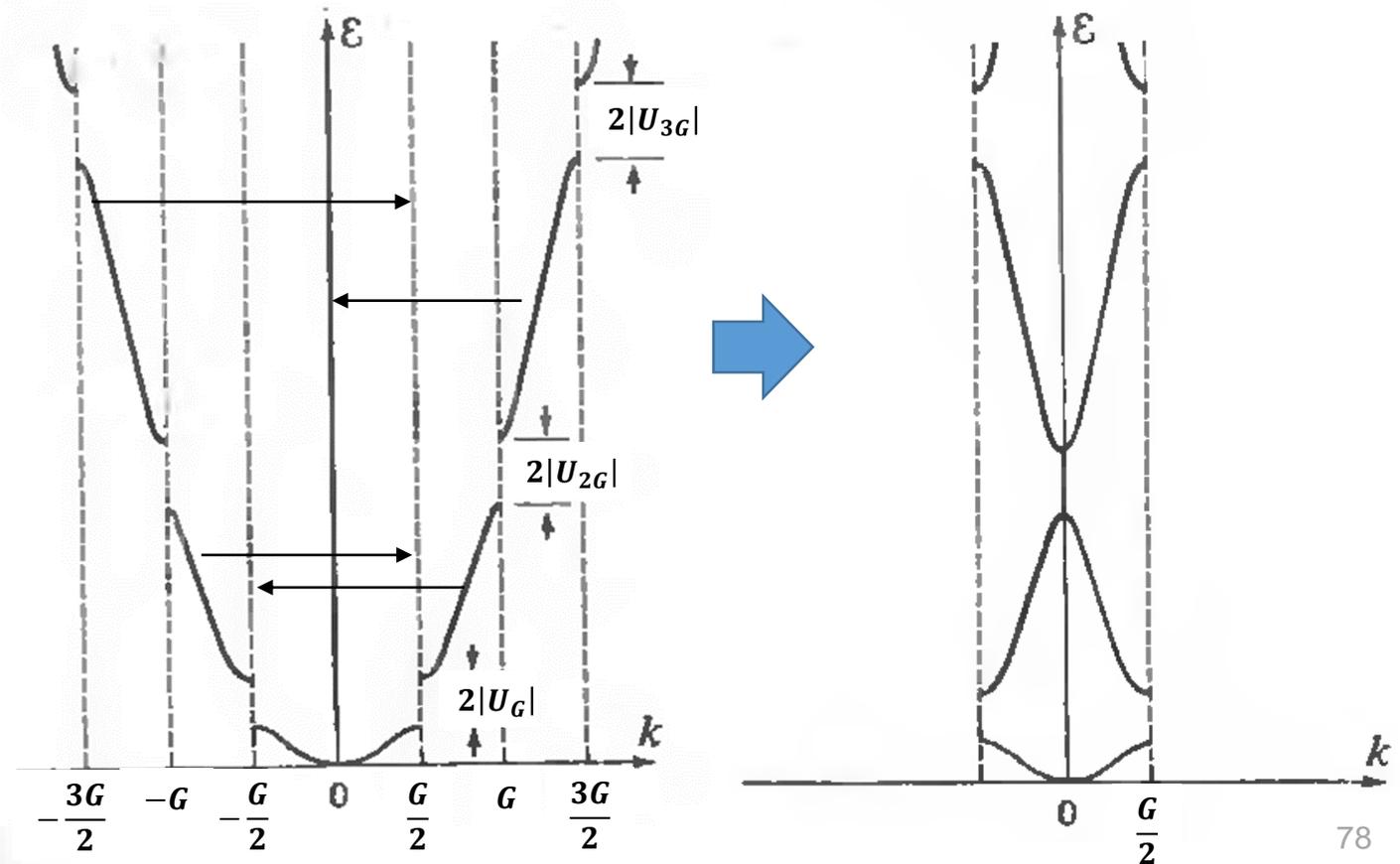
Schema a zona estesa



3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale

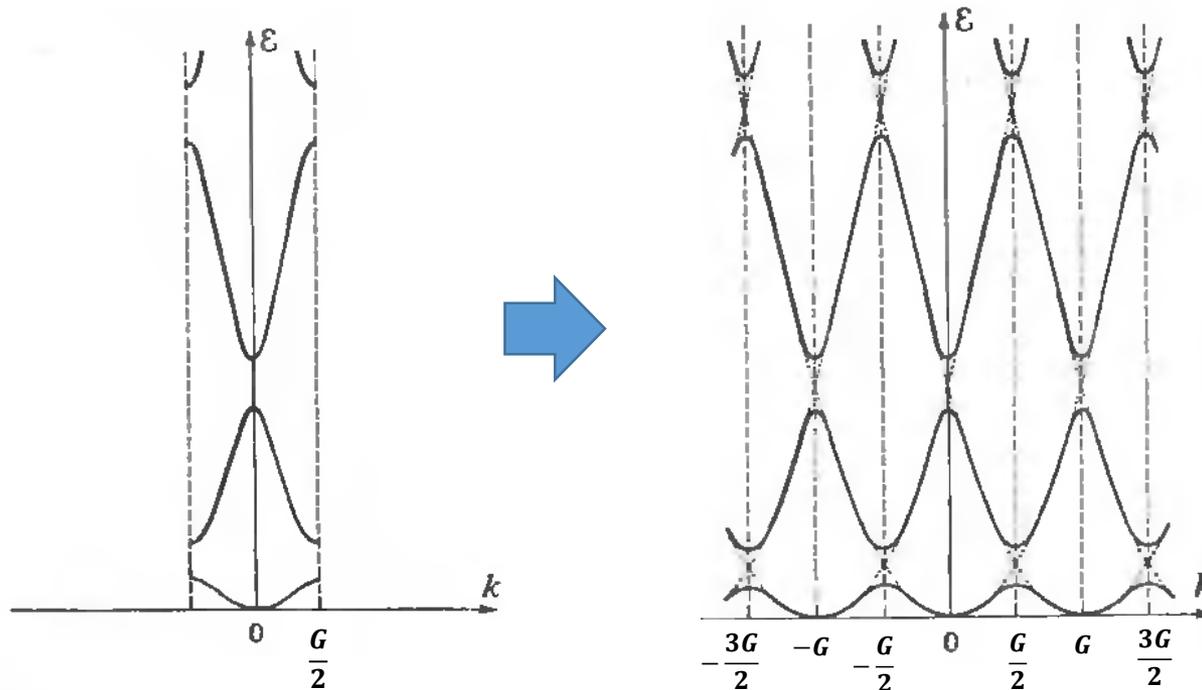
Se si traslano lungo l'asse x le porzioni di parabola in modo che siano tutte confinate nella prima zona di Brillouin, si ottiene lo schema a zona ridotta:



3.4 POTENZIALE PERIODICO DEBOLE – ELETTRONI QUASI LIBERI

3.4.3 Livelli energetici per un reticolo unidimensionale

Si può enfatizzare la periodicità nello spazio k estendendo lo schema a zona ridotta nell'intero spazio k . Questo schema è noto come schema a zona estesa:



Questa rappresentazione enfatizza il fatto che ogni livello k può essere descritto da un qualunque vettore che differisce da k di un vettore del reticolo reciproco.

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.1 Approccio generale

Il gas a elettroni liberi è servito fino a questo punto come principale modello concettuale per lo studio dei solidi.

Questa scelta può sembrare sorprendente, poiché i solidi sono fatti di atomi e visti come una raccolta di atomi, un solido sembra non avere alcuna relazione con il gas dell'elettrone libero.

Immaginiamo invece di iniziare a costruire il cristallo a partire da atomi isolati e di unirli per formare un cristallo. In quest'ottica, l'approssimazione più appropriata per descrivere gli stati deve iniziare con le singole funzioni dell'onda atomica.

Un tale punto di partenza si integra senza contraddire quello sviluppato fino ad ora e si chiama **modello del legame forte**.

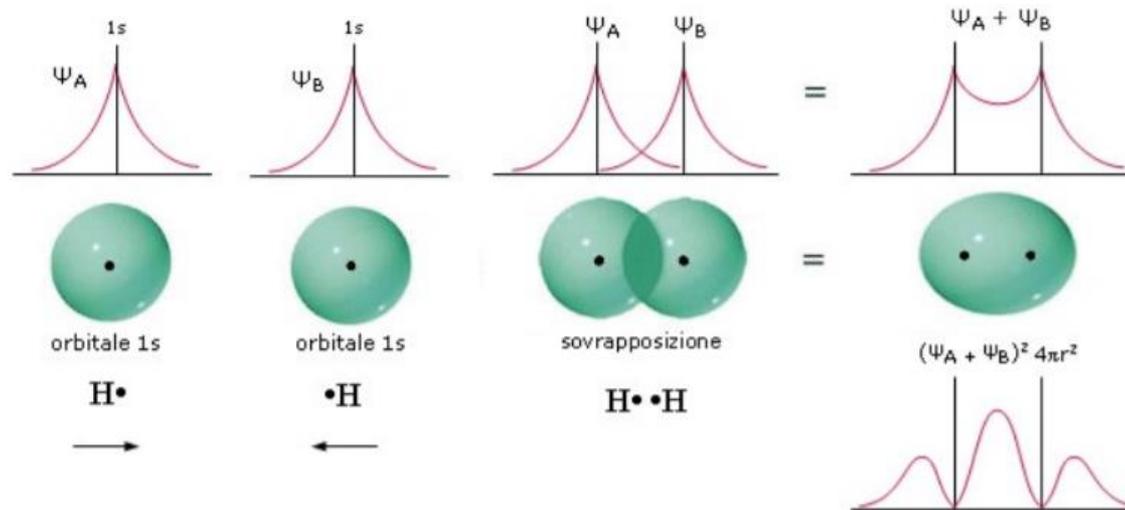
L'idea funziona meglio per gli atomi in cui la maggior parte degli elettroni sono tenuti strettamente in gusci chiusi e le funzioni d'onda degli elettroni rimanenti hanno un'ampiezza che decade rapidamente dal nucleo.

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.1 Approccio generale

La seguente discussione si applica agli elettroni dei gusci esterni, trascurando quelli nel nucleo interno.

Tale modello è in pratica una estensione del metodo LCAO per i solidi.



Si scrive cioè la funzione d'onda come combinazione lineare di orbitali atomici.

Il metodo risulta tanto più utile e appropriato se la combinazione lineare è costituita da pochi termini.

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

Consideriamo il caso semplice di un reticolo di n atomi in posizioni \vec{R}_n e un orbitale s su ciascun atomo.

Scriviamo la funzione d'onda come combinazione lineare di orbitali atomici centrati sui vari atomi:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n c_s^n \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

dove φ_s è soluzione dell'equazione di Schrodinger del singolo atomo con autovalore E_s :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) \right] \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_s \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Poiché $\psi(\vec{r})$ vuole descrivere un elettrone in un solido deve comunque soddisfare il teorema di Bloch. I coefficienti c_s^n dovranno quindi essere della forma:

$$c_s^n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$$

dove N è il numero di celle elementari di cui è costituito il cristallo.

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

Verifichiamo che con tali coefficienti la funzione d'onda è una funzione di Bloch:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_n e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_n)} \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Poiché $\sum_n e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_n)} \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n)$ ha la stessa periodicità del reticolo, $\psi(\vec{r})$ è una funzione di Bloch.

Poiché il potenziale $U(\vec{r})$ nel solido ha la forma del potenziale atomico vicino agli atomi, possiamo scrivere $U(\vec{r})$ come somma di due termini:

$$U(\vec{r}) = U_{at}(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r})$$

E quindi l'hamiltoniano diviene:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{at}(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r}) = \mathcal{H}_{at} + \Delta U(\vec{r})$$

I livelli atomici quindi varieranno nel solido a causa del termine $\Delta U(\vec{r})$.⁸³

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

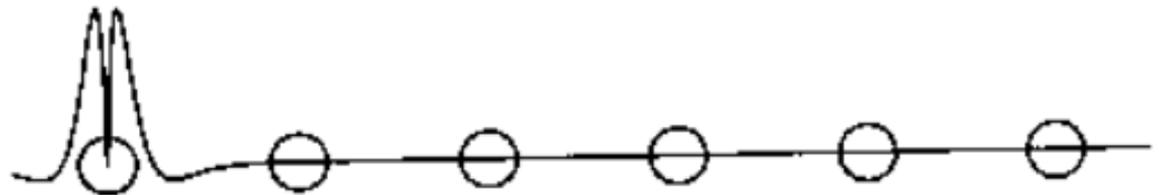
3.5.2 Reticolo unidimensionale

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_n e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R}_n)} \varphi_s(\vec{r}-\vec{R}_n)$$

Stessa periodicità del reticolo

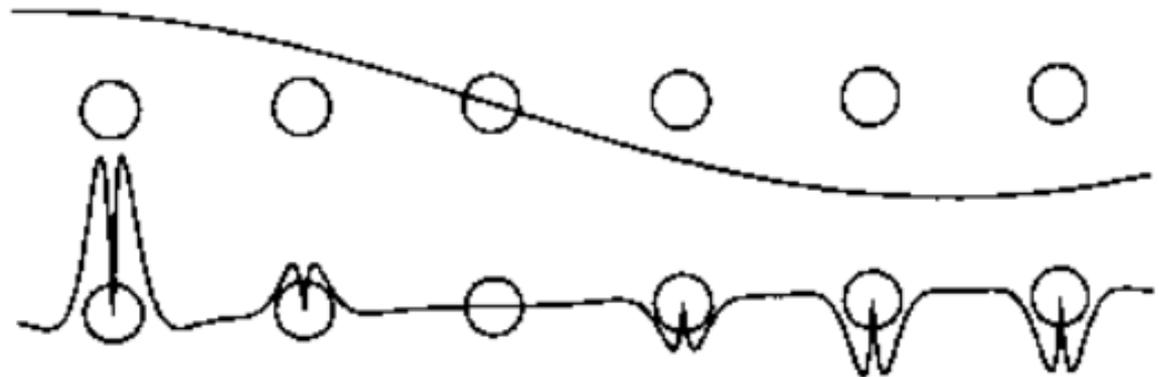
Onda piana

funzione d'onda atomica



Onda piana

funzione d'onda di legame forte



La funzione $\psi(\vec{r})$ ha su ciascun sito l'andamento tipico delle funzioni atomiche ed è modulata di sito in sito dall'onda piana

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

Nel limite in cui le funzioni d'onda tra siti diversi non si sovrappongono, la funzione d'onda $\psi(\vec{r})$ è esatta e la banda è costituita da un singolo livello energetico N volte degenere.

Se la sovrapposizione tra le funzioni d'onda non è tanto grande, ci aspettiamo che la variazione all'energia dovuta a $\Delta U(\vec{r})$ non sia tanto grande e che la funzione $\psi(\vec{r})$ sia una buona approssimazione della funzione d'onda dell'elettrone.

Sostituiamo la $\psi(\vec{r})$ nell'equazione di Schrodinger:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

$$[\mathcal{H}_{at} + \Delta U(\vec{r})] \sum_n \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) = E_s(\vec{k}) \sum_n \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Moltiplichiamo per $\varphi_s^*(\vec{r})$ e integriamo in $d\vec{r}$

$$\begin{aligned} & \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) [\mathcal{H}_{at} + \Delta U(\vec{r})] \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \\ &= E_s(\vec{k}) \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \end{aligned}$$

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

$$\sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) [\mathcal{H}_{at} + \Delta U(\vec{r})] \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} = E_s(\vec{k}) \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r}$$

Osserviamo che: $\int \varphi_s^*(\vec{r}) \mathcal{H}_{at} \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} = E_s \int \varphi_s^*(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r}$

Per cui l'equazione precedente diventa:

$$\begin{aligned} & \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} E_s \int \varphi_s^*(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} + \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \\ &= E_s(\vec{k}) \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \end{aligned}$$

Per cui:

$$\begin{aligned} & [E_s - E_s(\vec{k})] \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \\ &+ \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} = 0 \end{aligned}$$

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

$$[E_s - E_s(\vec{k})] \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} + \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} = 0$$

La nostra approssimazione è giustificata solo se le funzioni d'onda atomiche si sovrappongono poco.

In questo limite nella prima sommatoria sarà dominante il termine $\vec{R}_n = 0$; nella seconda sommatoria, avremo il termine relativo a $\vec{R}_n = 0$ e, tra i termini in cui $\vec{R}_n \neq 0$, solo il contributo derivante da siti primi vicini sarà rilevante.

Con quest'approssimazione l'equazione precedente diventa:

$$[E_s - E_s(\vec{k})] + \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{pv} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{pv}} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_{pv}) d\vec{r} = 0$$

dove il pedice pv identifica i primi vicini e i vettori \vec{R}_{pv} sono i vettori di reticolo diretto più vicini al punto reticolare scelto come origine.

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

$$[E_s - E_s(\vec{k})] + \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{pv} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{pv}} \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_{pv}) d\vec{r} = 0$$

Ponendo:

$$\beta = - \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r}) d\vec{r}$$
$$\gamma(\vec{R}_{pv}) = - \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_{pv}) d\vec{r}$$

Si ottiene:

$$E_s(\vec{k}) = E_s - \beta - \sum_{pv} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{pv}} \gamma(\vec{R}_{pv})$$

Vediamo che, in questa approssimazione, la dispersione in \vec{k} è determinata dagli integrali di trasferimento $\gamma(\vec{R}_{pv})$.

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

Nel caso di una catena lineare di atomi di costante reticolare a :

$$\vec{R}_n = na\hat{x}$$

I primi vicini rispetto all'origine 0 saranno quindi $\pm a\hat{x}$ e quindi:

$$E_s(\vec{k}) = E_s - \beta - \sum_{pv} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{pv}} \gamma(\vec{R}_{pv})$$
$$\gamma(\vec{R}_{pv}) = - \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_{pv}) d\vec{r}$$

$$E_s(\vec{k}) = E_s - \beta - \gamma(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a})$$

con:
$$\gamma(\vec{R}_{pv}) = - \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - a\hat{x}) = \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} + a\hat{x})$$

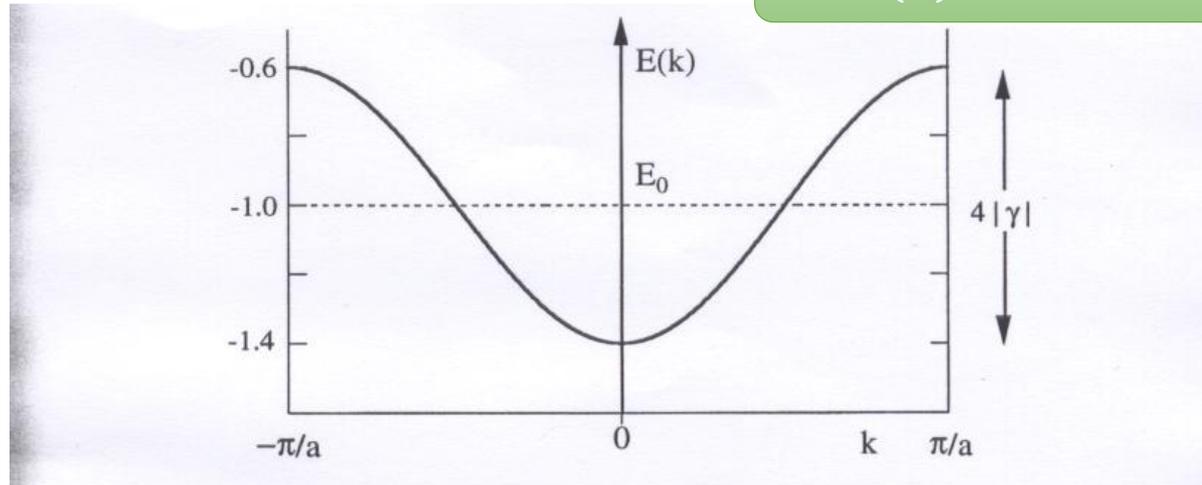
Ponendo:
$$E_0 = E_s - \beta$$

$$E_s(\vec{k}) = E_s - \beta - 2\gamma \cos(k_x a) = E_0 - 2\gamma \cos(k_x a)$$

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

Il risultato è riportato in Figura:



$$E_s(\vec{k}) = E_0 - 2\gamma \cos(k_x a)$$

- L'ampiezza di banda (definita come l'intervallo in energia in cui si hanno stati elettronici) è $4|\gamma|$. Dall'espressione di $\gamma(\vec{R}_{pv}) = -\int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - a\hat{x})$ si vede che l'ampiezza di banda è tanto più grande quanto più sono vicini gli atomi.
- Nel limite in cui gli atomi sono lontani e le funzioni d'onda non si sovrappongono la banda si riduce a un unico livello degenere (banda piatta). L'ampiezza di banda ci dice quindi quanto gli elettroni sono delocalizzati nel solido.

3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

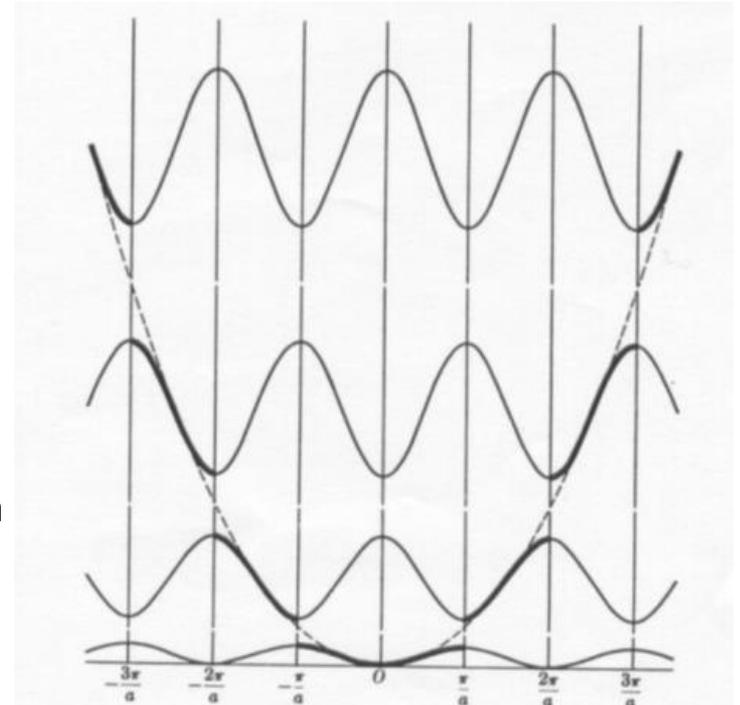
- $E(\vec{k} + \vec{G}) = E(\vec{k})$ (in una dimensione $G = \frac{2\pi n}{a}$). Come già detto nella discussione sul teorema di Bloch, è quindi sufficiente risolvere il problema con \vec{k} nella prima zona di Brillouin in quanto le autofunzioni corrispondenti a \vec{k} e $\vec{k} + \vec{G}$ rappresentano lo stesso stato.

Se consideriamo le bande che derivano da diversi orbitali atomici, la struttura a bande a partire da ogni n -esimo orbitale atomico sarà:

$$E_n(\vec{k}) = E_{0n} - 2\gamma_n \cos(k_x a)$$

Quindi:

- $\beta = - \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r}) d\vec{r}$ determina la spaziatura tra le bande
- $\gamma(R_{pv}) = - \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} - \vec{R}_{pv}) d\vec{r}$ determina l'ampiezza della banda



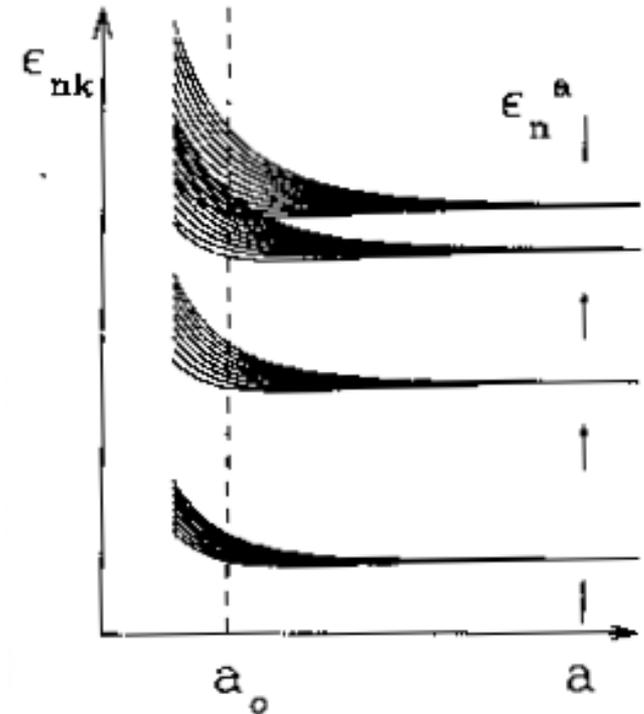
3.5 METODO DEL LEGAME FORTE

3.5.2 Reticolo unidimensionale

Quindi, gli intervalli proibiti si originano direttamente dalla separazione tra gli autovalori discreti dell'energia dell'atomo componente; nel solido l'interazione col potenziale periodico apre ciascun autovalore in una banda quasi continua, composta da un fitto insieme di $N \sim 10^{23}$ livelli energetici,

Andamento dei livelli nel legame forte in funzione della distanza tra i nuclei a . Alla distanza di equilibrio a_0 , i livelli atomici si sono allargati in bande permesse di energia, separate da un gap.

Lo spostamento medio dei livelli rispetto ad E_s è dovuto al termine $\beta = - \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r}) d\vec{r}$, mentre l'apertura della banda è dovuta ai termini $\gamma(\vec{R}_{pv}) = - \int \varphi_s^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_s(\vec{r} -$



La perturbazione è più forte sui livelli esterni.

3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.1 Introduzione

In tre dimensioni, la struttura delle bande di energia è rappresentata come grafici $\mathcal{E}(\vec{k})$ **lungo direzioni particolari dello spazio \vec{k}** . Queste curve sono generalmente mostrate nello schema a zona ridotta, poiché in generale non tutte le direzioni dello spazio \vec{k} sono periodiche.

Anche se in approssimazione di elettrone libero, queste curve sono molto complesse.

Mostriamo adesso come determinare le curve $\mathcal{E}(\vec{k})$ lungo direzioni particolari.

Le direzioni scelte sono orientate sempre a partire dal centro della cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco (ovvero la prima zona di Brillouin) verso punti del cristallo che contengono proprietà particolari di simmetria.

Questi punti vengono sempre indicati con la notazione seguente:

- Punti o linee all'interno della prima zona di Brillouin sono denotati con lettere greche
- Punti sulla superficie della prima zona di Brillouin sono denotati con lettere romane
- Il centro della prima zona di Brillouin è sempre denotato con Γ

3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.2 Punti ad alta simmetria

Definiamo adesso questi punti ad alta simmetria.

Per i reticoli reciproci cubici, i punti con alta simmetria sono i punti ricavati dall'intersezione della cella di Wigner-Seitz con le direzioni a più basso indice della cella cubica convenzionale.

Vediamo il caso di un reticolo cubico semplice.

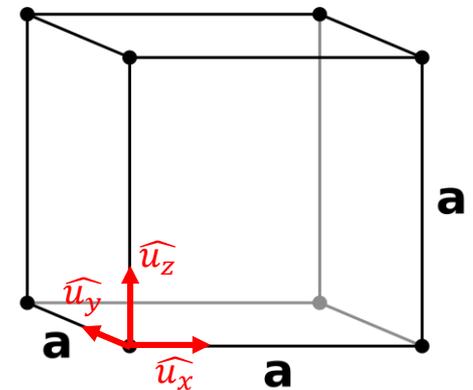
I vettori traslazionali primitivi di un reticolo cubico semplice sono:

$$\vec{a}_1 = a\hat{u}_x$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{u}_y$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{u}_z$$

con $\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z$ vettori ortogonali di lunghezza unitaria.

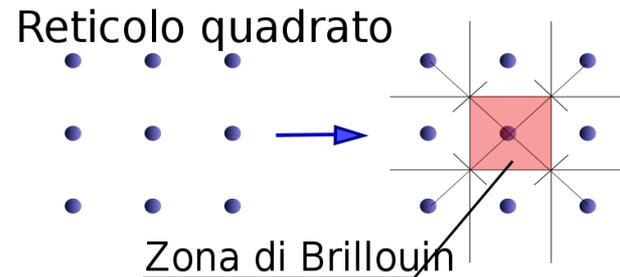


3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

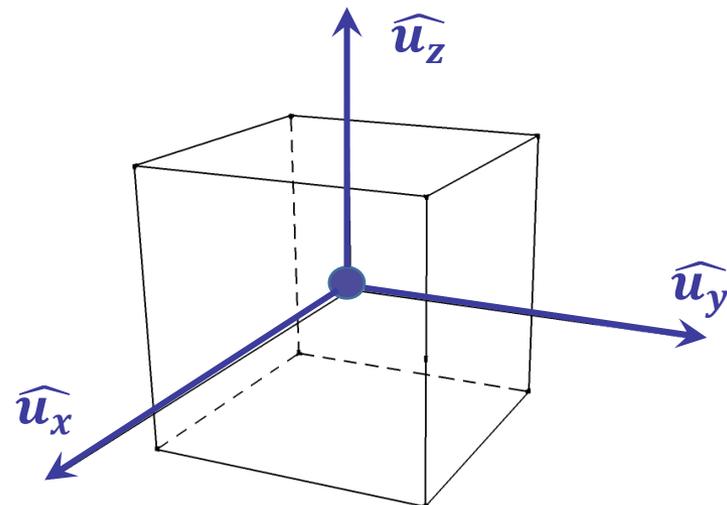
3.6.2 Punti ad alta simmetria

Il reticolo reciproco è un reticolo cubico semplice, con costante reticolare $\frac{2\pi}{a}$.

Partiamo da un reticolo quadrato.
La prima zona di Brillouin, ovvero la cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco è per un reticolo quadrato:



Se proiettiamo in tre dimensioni:

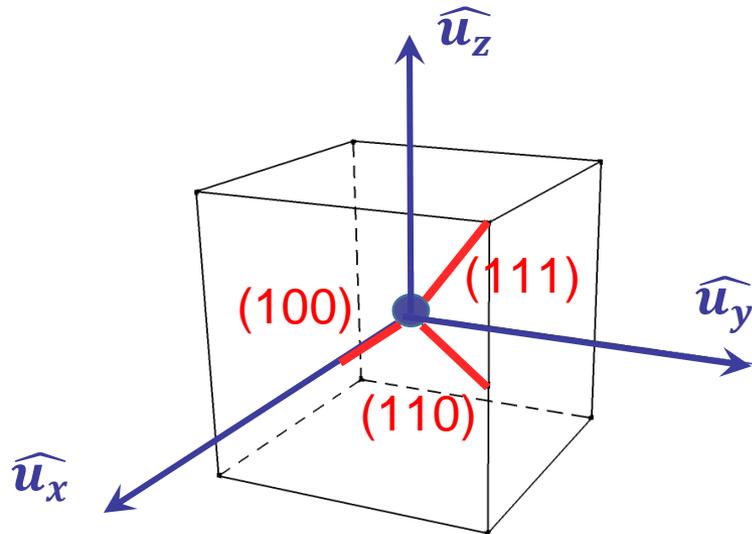


3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.2 Punti ad alta simmetria

Le intersezioni della cella di Wigner-Seitz del reticolo cubico semplice con le direzioni a più basso indice della cella cubica elementare sono lungo le direzioni:

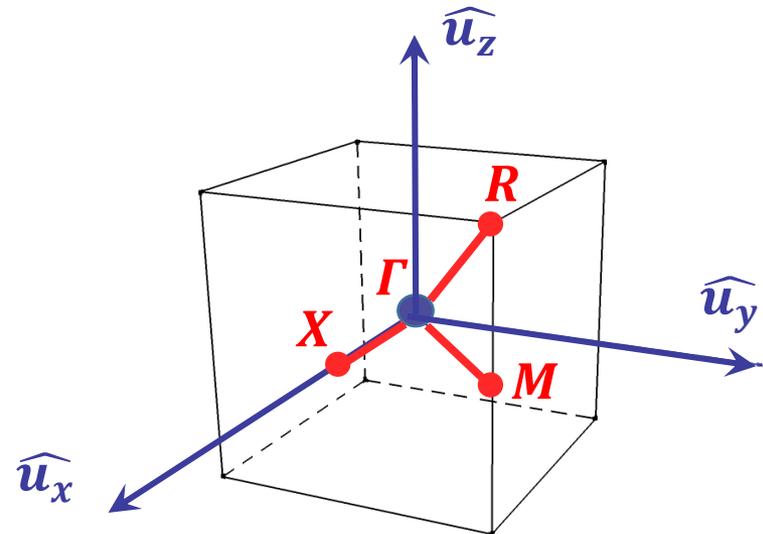
- (100)
- (110)
- (111)



L'intersezione della direzione (100) con la cella di Wigner-Seitz determina il punto **X**

L'intersezione con la direzione (110) determina il punto **M**

L'intersezione con la direzione (111) determina il punto **R**



3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

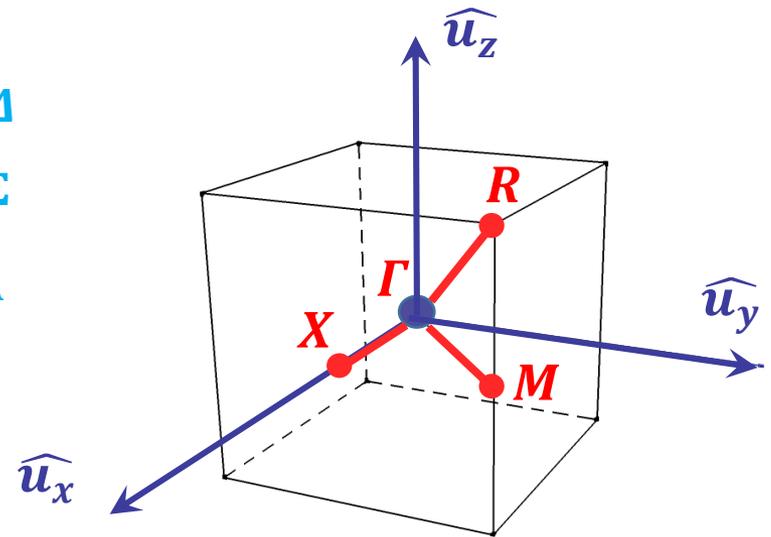
3.6.2 Punti ad alta simmetria

La direzione $\Gamma - X$ è detta Δ

La direzione $\Gamma - M$ è detta Σ

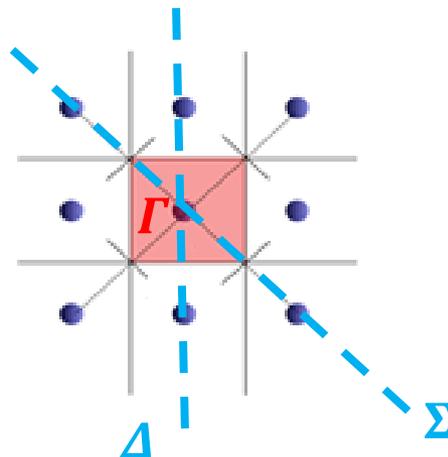
La direzione $\Gamma - R$ è detta Λ

NOTA. Per il reticolo cubico a corpo centrato e a facce centrato, i nomi dei punti di intersezione e delle direzioni cambiano



Perché queste sono direzioni ad alta simmetria?

Proiettiamo sul piano xy



Lungo Δ abbiamo una catena lineare di costante reticolare a

Lungo Σ abbiamo una catena lineare di costante reticolare $\sqrt{2}a$

Lungo Λ abbiamo una catena lineare di costante reticolare $\sqrt{3}a$

3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.3 Bande di energia di un reticolo cubico semplice

La relazione per le bande di energia in approssimazione di elettrone libero assume la forma:

$$\epsilon_{\vec{k}+\vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2$$

Nello schema ridotto, k varia tra 0 e $\frac{2\pi}{a_j}$, dove a_j è il passo reticolare della direzione presa.

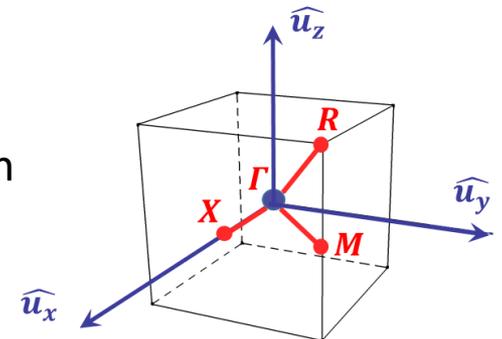
Consideriamo curve di dispersione lungo le direzioni ad alta simmetria nello spazio reciproco.

Consideriamo la direzione [100], ovvero la direzione $\Gamma - X (\Delta)$.

Lungo questa direzione i valori di k_x variano da 0 a $\frac{2\pi}{a}$, con a costante reticolare e la relazione di dispersione diventa:

$$\epsilon_{\vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} x \hat{i}_x + \vec{G} \right)^2$$

con x variabile scalare nello spazio reciproco che assume valori nell'intervallo (0,1) e \hat{i}_x versore nella direzione x .



3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.3 Bande di energia di un reticolo cubico semplice

Quello che occorre fare ora è inserire tutti i possibili valori di \vec{G} e vedere cosa accade.

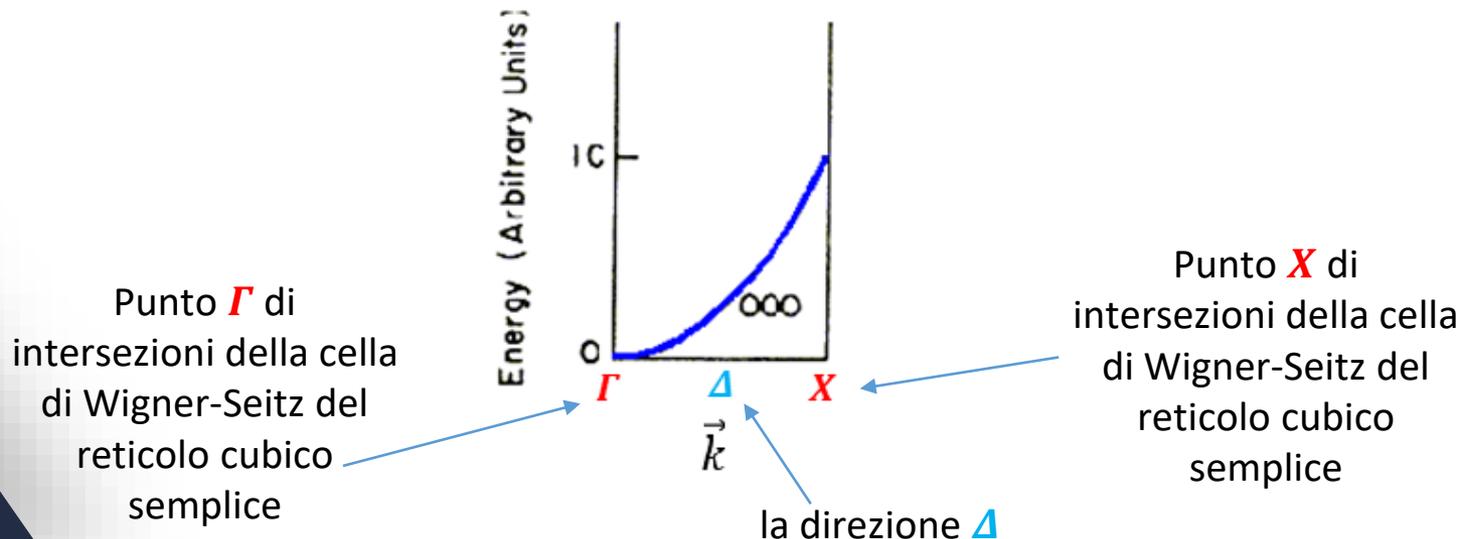
Per $\vec{G} = [0,0,0]$ la relazione di dispersione scritta sopra diventa:

$$\mathcal{E}_{[0,0,0]} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 (x\hat{i}_x)^2 = Cx^2$$

$$\text{con } C = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2$$

$$\mathcal{E}_{\vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} x\hat{i}_x + \vec{G} \right)^2$$

Nel diagramma a bande questo viene rappresentato:



3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.3 Bande di energia di un reticolo cubico semplice

Consideriamo adesso il vettore non-nullo dello spazio reciproco $\vec{G} = [-1, 0, -1]$.

Occorre inizialmente esprimere \vec{G} in vettori del reticolo di Bravais.

Ricordando le relazioni tra i vettori del reticolo reciproco e i vettori del reticolo cristallino per un reticolo cubico semplice (**Paragrafo 2.3.1**):

$$\vec{G} = -\frac{2\pi}{a} (\hat{i}_x + \hat{i}_z)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{u}_x$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{u}_y$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{u}_z$$

Inserendola nel diagramma a bande dell'energia:

$$\mathcal{E}_{[-1,0,-1]} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{2\pi}{a} x \hat{i}_x - \frac{2\pi}{a} (\hat{i}_x + \hat{i}_z) \right]^2$$

$$\mathcal{E}_{\vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} x \hat{i}_x + \vec{G} \right)^2$$

Ricordando l'espressione introdotta $C = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2$:

$$\mathcal{E}_{[-1,0,-1]} = C [(x - 1) \hat{i}_x - \hat{i}_z]^2$$

3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.3 Bande di energia di un reticolo cubico semplice

$$\mathcal{E}_{[-1,0,-1]} = C[(x-1)\hat{i}_x - \hat{i}_z]^2$$

Eseguendo il prodotto scalare:

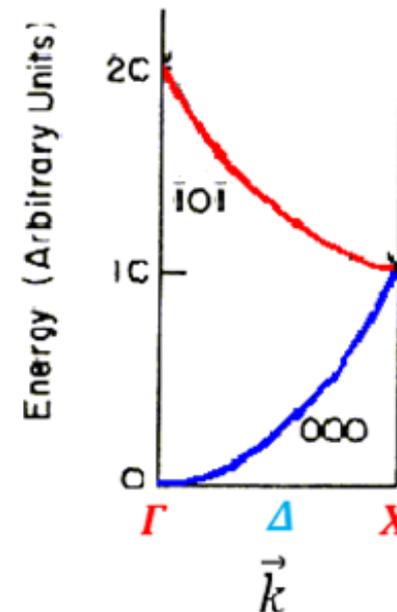
$$\mathcal{E}_{[-1,0,-1]} = C(x^2 - 2x + 2)$$

Otteniamo quindi un'altra branca parabolica definita nei punti estremi:

$$\mathcal{E}_{[-1,0,-1]}(x=0) = 2C$$

$$\mathcal{E}_{[-1,0,-1]}(x=1) = C$$

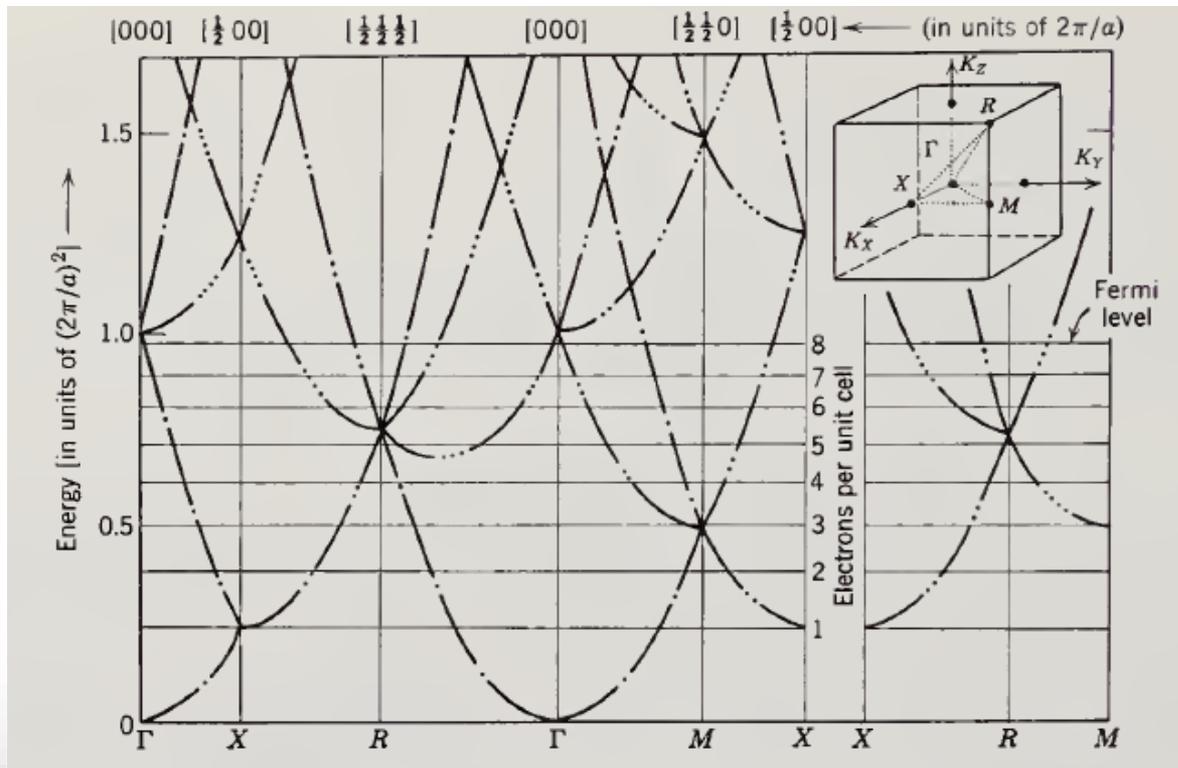
Nel diagramma a bande questo viene rappresentato:



3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.3 Bande di energia di un reticolo cubico semplice

Procedendo per tutti i vettori del reticolo reciproco e considerando anche le altre direzioni ad alta simmetria si costruisce il diagramma a bande del reticolo cubico semplice:



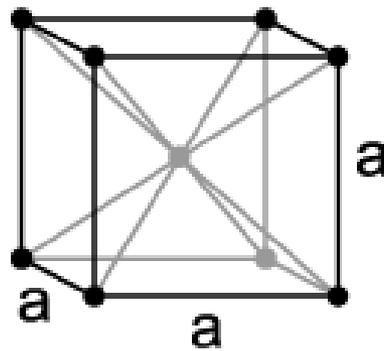
Il livello di Fermi è mostrato per diversi numero di elettroni per cella primitiva.

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

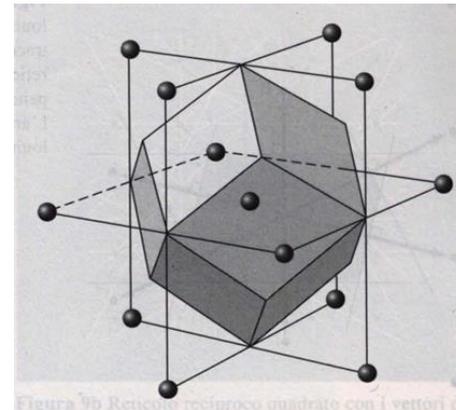
3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.4 Bande di energia di un reticolo a corpo centrato

Per un reticolo a corpo centrato, il reticolo reciproco è un dodecaedro rombico:



Reticolo cristallino



Reticolo reciproco

L'intersezione della direzione (100) con la cella di Wigner-Seitz determina il punto **H**

L'intersezione con la direzione (110) determina il punto **N**

L'intersezione con la direzione (111) determina il punto **P**

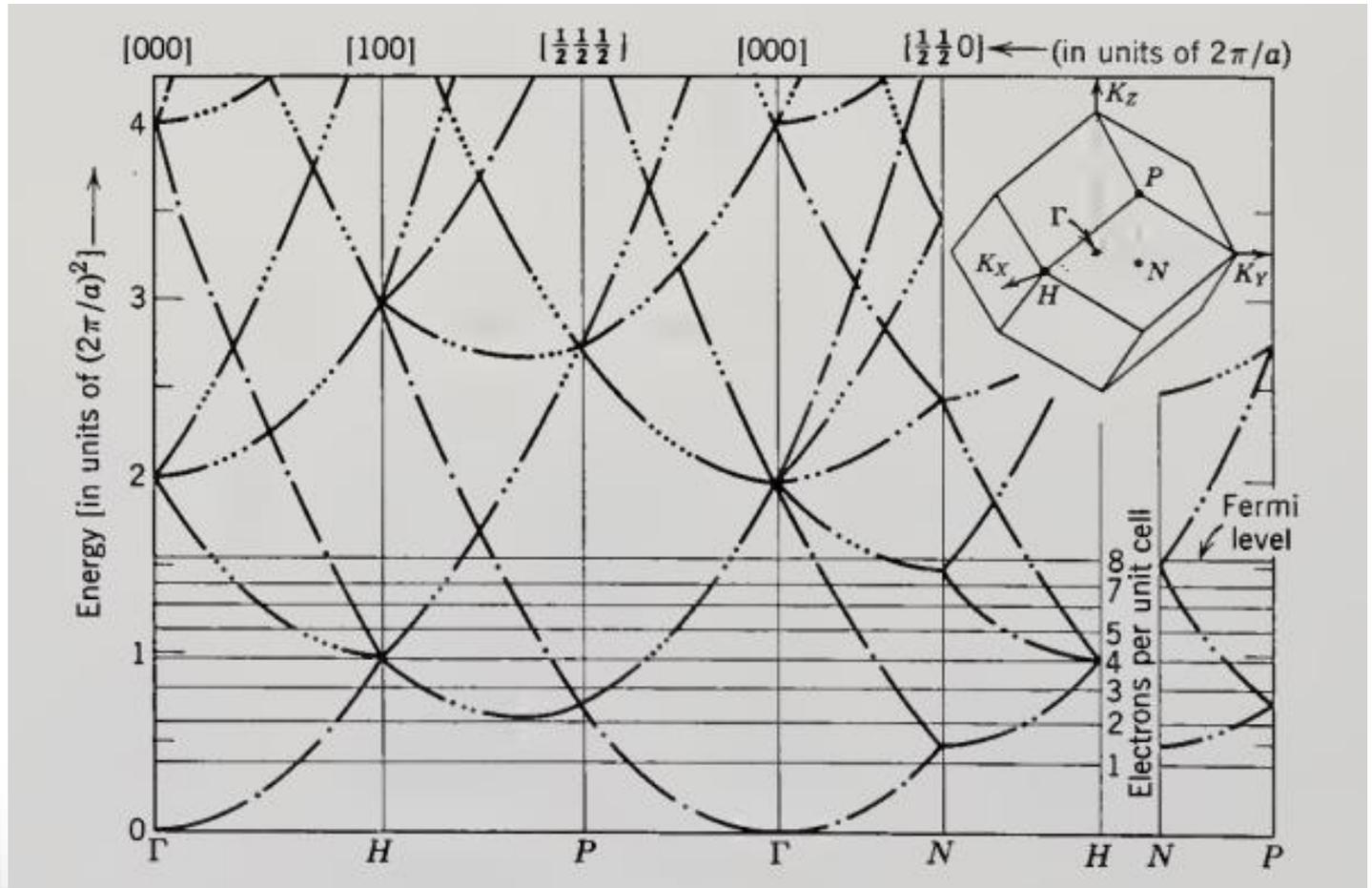
La direzione $\Gamma - H$ è detta Δ

La direzione $\Gamma - N$ è detta Σ

La direzione $\Gamma - P$ è detta Λ

3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

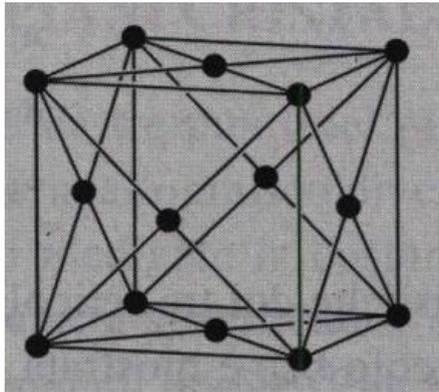
3.6.4 Bande di energia di un reticolo a corpo centrato



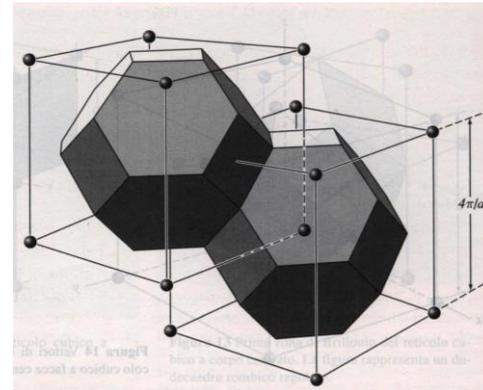
3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.5 Bande di energia di un reticolo a facce centrate

Per un reticolo a facce centrate, il reticolo reciproco è un ottaedro troncato:



Reticolo cristallino



Reticolo reciproco

L'intersezione della direzione (100) con la cella di Wigner-Seitz determina il punto **X**

L'intersezione con la direzione (110) determina il punto **K**

L'intersezione con la direzione (111) determina il punto **L**

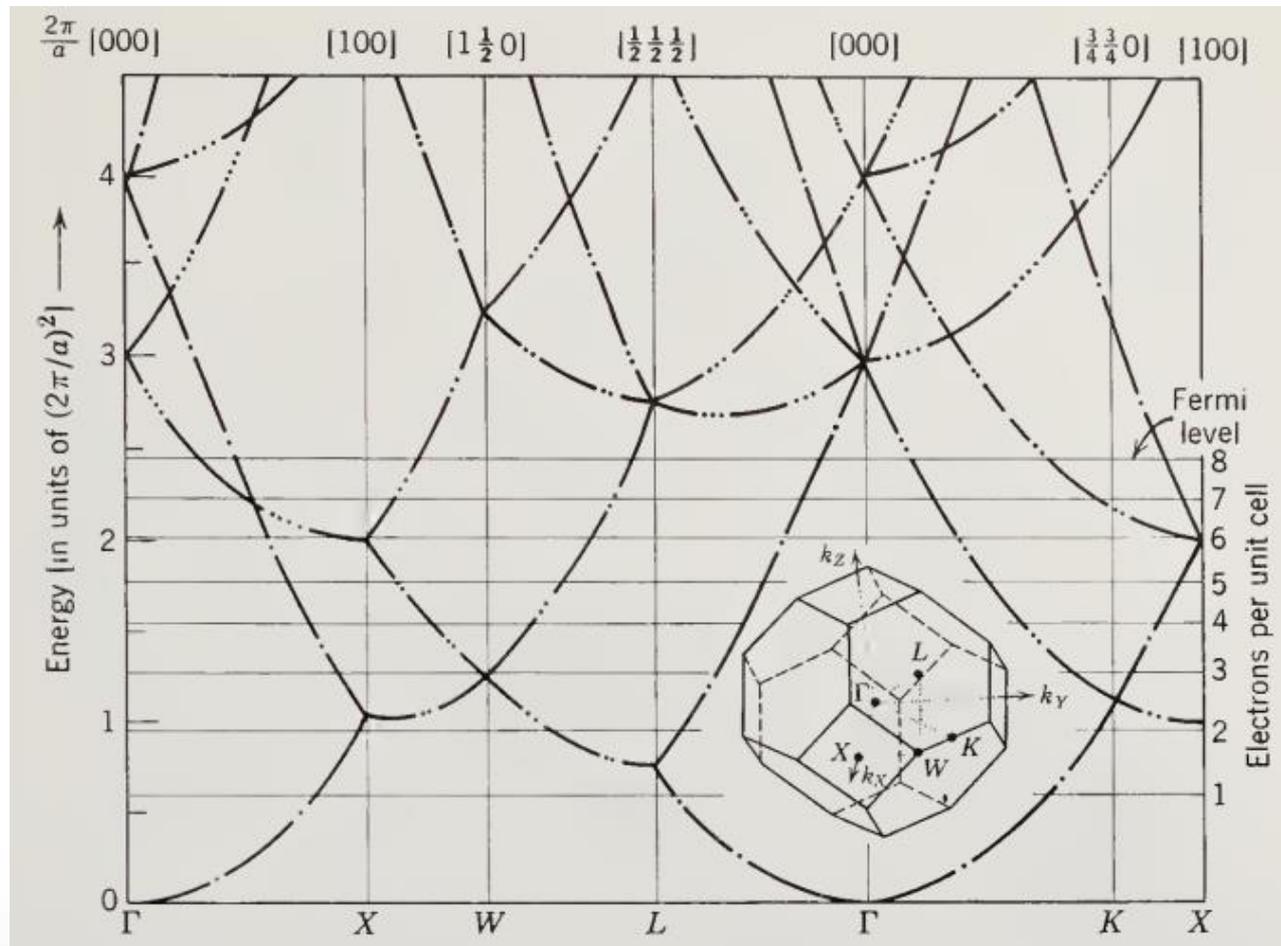
La direzione $\Gamma - X$ è detta Δ

La direzione $\Gamma - K$ è detta Σ

La direzione $\Gamma - L$ è detta Λ

3.6 STRUTTURE A BANDE IN TRE DIMENSIONI

3.6.5 Bande di energia di un reticolo a facce centrate



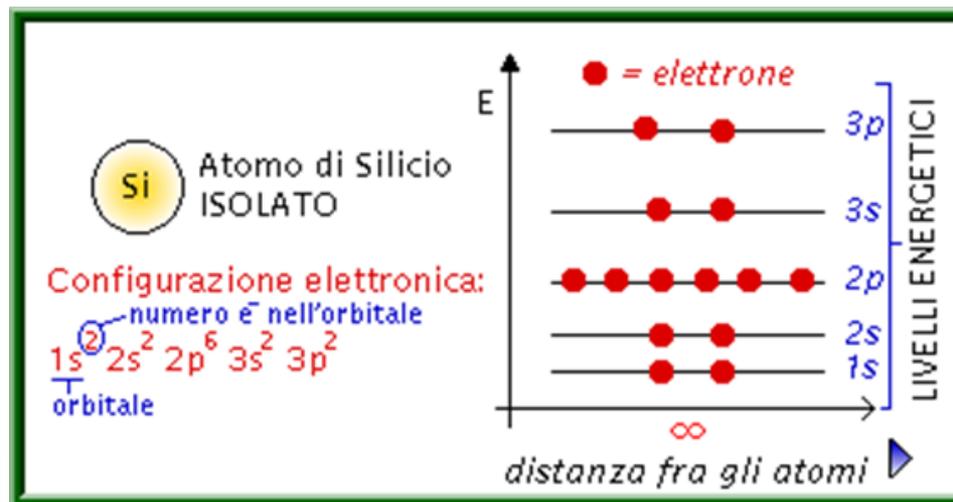
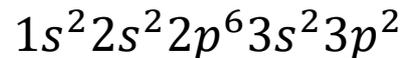
3.7 ONDE PIANE ORTOGONALIZZATE

Cominciamo col distinguere esplicitamente di core e gli elettroni di valenza.

Le funzioni d'onda degli elettroni di core sono bene localizzate attorno ai punti reticolari.

Gli elettroni di valenza, invece, possono trovarsi con una certa probabilità nelle regioni interstiziali, dove le loro funzioni d'onda possono essere approssimate da un numero molto piccolo di onde piane.

Se prendiamo ad esempio il silicio, la sua struttura elettronica (come atomo isolato) è:



3.7 ONDE PIANE ORTOGONALIZZATE

Perché un'approssimazione di "elettroni quasi liberi" è ragionevole per questi elettroni di valenza, se sono strettamente legati nei legami?

Questi elettroni di valenza sono "quasi liberi" nel senso che una grande porzione della carica del nucleo è schermata da elettroni di core che sono strettamente legati al nucleo stesso.

Nella regione di core, quindi, le funzioni d'onda degli elettroni di valenza devono essere ortogonali a quelli di core.

D'ora in avanti useremo l'apice c per indicare gli elettroni di core e l'apice v per indicare gli elettroni di valenza.

Come descriviamo gli elettroni di valenza?

Sappiamo che funzioni d'onda di diversi stati elettronici (ovvero diverse autofunzioni soluzioni dell'equazione di Schrodinger) sono ortogonali tra loro.

Si dice che un insieme di funzioni d'onda complesse $\psi_n(x)$ sono fra loro ortonormali se

$$\int \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \delta_{nm}$$

3.7 ONDE PIANE ORTOGONALIZZATE

La prima approssimazione che possiamo fare è supporre che gli elettroni di valenza siano liberi, quindi approssimati da onde piane del tipo $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$.

L'approssimazione successiva proposta per la prima volta da Herring (*A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals*, *Phys. Rev.* **57**, 1169, 1940) è supporre che gli elettroni di valenza non siano solo rappresentati da onde piane, ma che siano anche ortogonali a tutti gli stati dei livelli di core.

Quindi, le funzioni d'onda degli elettroni di valenza possono essere rappresentate da onde piane ortogonalizzate (**Orthogonalized Plane-Wave**, OPW) $\phi_{\vec{k}}$ della forma:

$$\phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$$

dove la somma è da intendere su tutti i livelli di core con vettore d'onda di Bloch \vec{k} .

Le funzioni d'onda di core sono assunte note (generalmente calcolate nell'approssimazione di legame forte come combinazione dei livelli atomici)

3.7 ONDE PIANE ORTOGONALIZZATE

e le costanti b_c sono determinate richiedendo che $\phi_{\vec{k}}$ sia ortogonale ad ogni livello di core, ovvero:

$$\int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0$$

$$\phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$$

che implica che, sostituendo l'espressione di $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ e ricordando che per la ortogonalità degli stati di core vale la relazione $\int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}^{c'}(\vec{r}) = \delta_{cc'}$:

$$\int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{c'} b_{c'} \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}^{c'}(\vec{r}) = \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + b_c = 0$$

ovvero
$$b_c = - \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Poiché le funzioni di core sono principalmente localizzate in corrispondenza dei punti reticolari, il secondo termine di $\phi_{\vec{k}}$ ($\sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$) è piccolo nelle regioni interstiziali, dove quindi $\phi_{\vec{k}}$ è molto prossima ad una singola onda piana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$.

3.7 ONDE PIANE ORTOGONALIZZATE

Poiché le funzioni di core $\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$ soddisfano la condizione di Bloch per \vec{k} (in quanto supponiamo calcolate con il metodo del legame forte) allora anche $\phi_{\vec{k}}$ soddisferà il teorema di Bloch.

Come conseguenza, possiamo esprimere gli autostati dell'equazione di Schrodinger come:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \phi_{\vec{k}+\vec{G}}$$

$$\phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$$

dove la somma è intesa su tutti i vettori \vec{G} del reticolo reciproco.

I coefficienti $c_{\vec{G}}$ e le bande di energia $\mathcal{E}(\vec{k})$ sono determinate risolvendo l'equazione di Schrodinger.

Il potenziale del cristallo $U(\vec{r})$ comparirà nell'equazione secolare attraverso gli elementi di matrice:

$$\int d\vec{r} \phi_{\vec{k}+\vec{G}}^* U(\vec{r}) \phi_{\vec{k}+\vec{G}'}(\vec{r})$$

3.8 PSEUDOPOTENZIALE

La teoria dello pseudopotenziale è un'estensione del metodo delle onde piane ortogonalizzate.

È il metodo più utilizzato per il calcolo della struttura a bande dei solidi.

Formuleremo il metodo dello pseudopotenziale solo nella maniera più semplice.

Supponiamo di scrivere la funzione d'onda di un livello di valenza come combinazione lineare di onde piane ortogonalizzate, ovvero:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \phi_{\vec{k}+\vec{G}}$$

Ricordiamo che $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$ consta di una parte onda-piana e una parte combinazione lineari delle funzioni di core.

$$\phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$$

Se sostituiamo quest'espressione di $\phi_{\vec{k}}$ nell'espressione di $\psi_{\vec{k}}$ in alto e evidenziamo con un apice v che si tratta di una funzione di valenza:

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$$

La sommatoria su \vec{G} non ha effetto sul secondo addendo perché le $\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$ si intendono già sommate su \vec{G} perché soddisfano il teorema di Bloch. 113

3.8 PSEUDOPOTENZIALE

possiamo evidenziare la parte «onda piana» della $\psi_{\vec{k}}^v$ che denominiamo $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$:

$$\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$$

e sostituendo l'espressione trovata per $b_c = - \int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'}$, possiamo scrivere:

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}') \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right] \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$$

Poiché $\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$ è una funzione d'onda dell'elettrone di valenza, deve soddisfare l'equazione di Schrodinger con autovalore $\mathcal{E}_{\vec{k}}^v$

$$H\psi_{\vec{k}}^v = \mathcal{E}_{\vec{k}}^v \psi_{\vec{k}}^v$$

Sostituendo l'espressione appena scritta per $\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$ si ottiene:

$$\begin{aligned} & H\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}') \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right] H\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \\ &= \mathcal{E}_{\vec{k}}^v \left\{ \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}') \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right] \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \right\} \end{aligned}$$

3.8 PSEUDOPOTENZIALE

$$H\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right] H\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^v \left\{ \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right] \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \right\}$$

Per gli elettroni di core: $H\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$

Sostituendo nell'espressione precedente

$$H\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right] \varepsilon_{\vec{k}}^c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^v \left\{ \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right] \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \right\}$$

e portando il secondo addendo del secondo membro al primo membro si ottiene:

$$H\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) + \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right] \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$$

Definiamo l'operatore V^R applicato ad una generica funzione φ :

$$V^R \varphi = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \varphi \right] \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$$

E quindi l'equazione precedente diventa:

$$(H + V^R) \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$$

3.8 PSEUDOPOTENZIALE

$$(H + V^R)\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^v\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$$

Abbiamo quindi ottenuto un'equazione di Schrodinger da soddisfare per $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$, ovvero la parte onda-piana (parte *smooth*) della funzione di Bloch per un elettrone di valenza.

Se $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$ può essere approssimata come una sommatoria di poche onde piane, i livelli di valenza dell'operatore $H + V^R$ possono essere determinati utilizzando i costrutti della teoria dell'elettrone quasi libero.

Si definisce **pseudopotenziale** V^{pseudo} la somma del potenziale periodico reale U e V^R

$$H + V^R = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^{pseudo}$$

La speranza è che lo pseudopotenziale sia sufficientemente piccolo da giustificare il calcolo dei livelli di valenza col metodo dell'elettrone quasi libero.

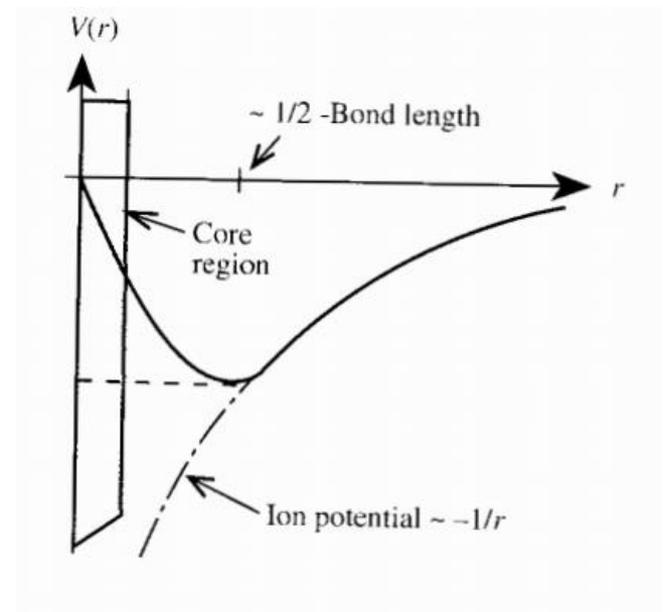
3.8 PSEUDOPOTENZIALE

Questo può essere giustificato qualitativamente considerando che essendo il potenziale periodico reale U attrattivo vicino ai nuclei, è negativo.

Invece le energie di valenza giacciono al di sopra delle energie di core.

Quindi, aggiungendo V^R a U si dovrebbe avere una parziale cancellazione, portando quindi ad un potenziale debole a sufficienza tale da consentire di applicare il modello ad elettroni quasi liberi per $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$, trattando lo pseudopotenziale come una debole perturbazione.

In altre parole, possiamo vederlo come la somma del potenziale attrattivo a lungo raggio e di un potenziale repulsivo a breve distanza. La cancellazione può essere abbastanza completa e il potenziale è relativamente debole rispetto a un potenziale di Coulomb.

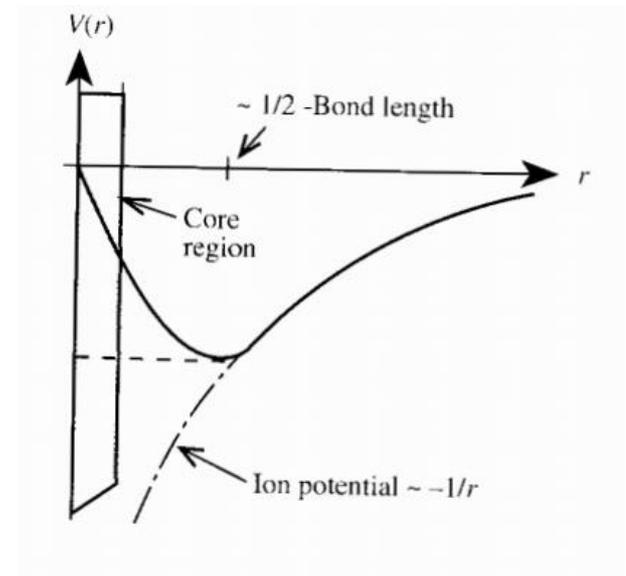


3.8 PSEUDOPOTENZIALE

I modelli più semplici considerano un potenziale coulombiano a grandi distanze e un potenziale costante nella regione di core. Il punto di continuità viene posto pari al raggio del core r_c .

Quindi il potenziale ha la forma:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ -\frac{Ze}{r_c} & 0 \leq r \leq r_c \end{cases}$$

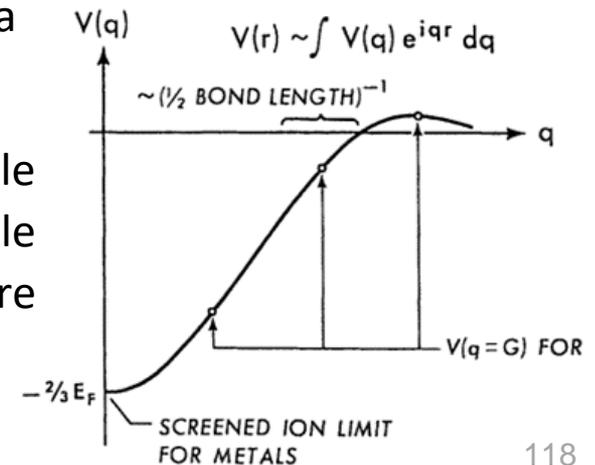


dove Z è il numero di valenza della specie atomica di interesse ($Z = 4$ per il silicio).

Il parametro r_c viene tipicamente adattato in modo da fittare i dati atomici.

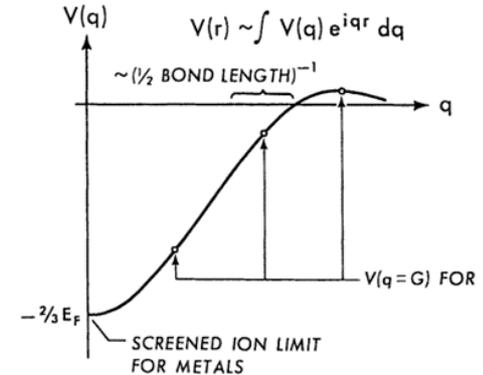
Per il calcolo delle strutture a bande, le componenti di Fourier $V(q)$ del potenziale sono rilevanti. Per $Z = e$, si può dimostrare che:

$$V(q) \sim -\frac{4\pi e^2}{q^2} \cos(qr_c)$$



3.8 PSEUDOPOTENZIALE

Si evince che $V(q)$ diventa molto debole per grandi valori di q , giustificando l'assunzione che la sommatoria della parte piana $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$ contiene pochi termini.



Facciamo due osservazioni sullo pseudopotenziale:

$$V^R \varphi = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \left[\int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}') \varphi \right] \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$$

- V^R (e quindi lo pseudopotenziale) non è locale. Per come è stato definito, il suo effetto su una funzione d'onda generica $\varphi(\vec{r})$ non è quello semplicemente di moltiplicarlo per una funzione di \vec{r} .
- lo pseudopotenziale dipende dall'energia del livello che vogliamo calcolare, $\varepsilon_{\vec{k}}^v$, il che significa che molti dei teoremi di base che uno è abituato ad applicare senza ulteriori riflessioni (ad esempio l'ortogonalità delle autofunzioni che appartengono a diversi autovalori) non sono più applicabili a $H + V^R$.

3.8 PSEUDOPOTENZIALE

La seconda difficoltà può essere rimossa imponendo che $\mathcal{E}_{\vec{k}}^v$ nella V^R sia uguale all'energia dei livelli a cui si è maggiormente interessati, ovvero l'energia di Fermi.

Facendo questa assunzione, gli autovalori di $H + V^R$ non saranno più esattamente quelli dell'hamiltoniana originale, eccetto che per i livelli all'energia di Fermi.

Poiché sono questi i livelli a cui si è maggiormente interessati, questa è un'assunzione accettabile.

Ad esempio, si potrebbe determinare il set di valori di \vec{k} per i quali $\mathcal{E}_{\vec{k}}^v = \mathcal{E}_F$, consentendo di ricostruire la mappatura della superficie di Fermi.

Lo pseudopotenziale è diventato il metodo più utilizzato per il calcolo della struttura a bande dei cristalli:

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 103, NUMBER 5

SEPTEMBER 1, 1956

Application of the Orthogonalized Plane-Wave Method to Silicon Crystal*

TRUMAN O. WOODRUFF†

Department of Physics, University of Illinois, Urbana, Illinois

(Received March 28, 1956)

Approximate solutions for $\mathbf{k}=0$ of the Hartree-Fock-Slater equations for a perfect silicon crystal have been obtained by the orthogonalized plane-wave method. Estimates of the energy eigenvalues of the valence and conduction states for $\mathbf{k}=0$ are given. A simple method for obtaining a first approximation to the crystal potential and its Fourier coefficients was used. Approximate analytic wave functions and corresponding energy eigenvalues for the $1s$, $2s$, and $2p$ states in the isolated silicon atom were determined by a variational technique.

3.8 PSEUDOPOTENZIALE

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 14, NUMBER 2

15 JULY 1976

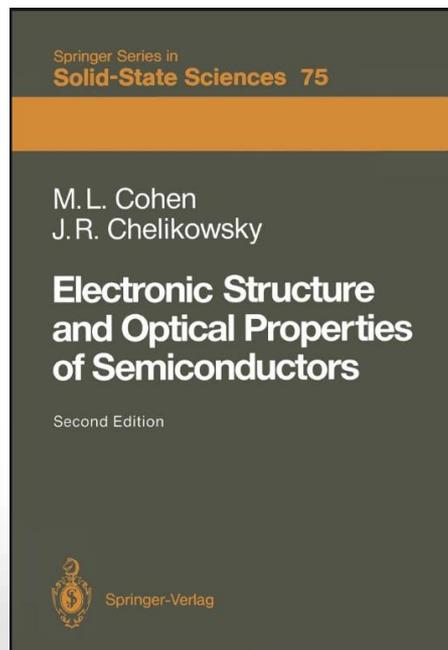
Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*

James R. Chelikowsky^{†‡} and Marvin L. Cohen

Department of Physics, University of California, and Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 94720

(Received 23 February 1976)

An empirical nonlocal pseudopotential scheme is employed to calculate the electronic structure of eleven semiconductors: Si, Ge, α -Sn, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, ZnSe, and CdTe. Band structures, reflectivity spectra, electronic densities of states, and valence charge densities are presented and compared to experimental results. Improved optical gaps, optical critical-point topologies, valence-band widths, and valence charge distributions are obtained as compared to previous local pseudopotential results.



A partire da pag. 16...

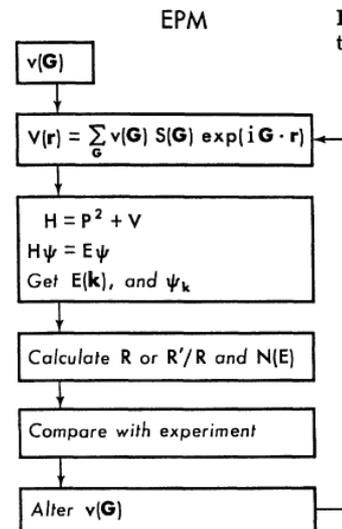


Fig. 3.3. Block diagram for the Empirical Pseudopotential Method