

CAPITOLO 6

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

6.1 INTRODUZIONE

Nelle lezioni precedenti abbiamo introdotto i concetti di base e il formalismo della meccanica quantistica che hanno portato alla determinazione delle relazioni energia-vettore d'onda (E vs \vec{k}) per gli elettroni in un cristallo che governano la loro interazione con i campi esterni.

Partiremo dai risultati ottenuti per gli elettroni in cristalli tridimensionali per analizzare il loro comportamento quando la struttura ha una bassa dimensione.

Parleremo di strutture a bassa dimensionalità quando il moto dell'elettrone è confinato in una o più direzioni.

Quando il moto è confinato in una direzione parleremo di **eterostruttura**

Quando il moto è confinato in due direzioni parleremo di **nanowire**

Quando il moto è confinato in tutte e tre le direzioni parleremo di **quantum dot**

Nella fisica dello stato solido, queste sono comunemente chiamate strutture quantistiche a bassa dimensione.

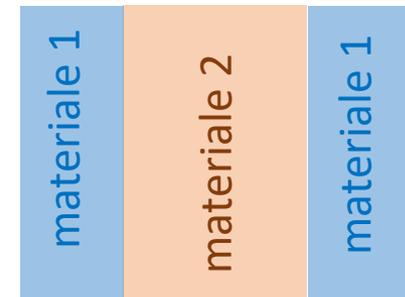
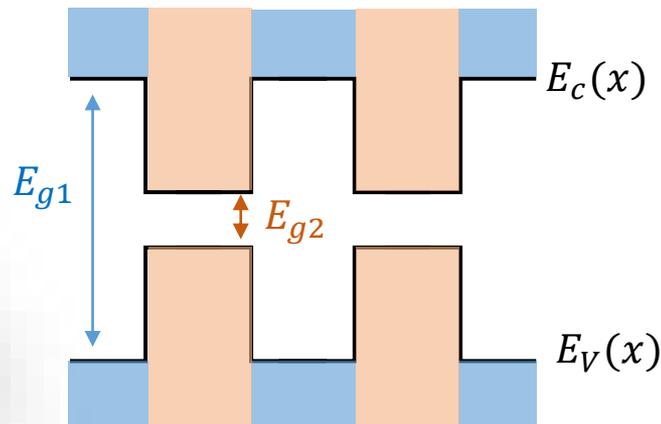
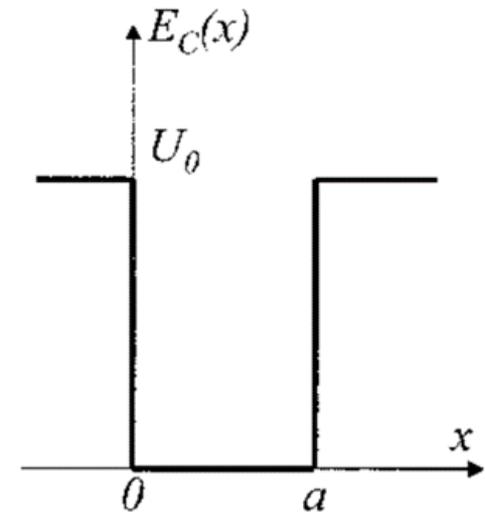
6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

Una struttura a buca quantica si forma quando il moto degli elettroni è confinato in una direzione (ad esempio la direzione x) mentre è libero di muoversi nelle due dimensioni (y, z).

Questa situazione è realizzabile ponendo un foglio di cristallo di semiconduttore tra due fogli di un altro semiconduttore in modo che il profilo dell'estremo inferiore della banda di conduzione E_C crei una buca di potenziale:

Gli elettroni sono confinati in una direzione nella regione $0 < x < a$. Indichiamo con U_0 l'ampiezza della buca, assunta di dimensione finita.



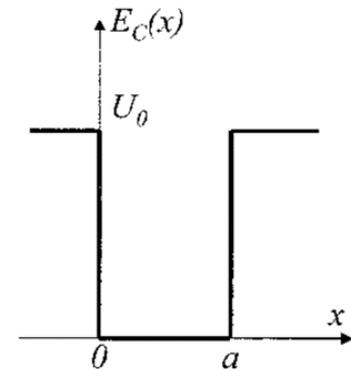
6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

Le bande di energia possono essere ricavate considerando il moto dell'elettrone nella struttura.

L'effetto del potenziale periodico cristallino verrà tenuto in considerazione introducendo la massa effettiva dell'elettrone.

Il potenziale nella direzione x è analogo al caso di una particella in una buca di potenziale finita. L'altezza della barriera di potenziale è proprio la differenza tra le energie degli estremi inferiori della banda di conduzione nei due semiconduttori, che di solito è chiamato band offset.



Il contributo di questo potenziale nelle altre due direzioni y e z è costante e pertanto posto pari a 0, simile quindi al caso di una particella libera.

Il potenziale sarà pertanto esprimibile come:

$$U(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{se } 0 < x < a \\ U_0 > 0 & \text{se } x < 0 \text{ e } x > a \end{cases}$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

L'equazione di Schrodinger sarà:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi(x, y, z) - [E - U(x, y, z)] \Psi(x, y, z) = 0$$

dove m^* è la massa effettiva dell'elettrone.

La forma del potenziale suggerisce che il moto lungo la direzione x e nel piano (y, z) sono indipendenti.

$$U(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{se } 0 < x < a \\ U_0 > 0 & \text{se } x < 0 \text{ e } x > a \end{cases}$$

È nota comune introdurre il pedice \perp per indicare il moto e le energie lungo la direzione x e il pedice $//$ per indicare il moto e le energie nel piano (y, z) .

La funzione d'onda soluzione dell'equazione di Schrodinger può essere rappresentata come prodotto di due funzioni, una dipendente solo x e l'altra dalle direzioni (y, z) .

$$\Psi(x, y, z) = \Psi_{//}(\vec{r}_{//}) \Psi_{\perp}(\vec{r}_{\perp})$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

e lo spettro di energia può essere espresso come somma di due contributi indipendenti:

$$E(\vec{k}) = E_{//}(\vec{k}_{//}) + E_{\perp}(\vec{k}_{\perp})$$

Analizziamo separatamente entrambe le componenti.

Nel piano (y, z) , il moto dell'elettrone è simile a quello di una particella libera. La funzione d'onda $\Psi_{//}(\vec{r}_{//})$ può essere considerata come un'onda piana:

$$\Psi_{//}(\vec{r}_{//}) = A e^{i\vec{k}_{//} \cdot \vec{r}_{//}}$$

con A costante di normalizzazione.

Lo spettro di energia sarà quindi:

$$E_{//}(\vec{k}_{//}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}_{//}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 (k_y^2 + k_z^2)}{2m^*}$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

Questa trattazione è valida solo per piccoli valori del momento, ovvero se $|\overline{k_{//}}| \ll |\vec{G}|$ dove \vec{G} è un vettore del reticolo reciproco.

Questa restrizione tiene conto del fatto che l'elettrone non può essere considerato come libero, ma c'è l'effetto del potenziale cristallino (basta vedere il modello di Kronig-Penney).

Nella direzione x , la discussione è identica a quella di una particella in una buca di potenziale finita.

In un tale potenziale, l'equazione di Schrodinger diventa $\Psi_{\perp}(\vec{r}_{\perp}) = \Psi(x)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi(x, y, z) - [E - U(x, y, z)] \Psi(x, y, z) = 0$$

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + (E - U_0) \Psi(x) = 0 & \text{se } x < 0 \text{ e } x > a \\ \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + E \Psi(x) = 0 & \text{se } 0 < x < a \end{cases}$$

Entrambi i casi vanno risolti.

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

Scriviamo le equazioni in maniera più compatta introducendo:

$$\begin{cases} \alpha = \sqrt{\frac{2m^*(U_0 - E)}{\hbar^2}} \\ k = \sqrt{\frac{2m^*E}{\hbar^2}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + (E - U_0)\Psi(x) = 0 & \text{se } x < 0 \text{ e } x > a \\ \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + E\Psi(x) = 0 & \text{se } 0 < x < a \end{cases}$$

E quindi:

$$\begin{cases} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} - \alpha^2\Psi(x) = 0 & \text{se } x < 0 \text{ e } x > a \\ \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + k^2\Psi(x) = 0 & \text{se } 0 < x < a \end{cases}$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

Le soluzioni generali sono:

$$\begin{cases} \Psi_-(x) = A_- e^{\alpha x} + B_- e^{-\alpha x} & \text{se } x < 0 \\ \Psi_0(x) = A_0 \text{sen}(kx) + B_0 \text{sen}(kx) & \text{se } 0 < x < a \\ \Psi_+(x) = A_+ e^{\alpha x} + B_+ e^{-\alpha x} & \text{se } x > a \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} - \alpha^2\Psi(x) = 0 & \text{se } x < 0 \text{ e } x > a \\ \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + k^2\Psi(x) = 0 & \text{se } 0 < x < a \end{cases}$$

Le condizioni al contorno impongono:

1. che $\Psi(x)$ deve essere finita per $x \rightarrow +\infty$ e per $x \rightarrow -\infty$
2. la continuità di $\Psi(x)$ e della sua derivata prima nei punti $x = 0$ e $x = a$

$$\begin{cases} \Psi_-(-\infty) = 0 \\ \Psi_-(0) = \Psi_0(0) \\ \frac{d\Psi_-(0)}{dx} = \frac{d\Psi_0(0)}{dx} \end{cases} \quad \begin{cases} \Psi_+(+\infty) = 0 \\ \Psi_0(a) = \Psi_+(a) \\ \frac{d\Psi_0(a)}{dx} = \frac{d\Psi_+(a)}{dx} \end{cases}$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

Calcolando ciascuna equazione si ottengono esplicitate le condizioni:

$$\begin{cases} B_- = 0 \\ A_- = B_0 \\ \alpha A_- = kA_0 \end{cases} \quad \begin{cases} A_+ = 0 \\ A_0 \text{sen}(ka) + B_0 \text{cos}(ka) = B_+ e^{-\alpha a} \\ kA_0 \text{cos}(ka) - kB_0 \text{sen}(ka) = -\alpha B_+ e^{-\alpha a} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Psi_-(x) = A_- e^{\alpha x} + B_- e^{-\alpha x} & \text{se } x < 0 \\ \Psi_0(x) = A_0 \text{sen}(kx) + B_0 \text{sen}(kx) & \text{se } 0 < x < a \\ \Psi_+(x) = A_+ e^{\alpha x} + B_+ e^{-\alpha x} & \text{se } x > a \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Psi_-(-\infty) = 0 & \Psi_+(+\infty) = 0 \\ \Psi_-(0) = \Psi_0(0) & \Psi_0(a) = \Psi_+(a) \\ \frac{d\Psi_-(0)}{dx} = \frac{d\Psi_0(0)}{dx} & \frac{d\Psi_0(a)}{dx} = \frac{d\Psi_+(a)}{dx} \end{cases}$$

Combinando $A_- = B_0$ e $\alpha A_- = kA_0$, si ottiene che $B_0 = \frac{k}{\alpha} A_0$, che sostituita nelle altre due equazioni:

$$\begin{cases} A_0 \left[\text{sen}(ka) + \frac{k}{\alpha} \text{cos}(ka) \right] - B_+ e^{-\alpha a} = 0 \\ A_0 k \left[\text{cos}(ka) - \frac{k}{\alpha} \text{sen}(ka) \right] + B_+ \alpha e^{-\alpha a} = 0 \end{cases}$$

Sommando membro a membro si ottiene la condizione per una soluzione non banale:

$$\text{sen}(ka) + \frac{k}{\alpha} \text{cos}(ka) + \frac{k}{\alpha} \text{cos}(ka) - \frac{k^2}{\alpha^2} \text{sen}(ka) = 0$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

da cui:

$$\operatorname{sen}(ka) + \frac{k}{\alpha} \cos(ka) + \frac{k}{\alpha} \cos(ka) - \frac{k^2}{\alpha^2} \operatorname{sen}(ka) = 0$$

$$(k^2 - \alpha^2) \operatorname{sen}(ka) - 2\alpha k \cos(ka) = 0$$

che può essere riscritta come:

$$\operatorname{tg}(ka) = \frac{2\alpha k}{k^2 - \alpha^2}$$

Introducendo le costanti:

$$\begin{cases} \alpha_0 = \sqrt{\frac{2m^*U_0}{\hbar^2}} \\ \zeta = \frac{E}{U_0} \end{cases}$$

possiamo riscrivere le due costanti prima introdotte:

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.1 Buca di potenziale finita

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m^*(U_0 - E)}{\hbar^2}}$$
$$k = \sqrt{\frac{2m^*E}{\hbar^2}}$$

$$\begin{cases} \alpha_0 = \sqrt{\frac{2m^*U_0}{\hbar^2}} \\ \zeta = \frac{E}{U_0} \end{cases}$$

come:

$$\begin{cases} \alpha = \alpha_0\sqrt{1 - \zeta} \\ k = \alpha_0\sqrt{\zeta} \end{cases}$$

E quindi l'equazione sulle condizioni al contorno diventa:

$$tg(ka) = \frac{2\alpha k}{k^2 - \alpha^2}$$

$$tg(a\alpha_0\sqrt{\zeta}) = \frac{2\sqrt{\zeta(1 - \zeta)}}{2\zeta - 1}$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.2 Livelli energetici quantizzati

$$\operatorname{tg}(a\alpha_0\sqrt{\zeta}) = \frac{2\sqrt{\zeta(1-\zeta)}}{2\zeta - 1}$$

$$\zeta = \frac{E}{U_0}$$

Questa equazione è ad una sola variabile ζ , e ciascun valore che la soddisfa permette di determinare i valori di E , k e α e quindi la funzione d'onda $\Psi(x)$ soluzione dell'equazione di Schrodinger per un potenziale finito nel caso $0 < E < U_0$.

Quest'equazione può essere risolta graficamente.

I punti di intersezione corrispondono al numero di stati legati nella buca di potenziale finita.

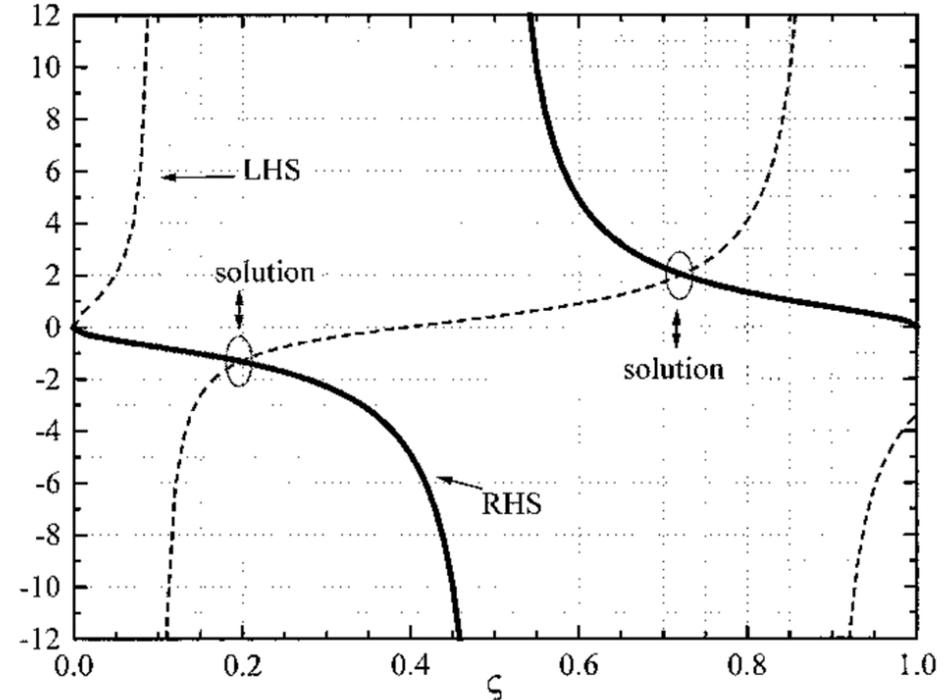


Fig. 3.10. Graphical representations of the functions on the left hand side (LHS) and right hand side (RHS) of Eq. (3.45), shown in dashed and solid lines. The intersections between these curve yield the solutions of the finite potential well problem.

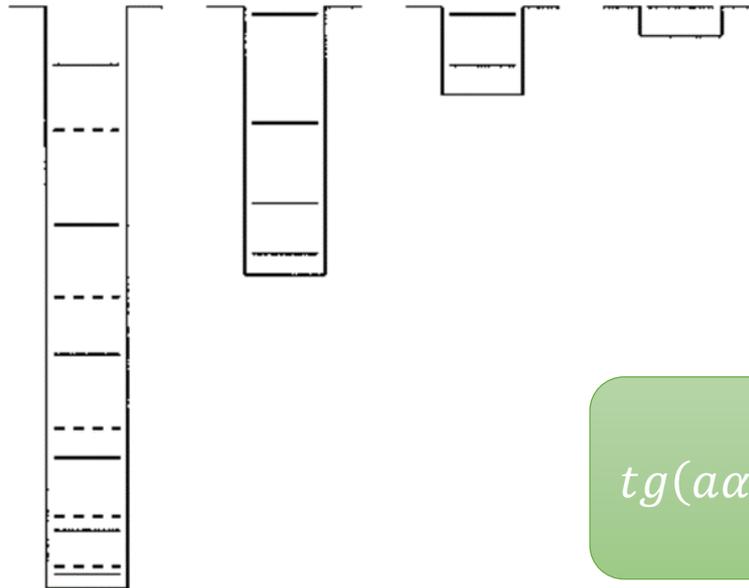
6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.2 Livelli energetici quantizzati

All'aumentare dell'ampiezza della buca (U_0), α_0 aumenta, e quindi diminuisce il periodo della funzione $tg(a\alpha_0\sqrt{\zeta})$.

Ne consegue che un numero più grande di branche di funzioni tangenti possono essere intercettate dalla funzione $\frac{2\sqrt{\zeta(1-\zeta)}}{2\zeta-1}$.

Questo vuol dire che il numero di intersezioni aumenta e quindi più stati legati si trovano nella buca.



$$\zeta = \frac{E}{U_0}$$

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{2m^*U_0}{\hbar^2}}$$

$$tg(a\alpha_0\sqrt{\zeta}) = \frac{2\sqrt{\zeta(1-\zeta)}}{2\zeta-1}$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.2 Livelli energetici quantizzati

Poiché ci sono solo un numero discreto di ζ , vuol dire che ci sono un numero discreto di valori di energia E , e quindi i livelli energetici sono quantizzati.

$$\zeta = \frac{E}{U_0}$$

Ritornando alla convenzione introdotta prima, abbiamo un set quantizzato di livelli energetici.

$$E_{\perp,n} = \frac{\hbar^2 k_{\perp,n}^2}{2m^*}$$

$$\Psi(x) = \begin{cases} A_- e^{\alpha x} & \text{se } x < 0 \\ A_0 \text{sen}(kx) + B_0 \text{sen}(kx) & \text{se } 0 < x < a \\ B_+ e^{-\alpha x} & \text{se } x > a \end{cases}$$

a ciascuno dei quali corrisponde un coefficienti di decadimento α_n ed un periodo di oscillazione k_n :

$$\alpha_n = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E_{\perp,n})}{\hbar^2}} \quad k_n = \sqrt{\frac{2m^* E}{\hbar^2}}$$

indicizzati con un intero $n = 0, 1, \dots$

Ricordando che per una particella confinata in una scatola 1D $k = n \frac{\pi}{a}$ con a lunghezza della scatola, allora la spaziatura tra due livelli energetici consecutivi sarà dell'ordine di $\frac{\hbar^2 \pi^2}{m^* a^2}$.

6.2 ETEROSTRUTTURE

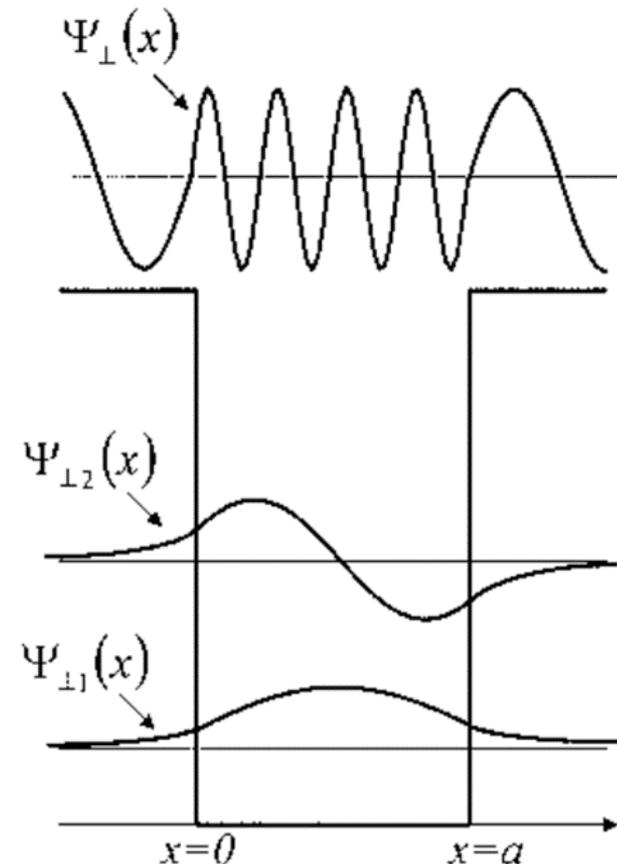
6.2.2 Livelli energetici quantizzati

Quindi, per $E_{\perp,n} < U_0$, le funzioni d'onda consistono di una parte oscillante all'interno della buca ($0 < x < a$) e di una parte esponenziale decrescente fuori dalla buca:

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} A_- e^{\alpha_n x} & \text{se } x < 0 \\ A_0 \sin(k_n x) + B_0 \cos(k_n x) & \text{se } 0 < x < a \\ B_+ e^{-\alpha_n x} & \text{se } x > a \end{cases}$$

$$\alpha_n = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E_{\perp,n})}{\hbar^2}}$$

$$k_n = \sqrt{\frac{2m^* E_{\perp,n}}{\hbar^2}}$$



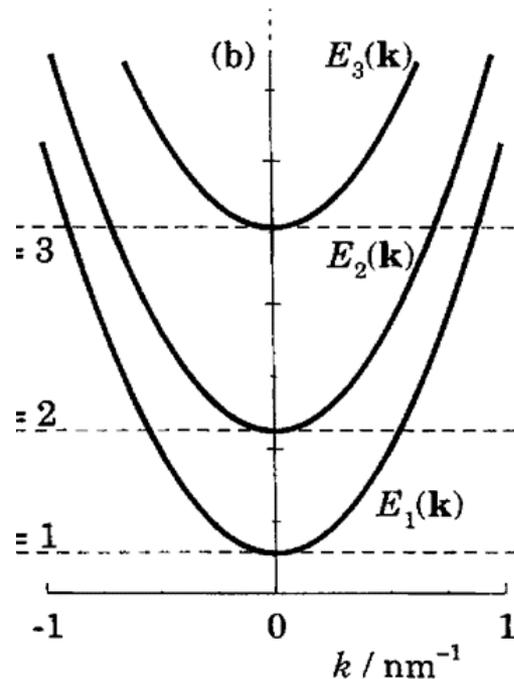
6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.2 Livelli energetici quantizzati

Lo spettro totale di energia per un elettrone in una buca è dato da:

$$E(\vec{k}, n) = E_{//}(\vec{k}_{//}) + E_{\perp, n} = \frac{\hbar^2 \vec{k}_{//}^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_{\perp, n}^2}{2m^*}$$

dove i valori di $\vec{k}_{//}$ sono continui mentre quelli di $k_{\perp, n}$ sono quantizzati e indicizzati con un intero n .



6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.3 Densità degli stati

La densità di stati può essere definita come il numero di stati permessi (considerando anche il fattore 2 per la degenerazione dello spin) per unità di intervallo di energia attorno ad un autovalore di energia E , ovvero:

$$g_{2D}(E) = 2 \sum_{n, \vec{k}_{//}} \delta[E_{//}(\vec{k}_{//}) + E_{\perp, n} - E]$$

$$E(\vec{k}, n) = E_{//}(\vec{k}_{//}) + E_{\perp, n} = \frac{\hbar^2 \vec{k}_{//}^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_{\perp, n}^2}{2m^*}$$

Poiché solo una dimensione è quantizzata mentre le altre due variano con continuità, allora possiamo sostituire la sommatoria con un integrale e normalizzare considerando l'area di un singolo stato nello spazio dei momenti.

Definita una generica funzione $Y(\vec{k}_{//})$, si ha che:

$$\sum_{\vec{k}_{//}} Y(\vec{k}_{//}) = \frac{S}{(2\pi)^2} \int_{\vec{k}_{//}} Y(\vec{k}_{//}) d\vec{k}_{//} = \frac{S}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Y(k_y, k_z) dk_y dk_z$$

dove $\frac{(2\pi)^2}{S}$ è l'area di un singolo stato (ottenibile a partire dal caso 3D dimostrato nell' **ESERCIZIO 2** del **CAPITOLO 2**).

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.3 Densità degli stati

Quindi la $g_{2D}(E)$ diventa:

$$g_{2D}(E) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \sum_n \int_{\vec{k}_{//}} \delta[E_{//}(\vec{k}_{//}) + E_{\perp,n} - E] d\vec{k}_{//}$$

Differenziamo l'espressione di $E_{//}(\vec{k}_{//})$:

$$d[E_{//}(\vec{k}_{//})] = \frac{\hbar^2}{2m^*} (2k_{//}) dk_{//}$$

dove $k_{//}$ è la norma o la lunghezza del vettore $\vec{k}_{//}$.

In due dimensioni:

$$d\vec{k}_{//} = d(\pi k_{//}^2) = 2\pi k_{//} dk_{//}$$

Sostituendo:

$$d[E_{//}(\vec{k}_{//})] = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\pi} d\vec{k}_{//}$$

$$g_{2D}(E) = 2 \sum_{n, \vec{k}_{//}} \delta[E_{//}(\vec{k}_{//}) + E_{\perp,n} - E]$$
$$\sum_{\vec{k}_{//}} Y(\vec{k}_{//}) = \frac{S}{(2\pi)^2} \int_{\vec{k}_{//}} Y(\vec{k}_{//}) d\vec{k}_{//}$$

$$E_{//}(\vec{k}_{//}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}_{//}^2}{2m^*}$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.3 Densità degli stati

Sostituendo nell'espressione per $g_{2D}(E)$:

$$g_{2D}(E) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \sum_n \int_{\vec{k}_{//}} \delta[E_{//}(\vec{k}_{//}) + E_{\perp,n} - E] d\vec{k}_{//}$$
$$d[E_{//}(\vec{k}_{//})] = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\pi} d\vec{k}_{//}$$

$$g_{2D}(E) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m^* \pi}{\hbar^2} \right) \sum_n \int_0^{+\infty} \delta[E_{//}(\vec{k}_{//}) + E_{\perp,n} - E] d[E_{//}(\vec{k}_{//})]$$

Ponendo $x = E_{//}(\vec{k}_{//})$ l'integrale diventa:

$$g_{2D}(E) = \frac{Sm^*}{\pi \hbar^2} \sum_n \int_0^{+\infty} \delta[x + E_{\perp,n} - E] dx$$

L'integrale della funzione di Dirac è la funzione di Heaviside:

$$\Theta(x) := \int_{-\infty}^x \delta(s) ds$$

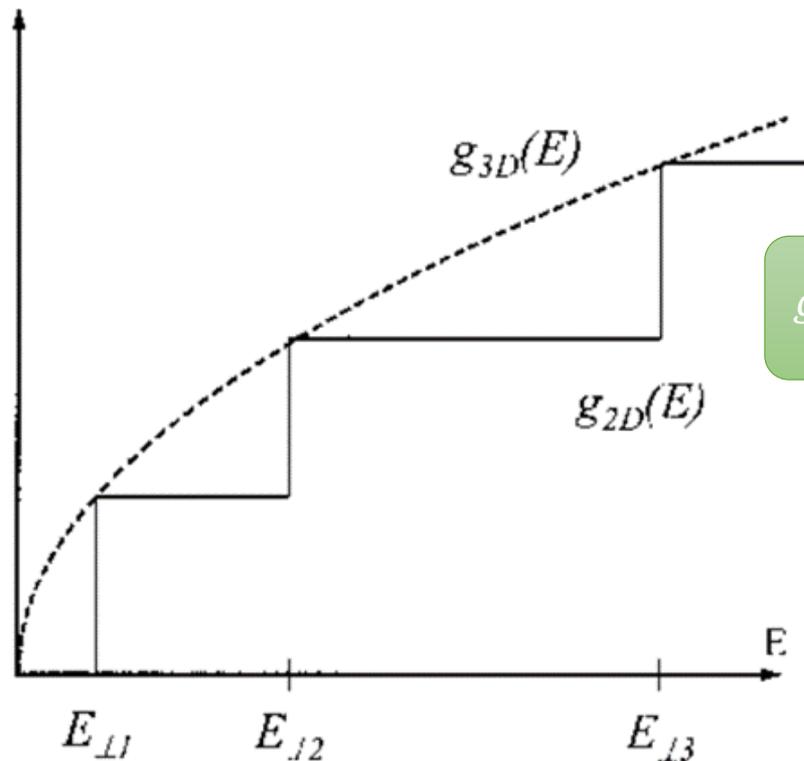
E quindi:

$$g_{2D}(E) = \frac{Sm^*}{\pi \hbar^2} \sum_n \Theta[E - E_{\perp,n}]$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.3 Densità degli stati

Questo risultato che dice che in una buca quantica, la densità degli stati degli elettroni quasi-due-dimensionali è una funzione discontinua dell'energia che si incrementa di una quantità pari a $\frac{Sm^*}{\pi\hbar^2}$ ogni volta che l'energia E attraversa un valore permesso di $E_{\perp,n}$:

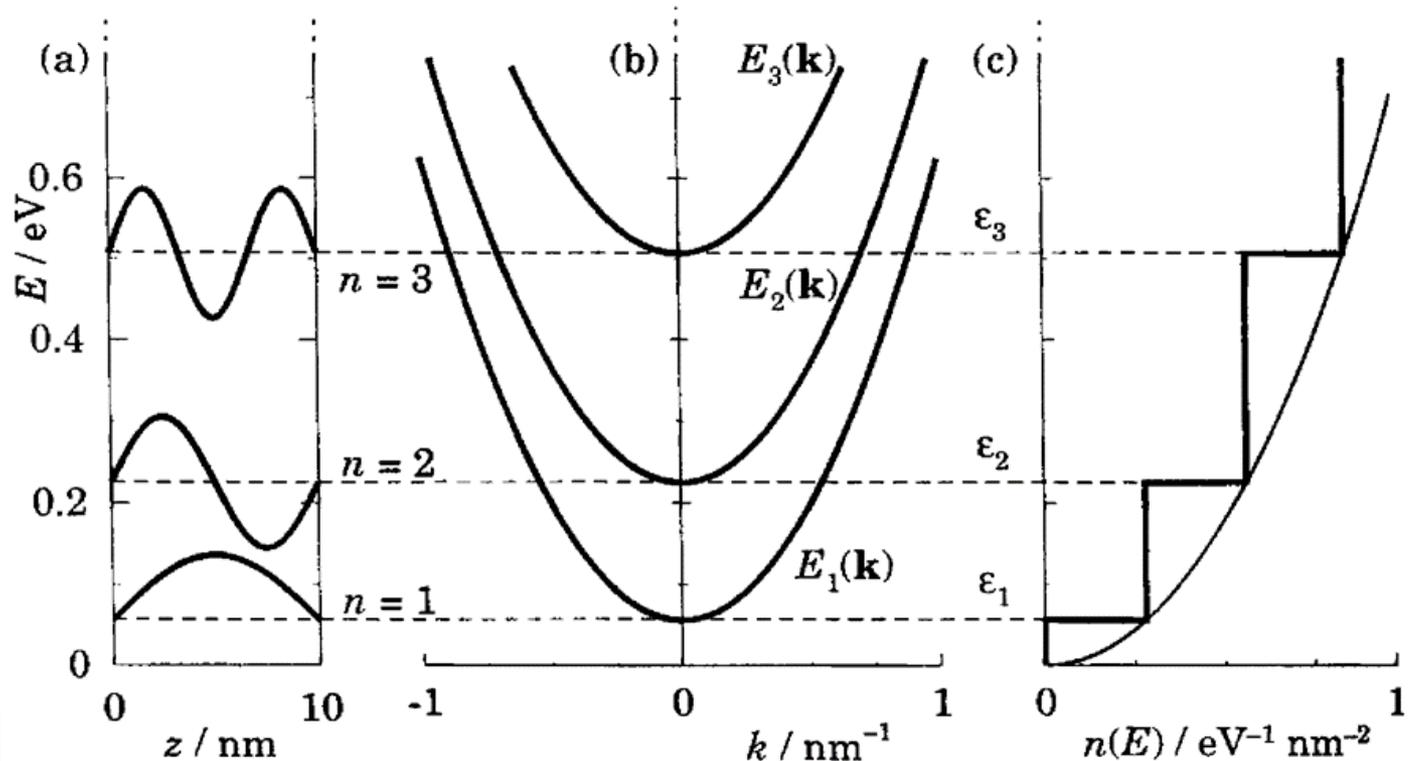


$$g_{2D}(E) = \frac{Sm^*}{\pi\hbar^2} \sum_n \Theta[E - E_{\perp,n}]$$

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.3 Densità degli stati

Ad ogni valore di $E_{\perp,n}$, una nuova subbanda di energia comincia. La densità di stati di ogni subbanda è costante, creando una struttura a scala.



6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.3 Densità degli stati

La diversa densità degli stati in una buca quantica rispetto a quella di una struttura 3D riflette il diverso moto degli elettroni.

Il movimento in un piano rende la densità degli stati indipendente dall'energia della subbanda.

Per il moto perpendicolare al piano, abbiamo un nuovo numero quantico n che introduce una direzione di \vec{k} del caso tridimensionale.

L'eccitazione di un elettrone in questa direzione provoca un aumento del numero quantico n e quindi una transizione nella subbanda successivo.

Si può dimostrare matematicamente che la densità degli stati per gli elettroni bidimensionali e tridimensionali coincidono con i valori di $E = E_{\perp,n}$.

6.2 ETEROSTRUTTURE

6.2.4 Influenza della massa effettiva

Nella trattazione fatta per semplicità abbiamo considerato un solo valore per m^* .

In realtà si dovrebbero considerare due diversi valori di massa effettiva, una per ciascun cristallo.

In questo caso, le equazioni di Schrodinger diventano:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \nabla^2 \Psi(x, y, z) - [E - U(x, y, z)] \Psi(x, y, z) = 0 & \text{se } x < 0 \text{ e } x > a \\ -\frac{\hbar^2}{2m_2^*} \nabla^2 \Psi(x, y, z) - [E - U(x, y, z)] \Psi(x, y, z) = 0 & \text{se } 0 < x < a \end{cases}$$

Stessa considerazione meritano le condizioni al contorno. La continuità della derivata prima della funzione d'onda di $\Psi(x)$ non è più valida ma deve essere sostituita con:

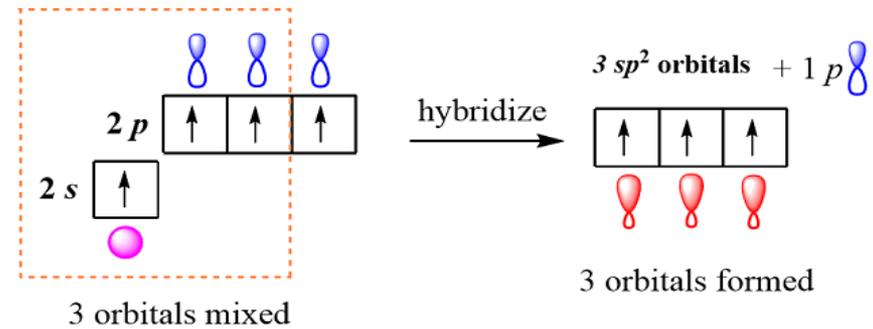
$$\begin{cases} \frac{1}{m_1^*} \frac{d\Psi_-(0)}{dx} = \frac{1}{m_2^*} \frac{d\Psi_0(0)}{dx} \\ \frac{1}{m_2^*} \frac{d\Psi_0(a)}{dx} = \frac{1}{m_1^*} \frac{d\Psi_+(a)}{dx} \end{cases}$$

6.3 GRAFENE

6.3.1 Struttura Cristallina

L'atomo di carbonio ha configurazione elettronica $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$, quindi ha 4 elettroni di valenza.

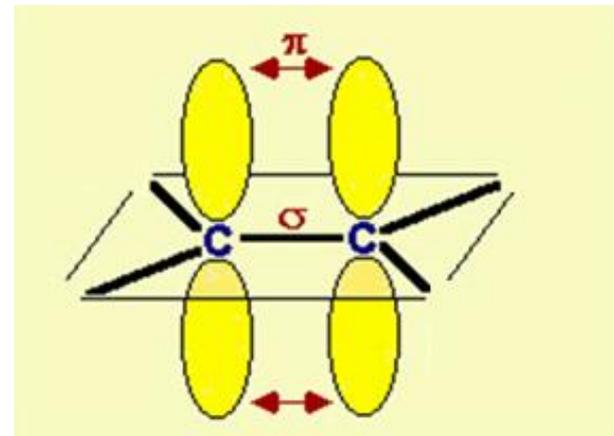
A seguito della promozione di un elettrone dall'orbitale $2s$ all'orbitale $2p$ presenta 4 elettroni spaiati.



L'elettrone del livello $2s$ e due elettroni del livello $2p$ formano 3 orbitali ibridi sp^2 .

I 3 orbitali ibridi equivalenti si dispongono su un piano, con angoli di 120° l'uno dall'altro (geometria planare a triangolo equilatero) e formano legami σ nel piano.

Il terzo orbitale $2p$ non partecipa all'ibridazione e rimane su un piano perpendicolare agli orbitali ibridi (orbitale $2p_z$). Tale orbitale si lega con gli orbitali vicini $2p_z$ per creare un legame π fuori dal piano.



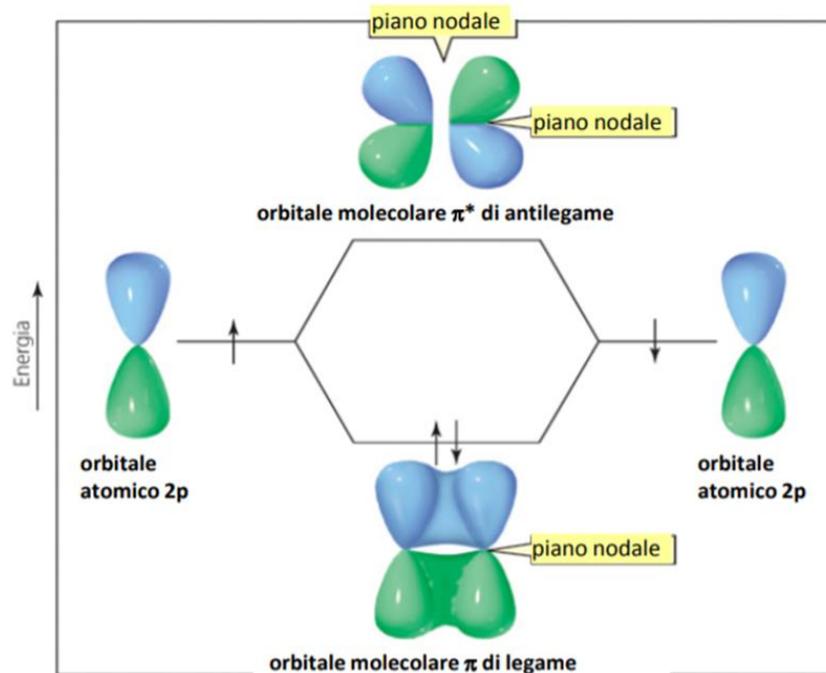
6.3 GRAFENE

5.3.1 Struttura Cristallina

Usando la teoria degli orbitali molecolari costruita secondo il metodo delle combinazioni lineari di orbitali atomici (LCAO), gli orbitali si combinano tra loro per formare stati di legame e di antilegame.

Per i legami π , gli stati di legame sono detti π mentre quelli di antilegame π^* .

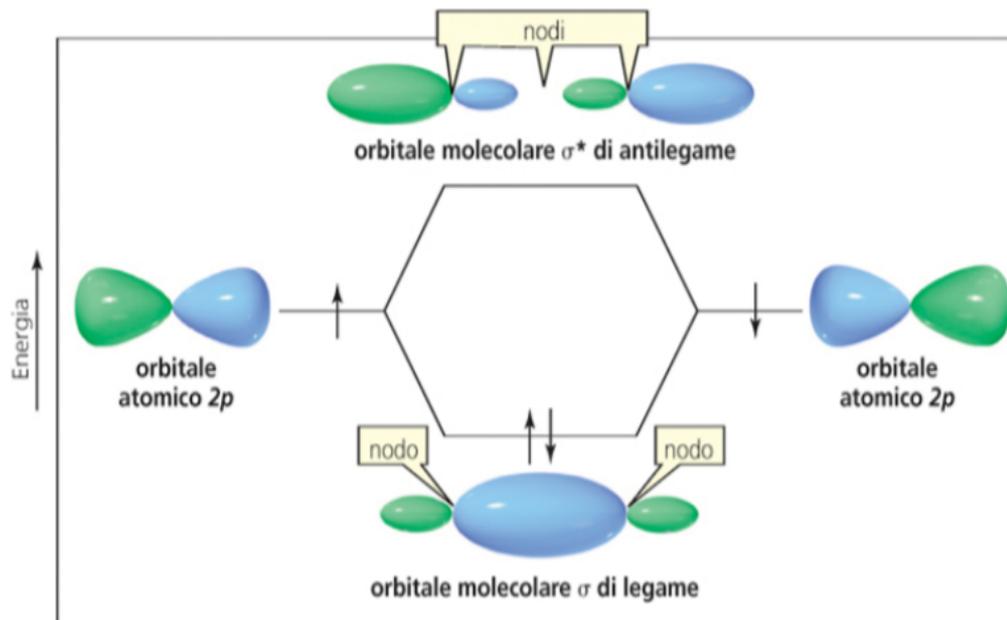
Lo stato di legame ha una funzione d'onda simmetrica spazialmente con un'energia più bassa rispetto allo stato di antilegame.



6.3 GRAFENE

6.3.1 Struttura Cristallina

Stesso discorso vale per i legami σ



I legami σ sono responsabili delle proprietà strutturali del grafene, mentre i legami π delle proprietà elettroniche del grafene.

La discussione che segue si focalizza sulla struttura a bande del grafene che si origina dalla sovrapposizione degli elettroni π .

6.3 GRAFENE

6.3.1 Struttura Cristallina

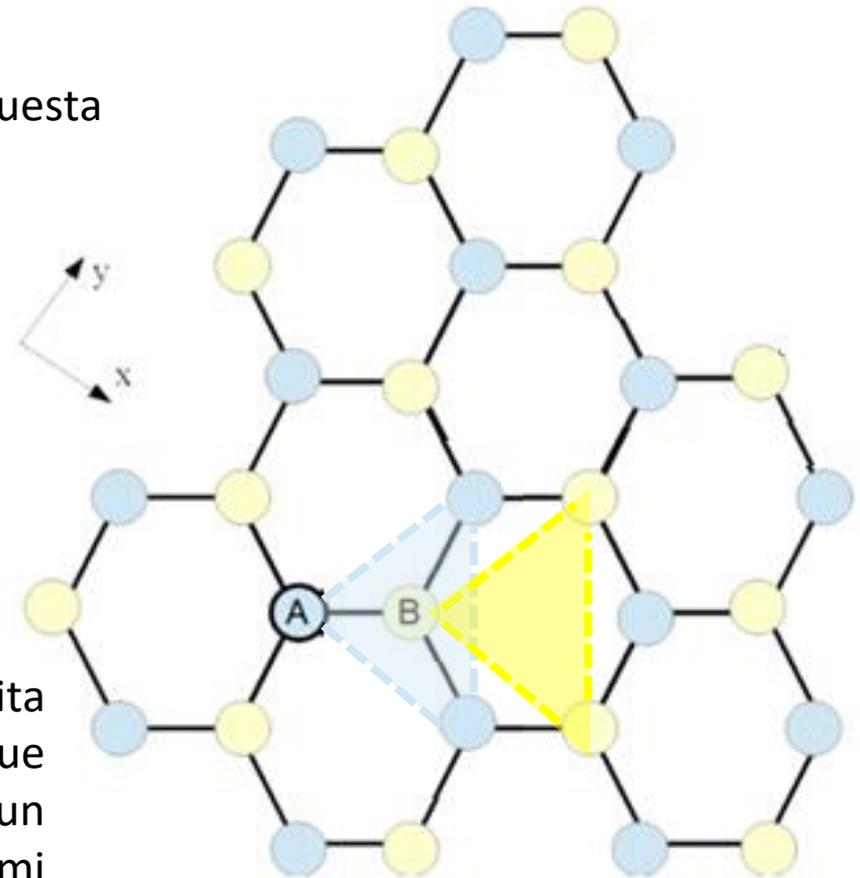
Le proprietà strutturali del grafene sono date dai legami ibridi disposti su un piano, con angoli di 120° l'uno dall'altro. Questo conferisce al grafene una struttura esagonale a nido d'ape.

Come determiniamo la cella primitiva di questa struttura esagonale?

Anche se gli atomi di carbonio sono uguali, andiamo a identificare atomi di tipo A (celesti) e atomi di tipo B (gialli), in modo che ciascun atomo formi tre legami con atomi dell'altro tipo.

Una coppia di atomi A e B costituirà la base della cella primitiva.

La cella primitiva è costruita disegnando per ciascuno dei due atomi che costituisce la base un triangolo equilatero con i primi vicini dello stesso tipo.



6.3 GRAFENE

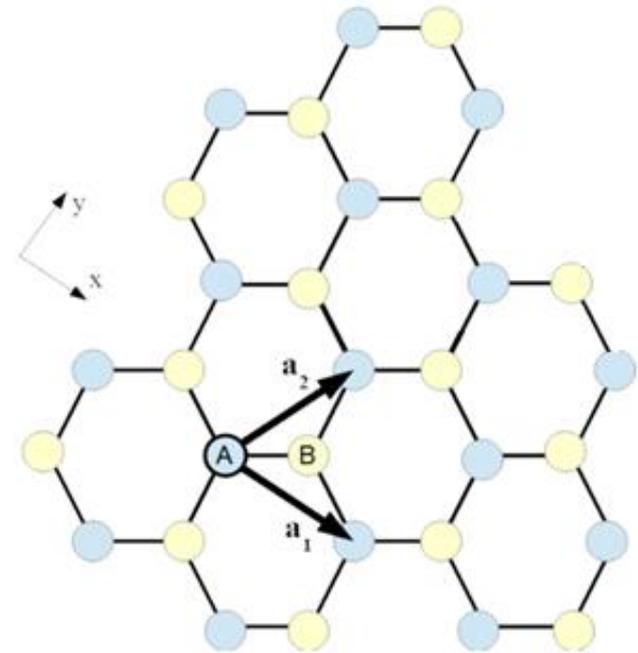
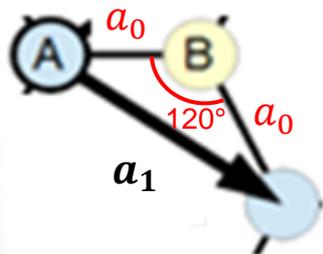
6.3.1 Struttura Cristallina

La struttura a nido d'ape non è un reticolo di Bravais, perché non rientra in nessuna categoria dei reticoli primitivi 2D (vedi CAPITOLO 1).

Per questo tipo di struttura si parla di reticolo cristallino, che può essere descritto come un reticolo di Bravais applicato ad una base costituita da due atomi di carbonio, rappresentati in Figura dagli atomi A e B

I due vettori reticolari primitivi sono \vec{a}_1 e \vec{a}_2 .

I vettori primitivi hanno stesso modulo calcolabile a partire dal triangolo:



Detta a_0 la distanza tra due atomi di carbonio consecutivi, si ottiene che:

$$|a_1| = 2a_0 \sin 60^\circ = 2a_0 \frac{\sqrt{3}}{2} = a_0 \sqrt{3} = |a_2|$$

6.3 GRAFENE

6.3.1 Struttura Cristallina

Ogni atomo nel reticolo è posizionato nei punti A e B.

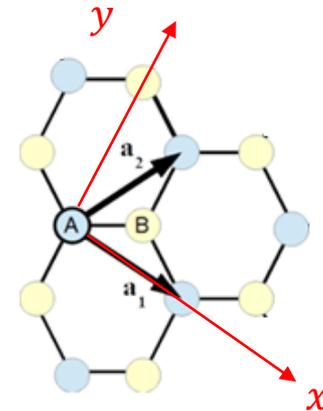
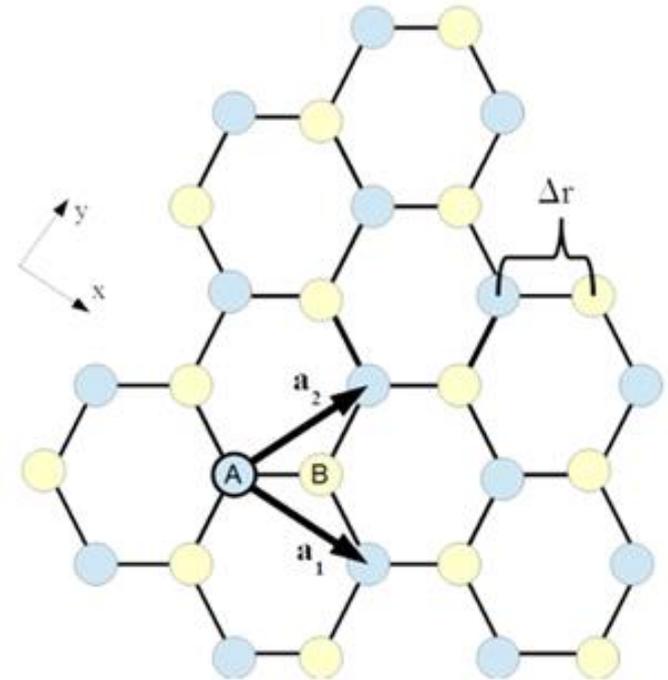
Ogni atomo A può essere individuato da un vettore:

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

Mentre ogni atomo B dal vettore:

$$\vec{R}_b = \vec{R}_a + \vec{\Delta r}$$

Fissiamo il sistema di riferimento cartesiano xy in modo che l'asse x è coincidente con \vec{a}_1 . In questa maniera l'asse y intercetterà l'atomo B opposto.



6.3 GRAFENE

6.3.1 Struttura Cristallina

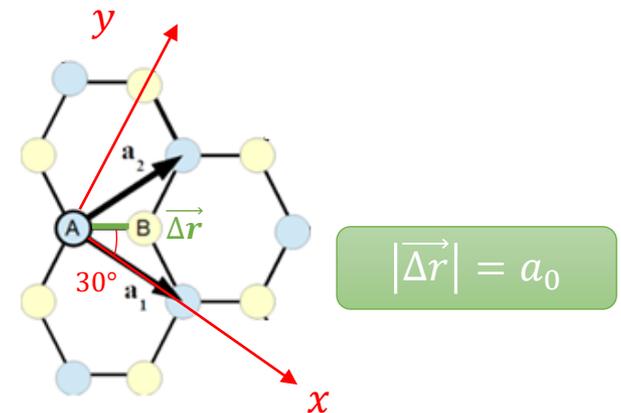
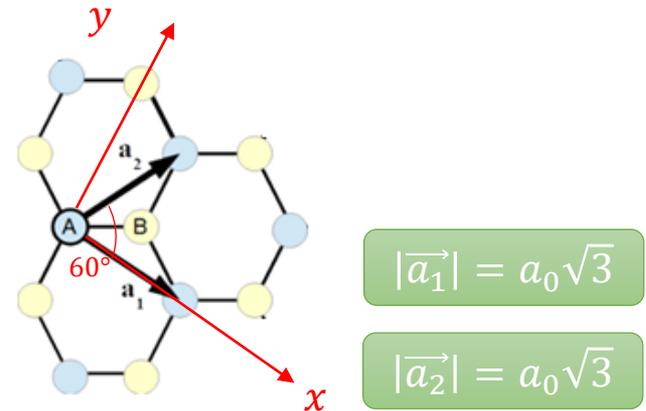
Se riferiamo gli assi primitivi \vec{a}_1 e \vec{a}_2 al sistema di riferimento cartesiano, avremo le componenti:

$$\vec{a}_1 = \sqrt{3}a_0\hat{u}_x$$

$$\vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{u}_x + \frac{3}{2}a_0\hat{u}_y$$

Scriviamo anche $\vec{\Delta r}$ in termini di componenti, e quindi:

$$\vec{\Delta r} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{u}_x + \frac{1}{2}a_0\hat{u}_y$$



Unendo queste due espressioni è facile ottenere la relazione tra $\vec{\Delta r}$ e gli assi primitivi \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

$$\vec{\Delta r} = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$$

6.3 GRAFENE

6.3.2 Zona di Brillouin

La cella unitaria per il reticolo reciproco bidimensionale è dato da due vettori detti primitivi indicati con \vec{A}_1 e \vec{A}_2 definiti dalle relazioni standard con quelli \vec{a}_1 e \vec{a}_2 del reticolo:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{A}_1 = 2\pi \quad \vec{a}_2 \cdot \vec{A}_1 = 0$$

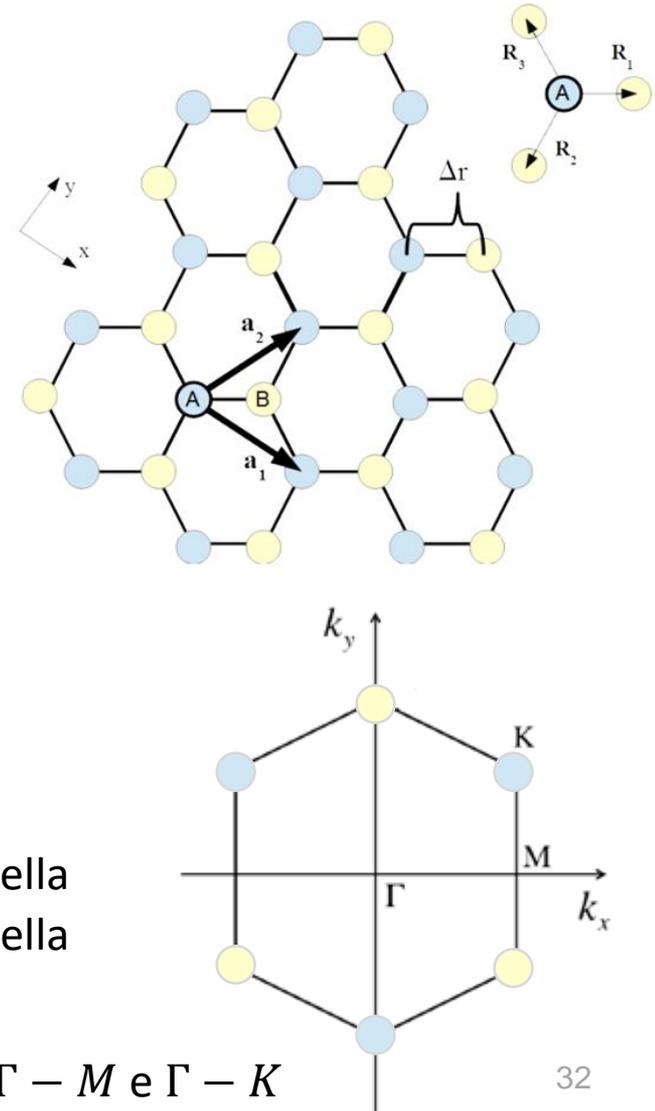
da cui: $\vec{A}_1 \perp \vec{a}_2$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{A}_2 = 0 \quad \vec{a}_2 \cdot \vec{A}_2 = 2\pi$$

da cui: $\vec{A}_2 \perp \vec{a}_1$

Quindi la prima zona di Brillouin è una cella esagonale ruotata di 90° rispetto alla cella elementare.

Abbiamo due direzioni ad alta simmetria $\Gamma - M$ e $\Gamma - K$



6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Per comprendere il comportamento elettronico di base del grafene è necessario descrivere il comportamento dei suoi elettroni π .

L'uso del modello del legame forte per la loro descrizione presuppone che ciascun elettrone π sia strettamente legato al suo atomo di carbonio originario e abbia interazioni limitate con gli stati e i potenziali degli atomi vicini nel cristallo.

Quindi se $\chi(\vec{r})$ la funzione d'onda dell'orbitale atomico $2p_z$ dell'atomo di carbonio isolato, indichiamo con $|\vec{R}\rangle$ la corrispondente funzione d'onda dell'orbitale di atomo carbonio posizionato nel punto reticolare \vec{R} , misurato da un generico punto di origine del sistema.

Poiché ci sono due atomi in ogni cella unitaria (nei siti A e B), ci si può aspettare che la funzione dell'onda elettronica π abbia una base bidimensionale in modo tale che ciascuna funzione di base sia formata dalla funzione d'onda dell'atomo di carbonio $|\vec{R}_i\rangle$, con $i = A$ o B , sui rispettivi siti reticolari.

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

La simmetria traslazionale dal teorema di Bloch e la normalizzazione di queste funzioni di base, nel contesto del metodo di legame forte per il grafene, producono due funzioni di onda di base che devono soddisfare il teorema di Bloch:

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_a e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_a} |\vec{R}_a\rangle$$

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_b e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_b} |\vec{R}_b\rangle$$

Quindi gli autostati possono essere scritti come:

$$|\psi\rangle = \alpha|\phi_1\rangle + \beta|\phi_2\rangle$$

e devono soddisfare l'equazione di Schrodinger:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

dove \hat{H} è l'hamiltoniana del grafene e E è l'energia del singolo elettrone π .

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Se adesso consideriamo il prodotto interno dell'equazione di Schrodinger con le funzioni di base $|\phi_1\rangle$ e $|\phi_2\rangle$, si ottiene:

$$\langle\phi_1|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle\phi_1|\psi\rangle$$

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\langle\phi_2|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle\phi_2|\psi\rangle$$

Sostituendo a $|\psi\rangle = \alpha|\phi_1\rangle + \beta|\phi_2\rangle$ si ottiene:

$$\alpha\langle\phi_1|\hat{H}|\phi_1\rangle + \beta\langle\phi_1|\hat{H}|\phi_2\rangle = \alpha E\langle\phi_1|\phi_1\rangle + \beta E\langle\phi_1|\phi_2\rangle$$

$$\alpha\langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle + \beta\langle\phi_2|\hat{H}|\phi_2\rangle = \alpha E\langle\phi_2|\phi_1\rangle + \beta E\langle\phi_2|\phi_2\rangle$$

che può essere scritta in forma matriciale:

dove

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$

$$H_{ij} = \langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle$$

$$S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle$$

con $i, j = 1, 2$

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Anche se ci sono due distinti siti reticolari, ogni atomo di carbonio è identico al suo vicino.

Con questo in mente, l'energia di un elettrone $2p_z$ di un atomo di carbonio isolato sarà:

$$E_{2p_z} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = H_{11} = H_{22}$$

Gli elementi fuori diagonale sono legati dall'hamiltoniana \hat{H} che deve essere hermitiana, quindi:

$$H_{12} = H_{21}^*$$

Questi elementi corrispondono all'energia necessaria affinché un elettrone π "salti" da un sito reticolare all'altro.

Se vengono considerati solo i salti ai vicini più vicini, questi elementi fuori diagonale assumono un'espressione abbastanza semplice.

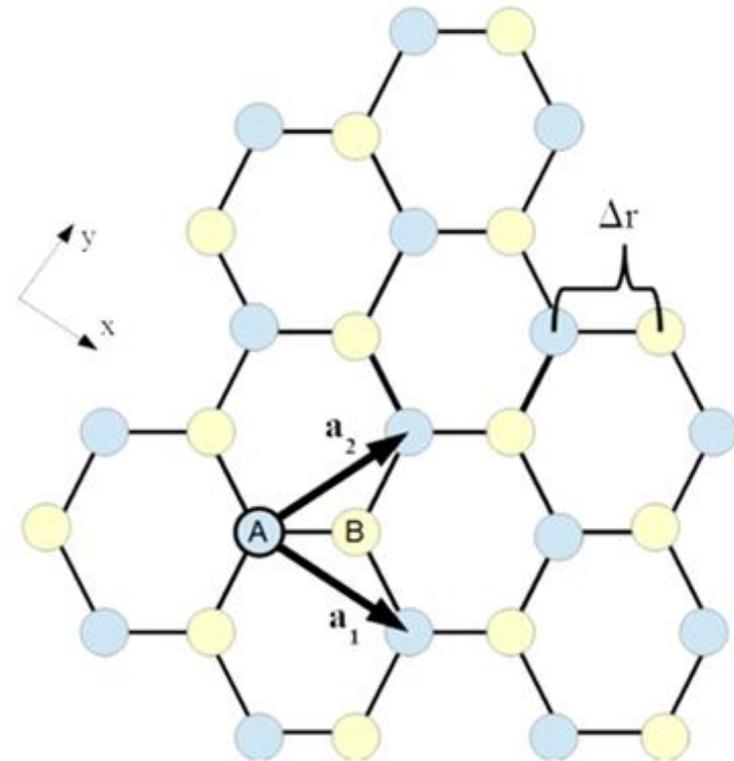
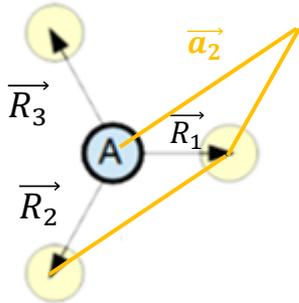
$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$
$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$$
$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Consideriamo quindi un sito reticolare A come origine, ovvero $\vec{R}_A = 0$.

Consideriamo poi i tre siti reticolari B primi vicini al sito A scelto.



Questi saranno individuati dai tre vettori:

$$\vec{R}_1 = \vec{\Delta r}$$

$$\vec{R}_2 = \vec{\Delta r} - \vec{a}_2$$

$$\vec{R}_3 = \vec{\Delta r} - \vec{a}_1$$

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Calcoliamo quindi gli elementi di matrice fuori diagonale, la cui espressione generale sarà:

$$H_{12} = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_a e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_a} \left\langle \vec{R}_a | \hat{H} | \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_b e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_b} | \vec{R}_b \rangle \right) \right\rangle$$

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_a e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_a} | \vec{R}_a \rangle$$

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_b e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_b} | \vec{R}_b \rangle$$

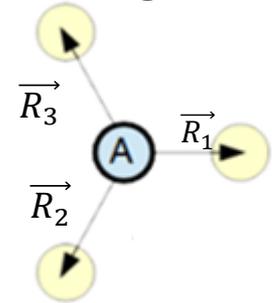
Se riduciamo le sommatorie ai solo primi vicini del sito reticolare A posto nell'origine, si ha che $a = 0$, $\vec{R}_a = 0$ e $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_a} = 1$ mentre $b = 1, 2, 3$.

Se assumiamo che:

$$\langle 0 | \hat{H} | \vec{R}_1 \rangle = \langle 0 | \hat{H} | \vec{R}_2 \rangle = \langle 0 | \hat{H} | \vec{R}_3 \rangle = -t$$

si ottiene:

$$H_{12} = -\frac{1}{N} t \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_3} \right)$$



$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

$$H_{12} = -\frac{1}{N}t \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_3} \right)$$

La quantità t è detta *integrale di hopping* e rappresenta l'energia di elettroni che saltano tra gli atomi. Essa viene valutata solo sperimentalmente e risulta pari a $t \approx 2.75 \text{ eV}$.

Per la matrice $\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}$ degli integrali di sovrapposizione, i suoi elementi vengono determinati in maniera simile.

L'integrale di sovrapposizione può essere visualizzato come una misura della somiglianza reciproca delle funzioni d'onda di due stati di base.

Quindi:

$$S_{11} = S_{22} = \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1$$

mentre per gli elementi fuori diagonale si eseguono gli stessi passaggi e le stesse assunzioni fatte per gli elementi H_{12} .

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$
$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$$
$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Detta:

$$\langle 0 | \vec{R}_1 \rangle = \langle 0 | \vec{R}_2 \rangle = \langle 0 | \vec{R}_3 \rangle = s$$

si ha che:

$$S_{12} = \frac{1}{N} s \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_3} \right)$$

$$H_{12} = -\frac{1}{N} t \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_3} \right)$$

Anche la quantità s è valutata sperimentalmente e vale $s \approx 0.13$.

Poiché $t \gg s$, per semplificare i calcoli possiamo assumere $s \approx 0$ e in questo modo l'equazione secolare di Schrodinger diventa:

$$\begin{bmatrix} E_{2p_z} & H_{12} \\ H_{12}^* & E_{2p_z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$

$$E_{2p_z} = H_{11} = H_{22}$$

$$H_{21} = H_{12}^* = -\frac{1}{N} t \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_3} \right)$$

$$S_{12} = S_{21} = 0$$

$$S_{11} = S_{22} = 1$$

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Andiamo ad imporre che il determinante della matrice dei coefficienti sia nullo:

$$\det \begin{bmatrix} E_{2p_z} - E & -t \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_3} \right) \\ -t \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_3} \right) & E_{2p_z} - E \end{bmatrix} = 0$$

Sviluppando il determinante:

$$0 = E_{2p_z}^2 + E^2 - 2E_{2p_z}E - t^2 \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_3} \right) \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_3} \right)$$

Occorre adesso sviluppare il prodotto ricordando le espressioni per \vec{R}_1 , \vec{R}_2 e \vec{R}_3 .

Si vede che gli addendi sono o con lo stesso indice e quindi:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} = 1$$

Oppure con indici diversi e quindi

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{a}_{i-1} - \vec{a}_{j-1})}$$

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &= \vec{\Delta r} \\ \vec{R}_2 &= \vec{\Delta r} - \vec{a}_2 \\ \vec{R}_3 &= \vec{\Delta r} - \vec{a}_1 \end{aligned}$$

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Quindi $\vec{\Delta r}$ scompare in tutti gli addendi e quindi:

$$0 = E_{2pz}^2 + E^2 - 2E_{2pz}E - t^2 \left(3 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2 - i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1 - i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right)$$

Sostituendo le espressioni:

$$\vec{a}_1 = \sqrt{3}a_0\hat{u}_x$$

$$\vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\hat{u}_x + \frac{3}{2}a_0\hat{u}_y$$

Si ha:

$$0 = E_{2pz}^2 + E^2 - 2E_{2pz}E - t^2 \left(3 + e^{i\sqrt{3}a_0k_x} + e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x + i\frac{3}{2}a_0k_y} + e^{-i\sqrt{3}a_0k_x} + e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x + i\frac{3}{2}a_0k_y} + e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x - i\frac{3}{2}a_0k_y} + e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x - i\frac{3}{2}a_0k_y} \right)$$

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

È facile vedere che il fattore nella parentesi tonda è possibile esprimerlo come un prodotto:

$$\begin{aligned} & 3 + e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x + i\frac{3}{2}a_0k_y} + e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x + i\frac{3}{2}a_0k_y} + e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x - i\frac{3}{2}a_0k_y} + e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x - i\frac{3}{2}a_0k_y} \\ &= 3 + e^{i\sqrt{3}a_0k_x} + e^{-i\sqrt{3}a_0k_x} + \left(e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x} + e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x} \right) \left(e^{i\frac{3}{2}a_0k_y} + e^{-i\frac{3}{2}a_0k_y} \right) \end{aligned}$$

Quindi:

$$0 = E_{2p_z}^2 + E^2 - 2E_{2p_z}E - t^2 \left[3 + 2\cos(\sqrt{3}a_0k_x) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x\right)\cos\left(\frac{3}{2}a_0k_y\right) \right]$$

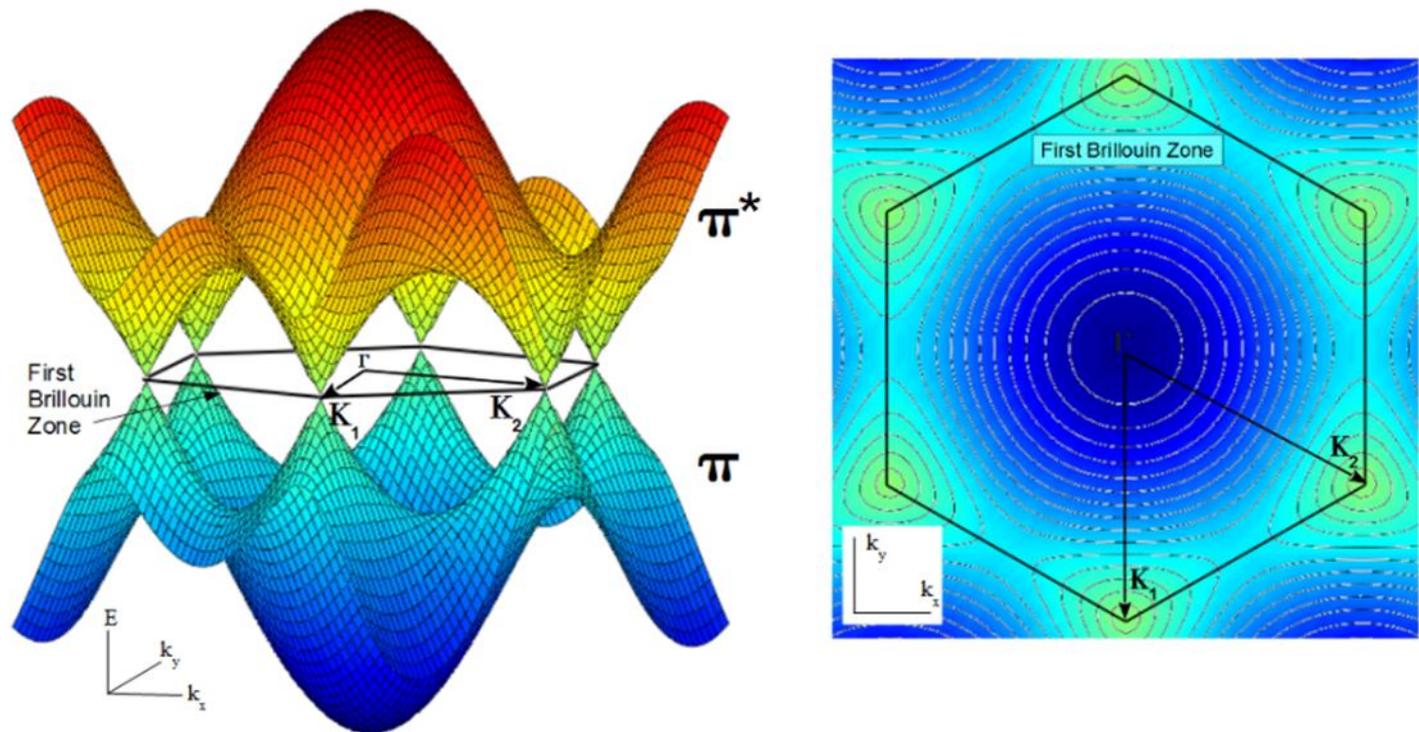
È un'equazione di secondo grado la cui soluzione è:

$$E = E_{2p_z} \pm \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}a_0k_x) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x\right)\cos\left(\frac{3}{2}a_0k_y\right)}$$

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

E' comune usare questa energia corrispondente a $s \approx 0$ dove il "più" è il caso dell'energia dello stato di antilegame e il "meno" è l'energia dello stato di legame.



In riferimento alla Figura, si noti che queste due energie sono degeneri solo nei punti ad energia più bassa.

6.3 GRAFENE

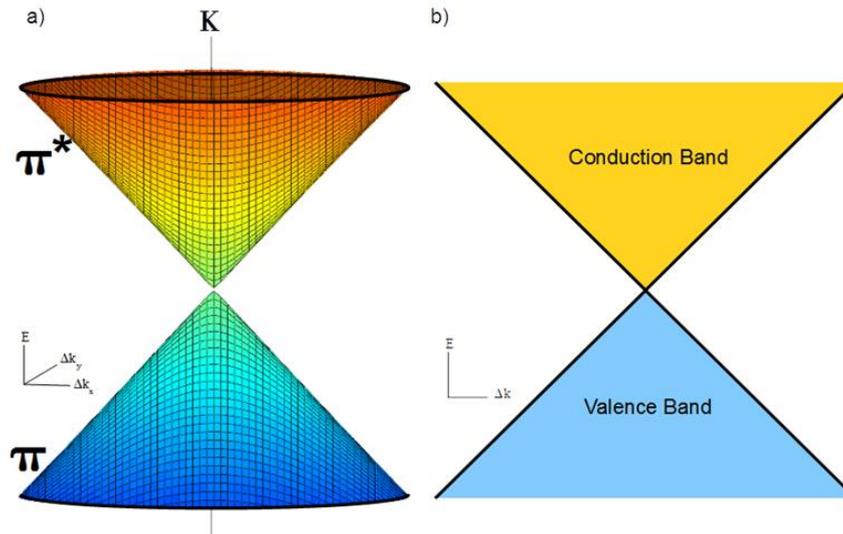
6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

In un intorno dei punti a bassa energia, la banda di energia può essere approssimata da un cono per entrambi gli stati.

Si può dimostrare che la relazione di dispersione nel limite a bassa energia è approssimabile da:

$$E = E_{2p_z} \pm \frac{3}{2} a_0 t \sqrt{\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2}$$

$$E = E_{2p_z} \pm \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}a_0k_x) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x\right)\cos\left(\frac{3}{2}a_0k_y\right)}$$



Per questo motivo, il grafene è un semiconduttore a band gap zero.

6.3 GRAFENE

6.3.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Conoscere la dispersione dell'energia fornisce una relazione diretta con la frequenza $\omega = \frac{E}{\hbar}$ e con la velocità di gruppo che abbiamo definito come:

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{3}{2\hbar} a_0 t$$

$$E = E_{2p_z} \pm \frac{3}{2} a_0 t \sqrt{\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2}$$

Sostituendo i valori per a_0 e t si ottiene:

$$v \approx \frac{1}{300} c$$

dove c è la velocità della luce. Questo valore è dell'ordine di grandezza dei metalli.

La relazione di dispersione possiamo riscriverla come:

$$E = E_{2p_z} \pm v \hbar \Delta k$$

L'energia di Fermi sarà:

$$E_F = v \hbar k_F$$

6.3 GRAFENE

6.3.4 Densità degli stati

Una dispersione lineare porta anche ad una densità di stati lineare.

Per dimostrarlo, partiamo dalla definizione di stati elettronici N , intesa come prodotto della densità degli stati $D(E)$ per l'intervallo di energia considerato, ovvero:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) dE$$

Il volume degli stati nello spazio dei momenti sarà:

$$V_k = \pi k^2$$

cosicché il volume in una regione compresa tra k e $k + dk$ sarà:

$$dV_k = 2\pi k dk$$

Abbiamo assunto che un singolo stato elettronico ha momento $\vec{k} = k_x \hat{u}_x + k_y \hat{u}_y$ con $k_i = \frac{n_i \pi}{L_i}$. Se prendiamo $n = 2$ per le condizioni periodiche al contorno, il volume di un singolo stato può essere espresso come:

$$4\pi^2 V_0^{-1}$$

6.3 GRAFENE

6.3.4 Densità degli stati

Quindi il numero di stati a singolo elettrone sarà il rapporto tra il volume totale nella regione compresa tra k è $k + dk$ e il volume di un singolo stato:

$$dN = 4 \frac{2\pi k dk}{4\pi^2 V_0^{-1}} = \frac{2V_0 k dk}{\pi}$$

$dV_k = 2\pi k dk$

dove il fattore 4 include sia lo spin che la degenerazione della valle della banda.

In termini di energia:

$$\frac{dk}{dE} = \frac{1}{v\hbar}$$

$E = E_{2p_z} \pm v\hbar\Delta k$

Il numero di stati sarà:

$$dN = \frac{2V_0 E dE}{\pi v^2 \hbar^2}$$

E quindi la densità di stati per unità di energia e volume sarà:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{2E}{\pi v^2 \hbar^2}$$

E quindi la densità degli stati aumenta linearmente con l'energia.

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.1 Bande di energia

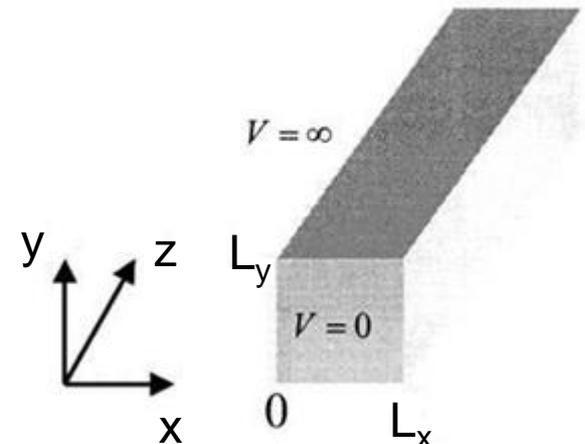
In una struttura *quantum wire* il moto degli elettroni nella banda di conduzione è confinato in due dimensioni (x e y), mentre sono liberi di muoversi nella direzione z .

Questo può essere fisicamente ottenuto confinando un cristallo semiconduttore di piccola sezione con due cristalli aventi larghezza di banda proibita più alta.

Un modo di trattare matematicamente il *quantum wire* è partire dai risultati ottenuti per una buca quantica dove il confinamento nella direzione x è stato già trattato, ed introdurre il confinamento nell'altra direzione (y).

Questo non rappresenta l'unico modo di modellizzare un *quantum wire*, e non permette di ottenere delle espressioni generalizzate per le funzioni d'onda e le energie, ma è utile per avere un'idea di quello che accade.

La geometria più semplice che possiamo considerare è una barra a sezione rettangolare circondata da barriere infinite:



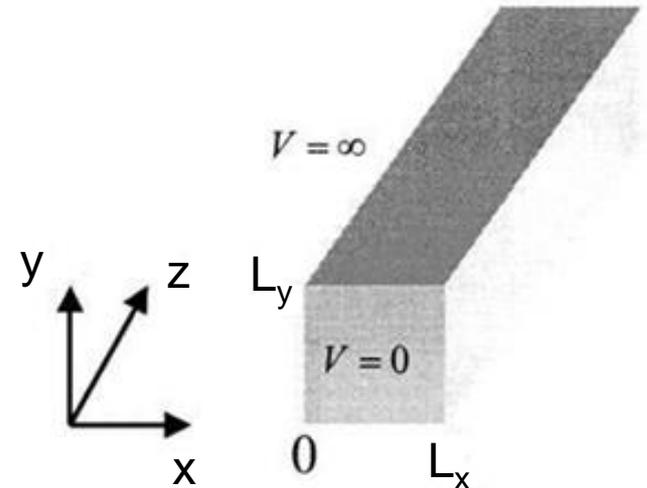
6.4 QUANTUM WIRE

6.4.1 Bande di energia

All'interno del *quantum wire*, il potenziale è nullo, mentre all'esterno è infinito.

Quindi, la funzione d'onda al di fuori del *quantum wire* può essere assunta pari a zero.

La funzione d'onda totale può essere considerata come il prodotto di tre componenti:



$$\Psi(x, y, z) = \Psi_z(z)\Psi(x, y)$$

Solo la funzione d'onda lungo la direzione z può essere espressa come onda piana:

$$\Psi_z(z) = Ae^{ik_z z}$$

dove A è la costante di normalizzazione.

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.1 Bande di energia

L'equazione di Schrodinger all'interno del *quantum wire* per il moto lungo le due direzioni in cui il moto è confinato sarà:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial y^2} \right] = E_{x,y} \Psi(x, y)$$

La separazione delle coordinate nell'equazione di Schrodinger consente di separare i contributi lungo le due direzioni:

$$\Psi(x, y) = \Psi(x)\Psi(y)$$

e quindi l'equazione di Schrodinger diventa:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Psi(y) \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m^*} \Psi(x) \frac{\partial^2 \Psi(y)}{\partial y^2} = (E_x + E_y) \Psi(x)\Psi(y)$$

dove le due componenti dell'energia sono state anche loro separate:

$$E_{x,y} = E_x + E_y$$

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.1 Bande di energia

L'equazione può quindi essere separata in due equazioni:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = E_x \Psi(x)$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \Psi(y)}{\partial y^2} = E_y \Psi(y)$$

Queste sono le stesse equazioni di una buca di potenziale infinita.

Le soluzioni sono:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \text{sen} \left(\frac{\pi n x}{L_x} \right)$$
$$\Psi(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \text{sen} \left(\frac{\pi m y}{L_y} \right)$$

e le rispettive energie sono:

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.1 Bande di energia

$$(E_x)_n = \frac{\hbar^2 (k_x^2)_n}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L_x^2}$$

$$(E_y)_m = \frac{\hbar^2 (k_y^2)_m}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \pi^2 m^2}{2m^* L_y^2}$$

L'energia sarà quindi la somma di tre componenti:

$$E(k_z, n, m) = E_z(k_z) + (E_x)_n + (E_y)_m = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 (k_x^2)_n}{2m^*} + \frac{\hbar^2 (k_y^2)_m}{2m^*}$$

dove n e m sono interi usati per indicizzare i livelli quantizzati, $(E_x)_n$ e $(E_y)_m$, e i numeri d'onda quantizzati, $(k_x)_n$ e $(k_y)_m$, risultanti dal confinamento del moto dell'elettrone nelle direzioni x e y .

I valori di $(E_x)_n$ e $(E_y)_m$ possono essere determinati più correttamente risolvendo il problema della buca di potenziale finita.

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.2 Densità degli stati

La densità degli stati degli elettroni in banda di conduzione sarà data da:

$$g_{1D}(E) = 2 \sum_{n,m,k_z} \delta \left[E_z(k_z) + (E_x)_n + (E_y)_m - E \right]$$

$$E(k_z, n, m) = E_z(k_z) + (E_x)_n + (E_y)_m$$

Utilizzando la natura continua di k_z , possiamo scrivere (introducendo una generica funzione $Y(k_z)$):

$$\sum_{k_z} Y(k_z) = \frac{L}{2\pi} \int_0^{+\infty} Y(k_z) dk_z$$

$$E_z(k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$$

che consente di riscrivere la $g_{1D}(E)$ come:

$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi} \sum_{n,m} \int_0^{+\infty} \delta \left[E_z(k_z) + (E_x)_n + (E_y)_m - E \right] dk_z$$

dove L è la lunghezza del *quantum wire*.

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.2 Densità degli stati

Procedendo analogamente come fatto per le eterostrutture 2D:

$$d[E_z(k_z)] = \frac{\hbar^2}{m^*} k_z dk_z = \frac{\hbar^2}{m^*} \sqrt{\frac{2m^* E_z(k_z)}{\hbar^2}} dk_z$$

$E_z(k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$

Sostituendo, si ha:

$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi} \sum_{n,m} \int_0^{+\infty} \delta[E_z(k_z) + (E_x)_n + (E_y)_m - E] dk_z$$

$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2}} \sum_{n,m} \int_0^{+\infty} \delta[E_z(k_z) + (E_x)_n + (E_y)_m - E] \frac{1}{\sqrt{E_z(k_z)}} dE_z$$

ovvero:

$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2}} \sum_{n,m} \int_0^{+\infty} \delta[x + (E_x)_n + (E_y)_m - E] \frac{1}{\sqrt{x}} dx$$

Con la stessa trattazione fatta per l'eterostruttura per risolvere l'integrale della funzione di Dirac:

$\theta(x) := \int_{-\infty}^x \delta(s) ds$

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.2 Densità degli stati

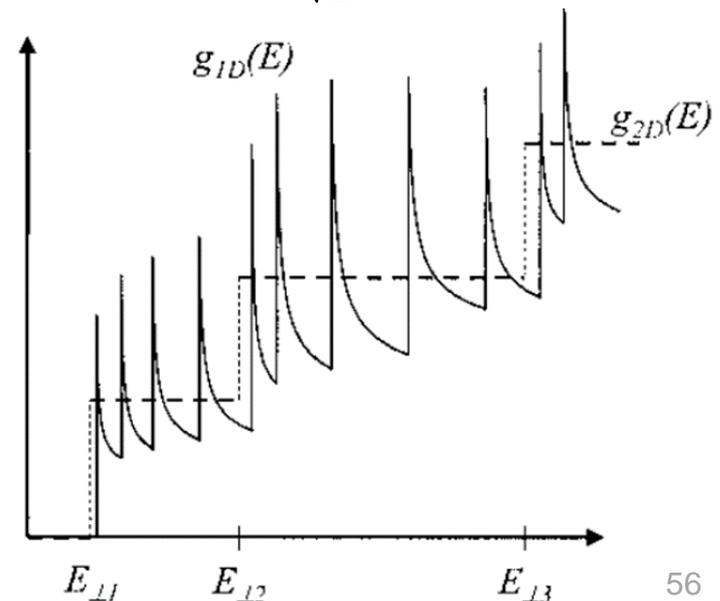
$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2}} \sum_{n,m} \int_0^{+\infty} \delta [x + (E_x)_n + (E_y)_m - E] \frac{1}{\sqrt{x}} dx$$

$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2}} \sum_{n,m} \frac{\Theta \left[E - \left[(E_x)_n + (E_y)_m \right] \right]}{\sqrt{E - \left[(E_x)_n + (E_y)_m \right]}}$$

In un *quantum wire*, la densità degli stati dipende dall'energia come $\frac{1}{\sqrt{E}}$ in ogni subbanda definita da due livelli energetici $(E_x)_n + (E_y)_m$:

L'equazione evidenzia le divergenze infinite nei punti dove l'energia E coincide con i fondi della subbande 1D a $(E_x)_n + (E_y)_m$.

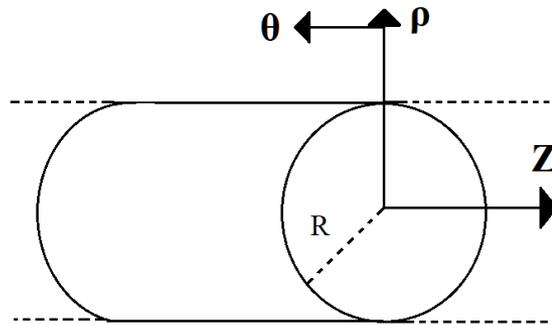
Queste discontinuità si presentano solo nel modello teorico. Nella realtà, i punti di massimo sono finiti a causa delle collisioni elettrone-elettrone.



6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Consideriamo un nanowire infinitamente lungo, a simmetria cilindrica, di raggio R .



Partiamo dall'equazione di Schrodinger in approssimazione di massa effettiva:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

dove $V(\vec{r})$ è il potenziale, $\Psi(\vec{r})$ è autostato dell'elettrone e E autovalore dell'energia misurato a partire dal fondo della banda di conduzione.

Data la geometria del problema, conviene riscrivere l'equazione di Schrodinger in coordinate cilindriche.

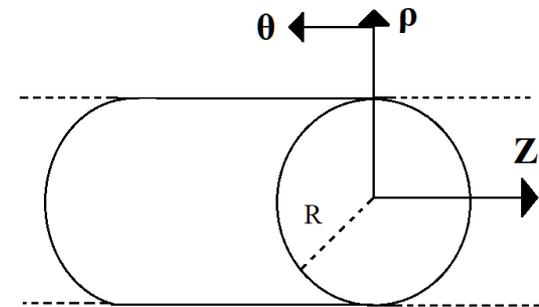
6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Introduciamo le coordinate cilindriche ρ , θ e z così come definiti in Figura.

Le relazioni che legano le coordinate cilindriche con quelle cartesiane sono:

$$\begin{cases} x = \rho \cos \theta \\ y = \rho \sin \theta \\ z = z \end{cases} \quad \text{con:} \quad \begin{cases} \rho \in [0, R] \\ \theta \in [0, 2\pi] \end{cases}$$



Per riscrivere l'equazione di Schrodinger in coordinate cilindriche è sufficiente esprimere l'operatore ∇^2 in coordinate cilindriche:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Così come fatto per un nanowire a sezione rettangolare, assumiamo che il potenziale sia nullo all'interno del nanowire e ∞ al di fuori.

In questo modo possiamo assumere come condizione al contorno che $\Psi(\vec{r})$ si annulli sulla superficie del nanowire.

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

La separazione delle coordinate nell'equazione di Schrodinger consente di separare i contributi dovuti alle singole coordinate cilindriche, ovvero:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

$$\Psi(\vec{r}) = u(\rho)\Theta(\theta)Z(z)$$

Essendo il nanowire infinitamente lungo, possiamo supporre soluzioni tipo onda piana lungo la direzione z , e quindi:

$$Z(z) = e^{ik_z z}$$

dove k_z è il numero d'onda dell'onda piana lungo la direzione z ed è una variabile continua.

Quindi l'equazione di Schrodinger in coordinate cilindriche assumerà la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial z^2} \right] = E\Psi(\vec{r})$$

$$\text{con } \Psi(\vec{r}) = u(\rho)\Theta(\theta)Z(z)$$

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Calcoliamo singolarmente le derivate dell'equazione di Schrodinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial z^2} \right] = E \Psi(\vec{r}) \quad \Psi(\vec{r}) = u(\rho)\Theta(\theta)Z(z)$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial \rho} \right) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} [\rho u'(\rho)\Theta(\theta)Z(z)] = \frac{1}{\rho} u'(\rho)\Theta(\theta)Z(z) + u''(\rho)\Theta(\theta)Z(z)$$

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial \theta^2} = \frac{1}{\rho^2} u(\rho)\Theta''(\theta)Z(z)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial z^2} = -u(\rho)\Theta(\theta)Z(z)k_z^2 \quad Z(z) = e^{ik_z z}$$

e quindi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{\rho} u'(\rho)\Theta(\theta)Z(z) + u''(\rho)\Theta(\theta)Z(z) + \frac{1}{\rho^2} u(\rho)\Theta''(\theta)Z(z) - u(\rho)\Theta(\theta)Z(z)k_z^2 \right] = E u(\rho)\Theta(\theta)Z(z)$$

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{\rho} u'(\rho) \Theta(\theta) Z(z) + u''(\rho) \Theta(\theta) Z(z) + \frac{1}{\rho^2} u(\rho) \Theta''(\theta) Z(z) - u(\rho) \Theta(\theta) Z(z) k_z^2 \right] = E u(\rho) \Theta(\theta) Z(z)$$

Dividiamo ambo i membri per $u(\rho) \Theta(\theta) Z(z)$ per ottenere: $\frac{1}{\rho} \frac{u'(\rho)}{u(\rho)} + \frac{u''(\rho)}{u(\rho)} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\Theta''(\theta)}{\Theta(\theta)} - k_z^2 = -\frac{2m^* E}{\hbar^2}$

Moltiplichiamo per ρ^2 ambo i membri:

$$\rho^2 \frac{u''(\rho)}{u(\rho)} + \rho \frac{u'(\rho)}{u(\rho)} + \frac{\Theta''(\theta)}{\Theta(\theta)} = \left(k_z^2 - \frac{2m^* E}{\hbar^2} \right) \rho^2$$

Utilizzando il metodo di separazione delle variabili possiamo dire che ciascun membro deve essere pari ad una costante C che non dipende né da θ e né da ρ :

$$\rho^2 \frac{u''(\rho)}{u(\rho)} + \rho \frac{u'(\rho)}{u(\rho)} - \left(k_z^2 - \frac{2m^* E}{\hbar^2} \right) \rho^2 = -\frac{\Theta''(\theta)}{\Theta(\theta)} = C$$

Risolviamo subito l'equazione differenziale angolare per $\Theta(\theta)$

$$\Theta''(\theta) + C\Theta(\theta) = 0$$

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

la cui soluzione generale è:

$$\Theta(\theta) = Ae^{i\sqrt{C}\theta} + Be^{-i\sqrt{C}\theta}$$

$$\Theta''(\theta) + C\Theta(\theta) = 0$$

Per soddisfare la periodicità di θ di 2π dobbiamo imporre che:

$$\Theta(0) = \Theta(2\pi)$$

che è soddisfatta solo se \sqrt{C} è un intero.

Introduciamo un intero l tale per cui $l^2 = C$ e la soluzione angolare diventa:

$$\Theta(\theta) = Ae^{il\theta} + Be^{-il\theta} \quad \text{con } l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

con l che può essere interpretato come un momento angolare.

Risolviamo adesso l'equazione differenziale angolare per $u(\rho)$

$$\rho^2 \frac{u''(\rho)}{u(\rho)} + \rho \frac{u'(\rho)}{u(\rho)} - \left(k_z^2 - \frac{2m^*E}{\hbar^2} \right) \rho^2 = C = l^2$$

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Introduciamo:

$$\varepsilon = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$$

$$\rho^2 \frac{u''(\rho)}{u(\rho)} + \rho \frac{u'(\rho)}{u(\rho)} - \left(k_z^2 - \frac{2m^* E}{\hbar^2} \right) \rho^2 = l^2$$

e l'equazione diventa (dividendo ambo i membri per ρ^2):

$$u''(\rho) + \frac{u'(\rho)}{\rho} + \left(\frac{2m^* \varepsilon}{\hbar^2} - \frac{l^2}{\rho^2} \right) u(\rho) = 0$$

Questa è l'equazione differenziale di Bessel nella variabile $x = \sqrt{\frac{2m^* \varepsilon}{\hbar^2}} \rho$ e $\alpha = l$.

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + \left(1 \pm \frac{\alpha^2}{x^2} \right) y = 0$$

Le soluzioni sono le armoniche cilindriche di Bessel:

$$u(\rho) = a J_l \left(\sqrt{\frac{2m^* \varepsilon}{\hbar^2}} \rho \right)$$

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Quindi la funzione d'onda dell'elettrone in un nanowire avrà la forma:

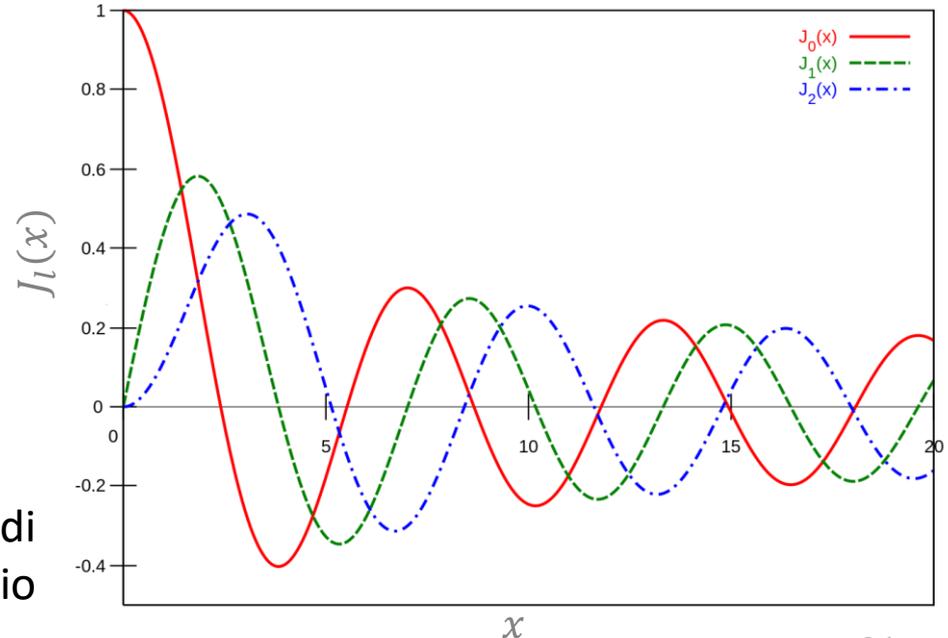
$$\Psi(\vec{r}) = a J_l \left(\sqrt{\frac{2m^* \mathcal{E}}{\hbar^2}} \rho \right) (A e^{il\theta} + B e^{-il\theta}) e^{ik_z z}$$

Non abbiamo ancora usato la condizione al contorno per cui la funzione d'onda si deve annullare sulla superficie del nanowire, ovvero $u(R) = 0$.

Questo equivale ora ad imporre che la funzione di Bessel sia nulla in corrispondenza di $\rho = R$.

Notiamo che per ogni valore di l , la funzione di Bessel avrà un'infinità discreta di zeri che indicizziamo con n .

Quindi gli zeri della funzione di Bessel sono valori a doppio indice che indichiamo con $\alpha_{n,l}$



6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Quindi imporre che $u(R) = 0$ equivale ad imporre che $J_l\left(\sqrt{\frac{2m^*\varepsilon}{\hbar^2}}R\right) = 0$, ovvero:

$$\sqrt{\frac{2m^*\varepsilon}{\hbar^2}}R = \alpha_{n,l}$$

Sostituendo l'espressione $\varepsilon = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$ otteniamo un'espressione per i livelli di energia:

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha_{n,l}^2}{2m^* R^2} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$$

Quest'equazione determina il calcolo delle subbande, ovvero stati parabolici nello spazio k_z , separate verso l'alto di $\frac{\hbar^2 \alpha_{n,l}^2}{2m^* R^2}$

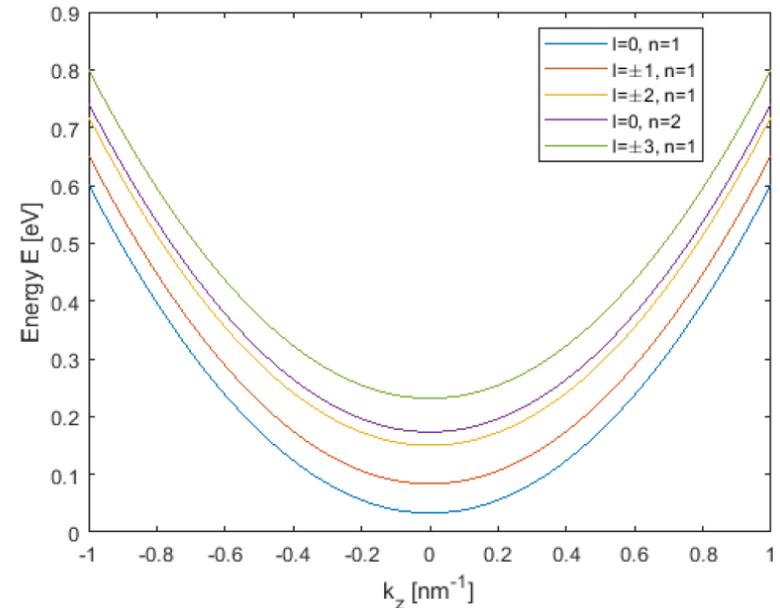


Figure 2: Energies E of the five lowest subbands as a function of k_z for a GaAs nanowire with radius $R = 10$ nm.

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

La densità di probabilità è definita come il modulo quadro della funzione d'onda dell'equazione:

$$\Psi(\vec{r}) = a J_l \left(\sqrt{\frac{2m^* \mathcal{E}}{\hbar^2}} \rho \right) (A e^{il\theta} + B e^{-il\theta}) e^{ik_z z}$$

Quindi sarà data dal solo contributo della funzione di Bessel:

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = a^2 J_l \left(\sqrt{\frac{2m^* \mathcal{E}}{\hbar^2}} \rho \right)^2$$

Normalizzando radialmente lungo una linea del centro del filo fino a $\rho = R$ si determina la costante a :

$$a^2 = \frac{1}{\int_0^R J_l \left(\sqrt{\frac{2m^* \mathcal{E}}{\hbar^2}} \rho \right)^2 d\rho}$$

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Così come l'energia delle subbande dipende dai due numeri quantici n e l , anche la densità di probabilità vi dipenderà.

Analizziamo le situazioni fissando prima un numero quantico e poi l'altro.

Fissiamo $n = 1$ (il valore più basso). Le densità di probabilità per i quattro valori più bassi di l sono mostrati in Figura per un nanowire di GaAs con $R = 10$ nm.

Si vede chiaramente che per $l = 0$ l'elettrone risulta localizzato prevalentemente al centro del nanowire, con probabilità nulla di trovarsi in superficie.

All'aumentare di l il picco di probabilità si sposta verso la superficie del nanowire, dove ha probabilità più alta di essere localizzato.

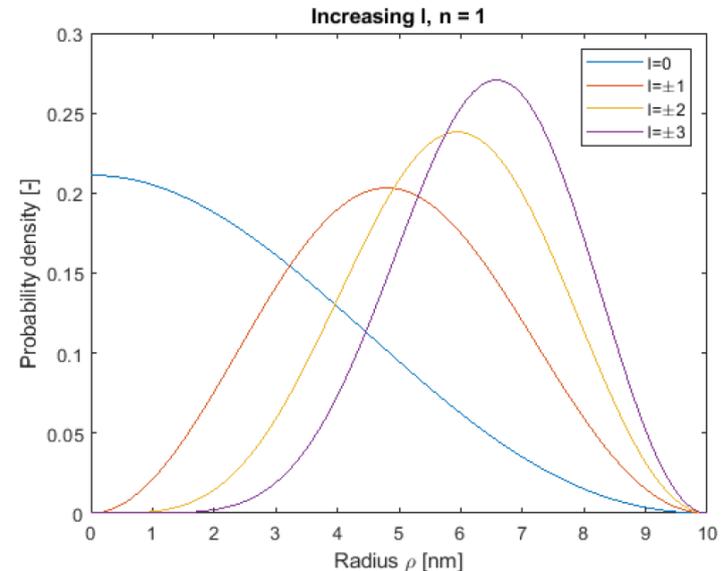


Figure 3: Probability densities as a function of radius ρ for a 10 nm GaAs nanowire. n set to 1 and l increased in increments of 1.

6.4 QUANTUM WIRE

6.4.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Fissiamo il momento angolare a $l = 0$ (il valore più basso). Le densità di probabilità per i quattro valori più bassi di n sono mostrati in Figura per un nanowire di GaAs con $R = 10$ nm.

All'aumentare di n si introduce un nuovo nodo radialmente, cosicché il numero di nodi radiali può essere espresso rapidamente come $(n - 1)$.

Più nodi corrisponde a lunghezze d'onda più corte, e quindi ad energie più alte.

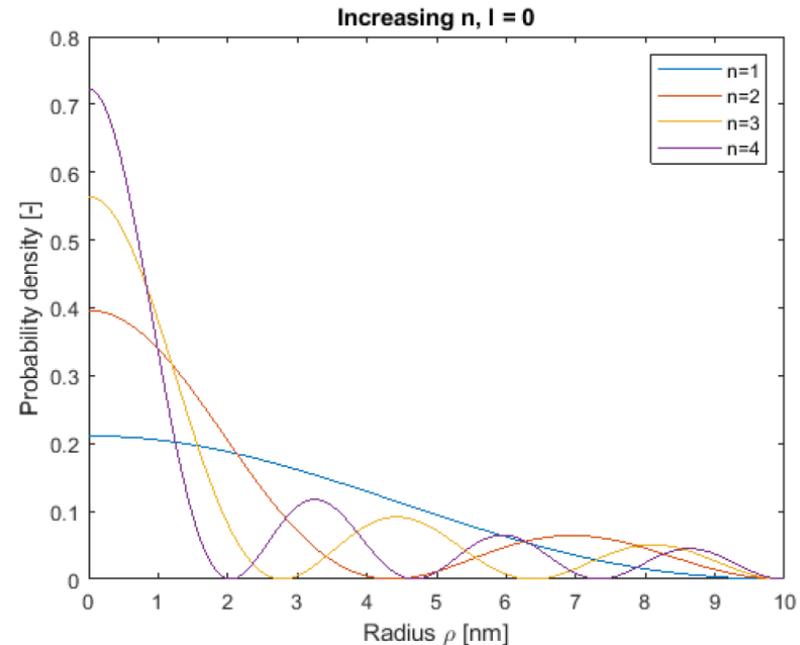


Figure 4: Probability densities as a function of radius ρ for a 10 nm GaAs nanowire. l set to 0 and n increased in increments of 1.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.1 Densità degli stati

Un quantum dot ideale è una struttura in grado di confinare gli elettroni nelle tre dimensioni. Quindi, non c'è possibilità di avere un moto quasi-libero per gli elettroni in nessuna direzione. Lo spettro di energia è interamente discreto, come quello di un atomo.

In un quantum dot a dimensione di parallelepipedo rettangolo, la funzione d'onda di un elettrone non ha nessuna componente di onda piana e l'energia è può essere espressa come la somma di tre componenti discreti:

$$E(n, m, l) = (E_x)_n + (E_y)_m + (E_z)_l = \frac{\hbar^2(k_x^2)_n}{2m^*} + \frac{\hbar^2(k_y^2)_m}{2m^*} + \frac{\hbar^2(k_z^2)_l}{2m^*}$$

dove n , m e l sono interi usati per indicizzare i livelli quantizzati, $(E_x)_n$, $(E_y)_m$ e $(E_z)_l$ e i numeri d'onda quantizzati, $(k_x)_n$ e $(k_y)_m$ e $(k_z)_l$ risultanti dal confinamento del moto dell'elettrone nelle tre direzioni x , y e z .

I valori di $(E_x)_n$, $(E_y)_m$ e $(E_z)_l$ possono essere determinati risolvendo il problema della buca di potenziale finita.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.1 Densità degli stati

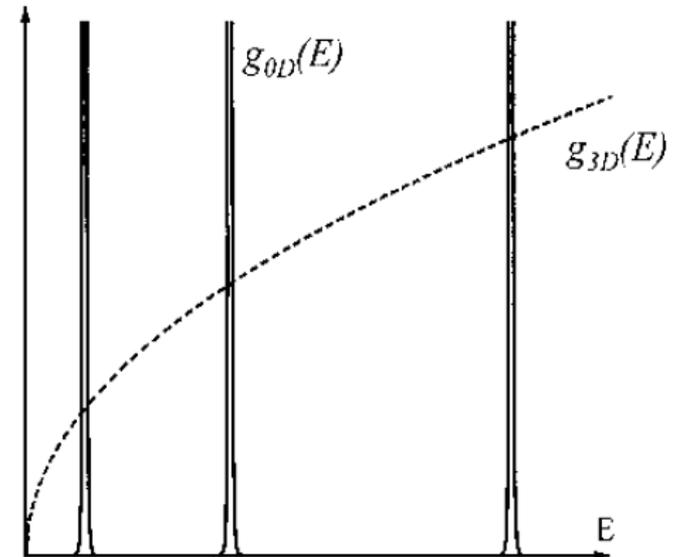
La densità degli stati degli elettroni in banda di conduzione è data da:

$$g_{1D}(E) = 2 \sum_{n,m,l} \delta \left[(E_x)_n + (E_y)_m + (E_z)_l - E \right]$$

La densità degli stati consiste di una somma di funzioni di Dirac, in corrispondenza dei livelli energetici discreti $E(n, m, l)$.

Poiché i quantum dot hanno uno spettro di energia discreto, simile ad un atomo, possono essere visualizzati e descritti come "atomi artificiali".

Questa discretizzazione rende la dinamica dei portatori molto diversa da quella nelle strutture di dimensione superiore in cui la densità degli stati è continua su una gamma di valori di energia.



Ad esempio, poiché non sono ammessi tutti gli stati energetici, i cambiamenti nelle configurazioni degli elettroni sono più limitati.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

Il problema di una particella in un potenziale finito centrosimmetrico ha come punto di partenza l'equazione di Schrodinger:

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

Supponiamo che il potenziale sia nullo all'interno del quantum dot e infinito all'esterno (come fatto per il nanowire). Quindi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Data la simmetria sferica del problema, conviene introdurre le coordinate sferiche.

La relazione tra le coordinate cartesiane e sferiche è:

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$

6.5 QUANTUM DOT

6.5.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

L'operatore Laplaciano lo possiamo esprimere in coordinate sferiche come:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Definiamo l'operatore Legendriano come:

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

cosicché possiamo scrivere l'operatore Laplaciano come:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

In questa maniera l'operatore Legendriano contribuisce alla parte angolare dell'Hamiltoniana, mentre l'altro operatore alla parte radiale.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

Sostituendo nell'equazione di Schrodinger e supponendo di separare la funzione d'onda in una parte radiale $R(r)$ ed in una angolare $Y(\theta, \varphi)$, ovvero:

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$
$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

si ha che:

$$\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial[R(r)Y(\theta, \varphi)]}{\partial r} + \Lambda^2[R(r)Y(\theta, \varphi)] = -\frac{2mr^2E}{\hbar^2}R(r)Y(\theta, \varphi)$$

Dividendo ambo i membri per $R(r)Y(\theta, \varphi)$, si ottiene:

$$\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r} + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)}\Lambda^2Y(\theta, \varphi) = -\frac{2mr^2E}{\hbar^2}$$

Quindi, fissato r , possiamo determinare le funzioni angolari risolvendo la parte angolare dell'equazione di Schrodinger.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

$$\Lambda^2 Y(\theta, \varphi) = \mathcal{E} Y(\theta, \varphi)$$

dove \mathcal{E} sono gli autovalori di energia della parte angolare.

Questa è l'equazione che si risolve tipicamente per l'operatore momento angolare in coordinate polari per un singolo atomo e le autofunzioni sono nella forma:

$$\mathcal{E} Y(\theta, \varphi) = A e^{im_l \varphi} P_l(\cos\theta)$$

dove $P_l(\cos\theta)$ sono polinomi di Legendre in seno e coseno e l e m_l sono numeri interi.

Fissato l , m_l può assumere i valori: $-, -l + 1 \dots l, l + 1$. I rispettivi autovalori sono:

$$\mathcal{E} = l(l + 1)$$

Inserendola nell'equazione di Schrodinger, si ottiene un'equazione nella sola parte radiale:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \Lambda^2 Y(\theta, \varphi) = -\frac{2mr^2 E}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} - l(l + 1) = -\frac{2mEr^2}{\hbar^2}$$

6.5 QUANTUM DOT

6.5.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} - l(l-1) = -\frac{2mEr^2}{\hbar^2}$$

Introduciamo

$$u(r) = rR(r)$$

e sostituiamo nell'equazione:

$$\frac{r}{u(r)} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{u(r)}{r} \right] - l(l-1) = -\frac{2mEr^2}{\hbar^2}$$

Eseguiamo i calcoli per il primo addendo

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{u(r)}{r} \right] = \frac{u'(r)r - u(r)}{r^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{u(r)}{r} \right] &= \frac{\partial}{\partial r} [u'(r)r - u(r)] = u''(r)r + u'(r) - u'(r) \\ &= u''(r)r \end{aligned}$$

6.5 QUANTUM DOT

6.5.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

Sostituendo avremo:

$$\frac{r^2}{u(r)} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} - l(l+1) = -\frac{2mEr^2}{\hbar^2}$$

$$\frac{r}{u(r)} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{u(r)}{r} \right] - l(l-1) = -\frac{2mEr^2}{\hbar^2}$$
$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{u(r)}{r} \right] = u''(r)r$$

ovvero:

$$\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2mE}{\hbar^2} \right] u(r)$$

Introduciamo $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, così la riscriviamo come:

$$\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] u(r)$$

Molto lontano dall'origine, dove il termine k^2 domina e $\frac{l(l+1)}{r^2} \sim 0$, si ritrovano le soluzioni sinusoidali $\sin(kr)$ e $\cos(kr)$.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

In prossimità dell'origine le soluzioni sono armoniche sferiche di Bessel/Neumann:

$$u_l(r) = \alpha r j_l(kr)$$

$$\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] u(r)$$

dove, introducendo una generica variabile x nell'argomento della funzione:

$$j_l(x) = (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\text{sen} x}{x}$$

Abbiamo quindi un'autofunzione per ogni l .

Il livello più basso corrisponde a $l = 0$ e quindi l'autofunzione sarà:

$$u_0(r) = \alpha r j_0(kr) = \alpha r \frac{\text{sen}(kr)}{kr}$$

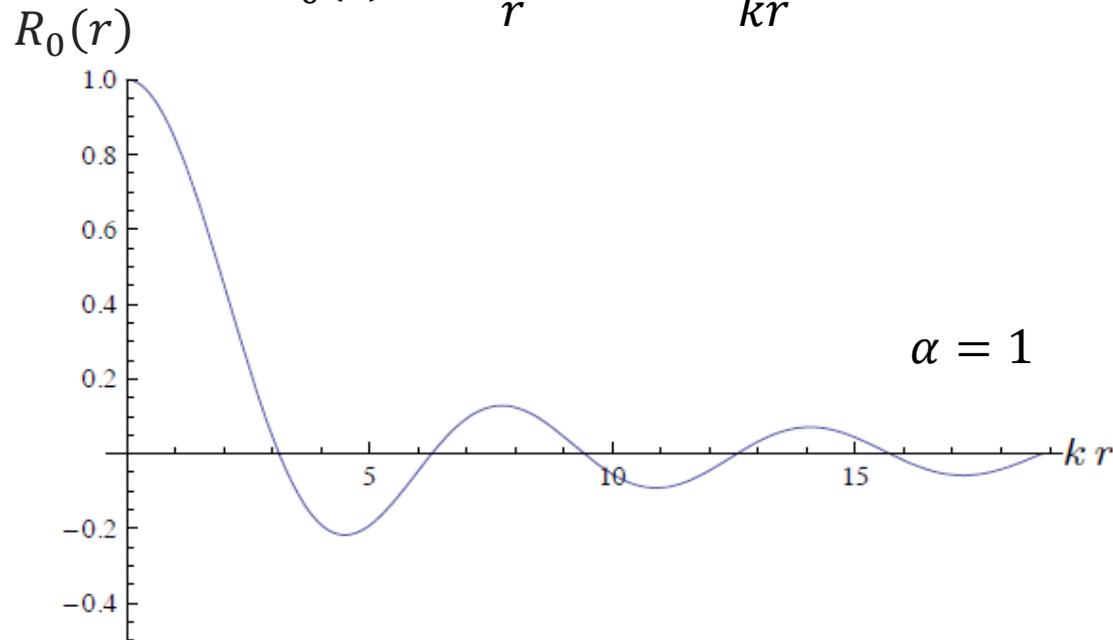
da cui:

$$R_0(r) = \frac{u_0(r)}{r} = \alpha \frac{\text{sen}(kr)}{kr}$$

6.5 QUANTUM DOT

6.5.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

$$R_0(r) = \frac{u_0(r)}{r} = \alpha \frac{\text{sen}(kr)}{kr}$$



Dato che queste funzioni hanno un'infinità numerabile di zeri (come le rispettive armoniche cilindriche dei quantum wire), l'ulteriore indice n individua i vari livelli energetici in base alla condizione di annullamento della funzione d'onda sulla superficie del Quantum Dot.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

Il problema del calcolo dei livelli energetici è stato risolto in maniera esatta supponendo che il potenziale sferico sia nullo all'interno del quantum dot e infinito all'esterno.

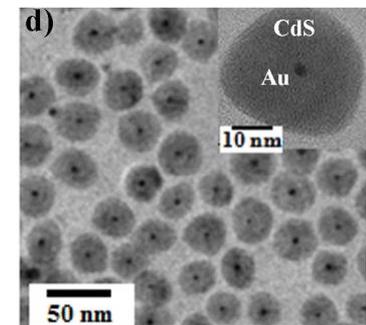
Il caso più realistico ci impone di considerare un potenziale finito all'interno del quantum dot e uno più grande all'esterno di esso. In altre parole, un quantum dot può essere assimilato ad una buca quantica sferica.

I calcoli ricalcano gli stessi passaggi di prima, con la complicazione di introdurre un potenziale a buca quantica nell'equazione di Schrodinger.

Otterremo quindi sempre una discretizzazione dei livelli energetici, con la differenza che la loro posizione (e quindi la spaziatura) dipenderà da fattori geometrici, quali la profondità della buca e la sua larghezza.

Consideriamo una distribuzione spaziale di quantum dots su un substrato.

Prendiamo in considerazione quantum dot di semiconduttori, *semiconductor quantum dots*.



6.5 QUANTUM DOT

6.5.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

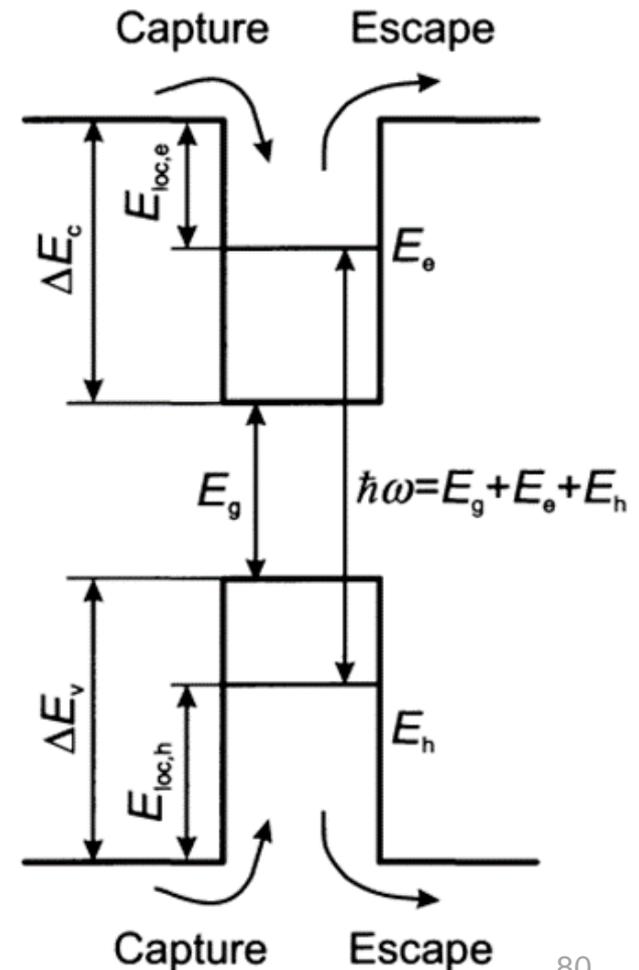
Definiamo energia di localizzazione E_{Loc} la differenza di energia tra il livello confinato e il livello superiore della barriera di potenziale.

I portatori possono superare la buca e abbandonare il quantum dot.

Questo processo diviene ancora più importante all'aumentare della temperatura e al diminuire dell'energia di localizzazione.

Oppure può accadere che l'elettrone si ricombini con uno stato buca disponibile.

In condizioni stazionarie, la rate media di ricombinazione elettrone-lacuna in un quantum dot deve eguagliare la rate netta di cattura, definita come la differenza tra rate di cattura e rate di fuga dalla buca.



6.5 QUANTUM DOT

6.5.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

Definiamo:

f_n e f_p le probabilità di occupazione per gli elettroni e le buche degli stati legati in buca
 n e p sono le densità di portatori nella barriera, ovvero nel substrato

n_1 e p_1 sono le rate di fuga per gli elettroni e le buche dal quantum dot alla barriera per effetti termici

v_n e v_p sono le rate di cattura per gli elettroni e le buche nel quantum dot dalla barriera.

Indicando con $\langle \dots \rangle$ la media su tutti i quantum dot, la rate netta di cattura diventa:

$$v_n n (1 - \langle f_n \rangle) - n_1 \langle f_n \rangle = v_p p (1 - \langle f_p \rangle) - p_1 \langle f_p \rangle$$

Esprimendo la rate media di ricombinazione elettrone-lacuna come rapporto tra il prodotto tra la probabilità di occupazione per gli elettroni e quella delle buche e un tempo medio di ricombinazione τ_D , possiamo scrivere che in condizioni stazionarie:

$$\frac{\langle f_n f_p \rangle}{\tau_D} = v_n n (1 - \langle f_n \rangle) - n_1 \langle f_n \rangle = v_p p (1 - \langle f_p \rangle) - p_1 \langle f_p \rangle$$

6.5 QUANTUM DOT

6.5.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

Possiamo individuare due situazioni opposte e distinte:

- ❑ Se la ricombinazione dei portatori in buca è molto più veloce della rate di fuga, allora la popolazione non dipende dall'energia degli elettroni o delle buche e quindi quantum dot di diverse dimensioni hanno tutti la stessa popolazione. In questo caso i quantum dot sono non interagenti (o non accoppiati) tra loro e non c'è scambio di portatori;
- ❑ nel caso opposto, quando il portatore riesce ad abbandonare il quantum dot (con una probabilità che dipende dall'energia di localizzazione) diverse volte prima di ricombinarsi, si instaura un equilibrio termico tra la barriera e il quantum dot.

Nei casi reali, la situazione è intermedia a questi due casi estremi.

Infatti, all'equilibrio termico, il tempo di rilascio termico τ_e da una trappola, se si suppone che non ci siano altri meccanismi di perdita, è dato da empiricamente da:

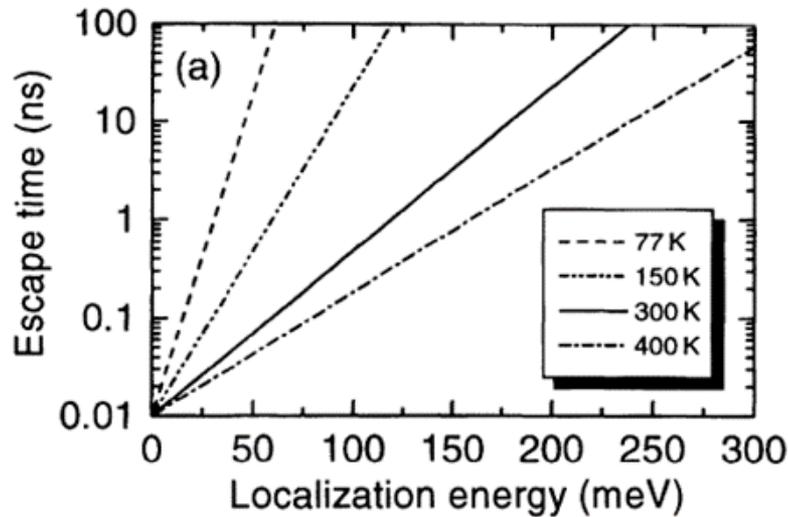
$$\tau_e, \tau_p \approx \tau_o e^{\frac{E_{loc}}{KT}}$$

con $\tau_o \approx 10 \text{ ps}$.

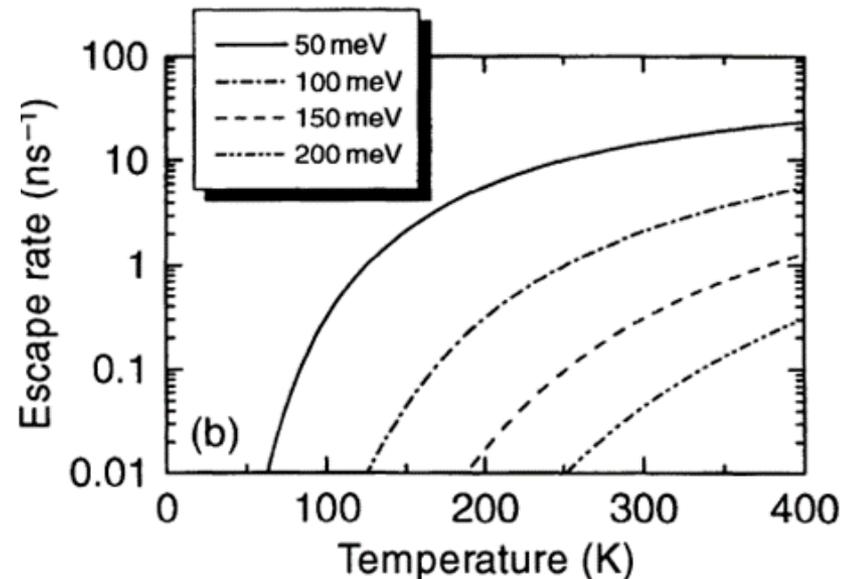
6.5 QUANTUM DOT

6.5.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

A temperature ambiente, per energie di localizzazione tipiche di ~ 100 meV, si ha $\tau_e \approx 1$ ns, che è il tipico tempo di ricombinazione radiativa. Quindi, τ_e e τ_D sono sempre confrontabili ad alte temperature.



$$\tau_e, \tau_p \approx \tau_0 e^{\frac{E_{loc}}{KT}}$$



6.5 QUANTUM DOT

6.5.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

Analizziamo comunque i due casi estremi:

Se il tempo di fuga caratteristico è piccolo rispetto a quello di ricombinazione radiativa, ovvero $\tau_e, \tau_p \ll \tau_D$, i portatori possono ridistribuirsi tra i diversi quantum dot e una distribuzione termica è possibile.

In questo caso la popolazione è governata dalle funzioni di distribuzione di Fermi-Dirac con i quasi-livelli di Fermi E_{F_c} e E_{F_v} date da:

$$f_n(E_e, E_{F_c}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_e - E_{F_c}}{KT}}}$$
$$f_p(E_e, E_{F_v}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_h - E_{F_v}}{KT}}}$$

In queste condizioni, la rate di ricombinazione può essere posta uguale a zero e quindi:

$$\frac{\langle f_n f_p \rangle}{\tau_D} = v_n n (1 - \langle f_n \rangle) - n_1 \langle f_n \rangle = v_p p (1 - \langle f_p \rangle) - p_1 \langle f_p \rangle$$

$$v_n n (1 - \langle f_n \rangle) - n_1 \langle f_n \rangle = v_p p (1 - \langle f_p \rangle) - p_1 \langle f_p \rangle = 0$$

6.5 QUANTUM DOT

6.5.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

Da cui ricavare le densità dei portatori liberi:

$$\frac{n}{n_1} = \frac{\langle f_n \rangle}{v_n(1 - \langle f_n \rangle)}$$
$$\frac{p}{p_1} = \frac{\langle f_p \rangle}{v_p(1 - \langle f_p \rangle)}$$

$$v_n n(1 - \langle f_n \rangle) - n_1 \langle f_n \rangle = 0$$

$$v_p p(1 - \langle f_p \rangle) - p_1 \langle f_p \rangle = 0$$

v_n rate di cattura

n_1 rate di fuga

La densità di elettroni nel substrato, se il quasi-livello di Fermi E_{F_c} è diversi KT al di sotto della barriera sarà:

$$n = N_c e^{\frac{E_{F_c} - \Delta E_c}{KT}}$$

con $N_c = 2 \left(\frac{mKT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$

Similarmente per le buche.

Sostituendo n e f_n , il rapporto tra la rate di fuga e quella di cattura può essere calcolato in funzione della temperatura.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

L'altro caso estremo è quello in cui la ricombinazione radiativa è molto più veloce della fuga termica dei portatori dal quantum dot, ovvero $\tau_e, \tau_p \gg \tau_D$.

In questo caso, partendo dall'equazione:

$$\frac{\langle f_n f_p \rangle}{\tau_D} = v_n n (1 - \langle f_n \rangle) - n_1 \langle f_n \rangle = v_p p (1 - \langle f_p \rangle) - p_1 \langle f_p \rangle$$

Possiamo trascurare n_1 e p_1 e quindi la densità di portatori nella barriera sarà:

$$n = \frac{\langle f_n f_p \rangle}{\tau_D} \frac{1}{v_n} \frac{1}{(1 - \langle f_n \rangle)}$$

n_1 rate di fuga elettroni
 p_1 rate di fuga buche

dove f_n e f_p rappresentano popolazioni non all'equilibrio.

I casi intermedi sono più difficili da analizzare. Va inoltre considerato che buche e elettroni potrebbero avere diverse energie di localizzazione. Un'ulteriore complicazione si aggiunge se si considerano stati eccitati che possono essere usati come livelli intermedi per la cattura o per la fuga dell'elettrone o della buca.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.4 Statistica dei portatori: Rate Equations e Random Population

Il metodo convenzionale basato sulle *rate-equation* considera la popolazione dell' i -th (non degenera) livello elettronico descritto in termini di probabilità di popolazione f_i mediata sull'insieme. Se si vuole considerare più livelli occorre cambiare approccio. Vediamo perchè.

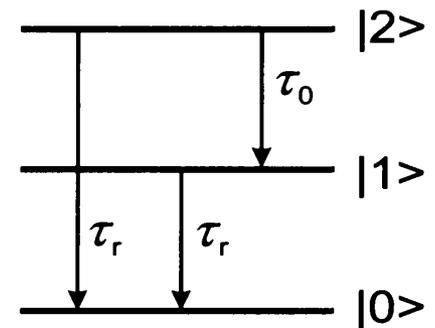
Per un insieme di N_D di quantum dot, γ_i^j denota se l' i -th livello elettronico del j -th ($j = 1, \dots, N_D$) è riempito ($\gamma_i^j = 1$) oppure è vuoto ($\gamma_i^j = 0$).

Quindi per l' i -th livello elettronico:

$$f_i = \frac{1}{N_D} \sum_{j=1}^{N_D} \gamma_i^j$$

Per un approccio a *rate-equation*, consideriamo due livelli energetici non degeneri per le coppie di elettrone-buca (formate da un elettrone e una buca in stati singola-particella con gli stessi numeri quantici).

Indichiamo con f_1 e f_2 le popolazioni dei due livelli ($0 \leq f_i \leq 1$).

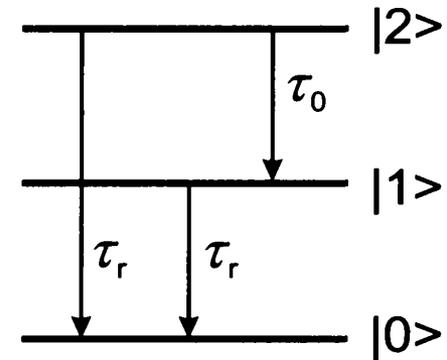


6.5 QUANTUM DOT

6.5.4 Statistica dei portatori: Rate Equations e Random Population

Supponiamo una rate di generazione (eccitazione) G che popola il livello superiore.

Assumiamo lo stesso tempo di vita media τ_r per i due livelli verso il ground state, mentre indichiamo con τ_0 il tempo di rilassamento intrinseco del livello 2 sul livello 1, come mostrato in Figura.



Le due rate equation per il livello $|1\rangle$ e livello $|2\rangle$ sono:

$$\frac{df_2}{dt} = -\frac{f_2}{\tau_r} - \frac{f_2(1-f_1)}{\tau_0} + G$$

$$\frac{df_1}{dt} = -\frac{f_1}{\tau_r} + \frac{f_2(1-f_1)}{\tau_0}$$

Un'espressione analitica della soluzione può essere ottenuta in caso stazionario.

Ponendo la somma delle derivate nulle $\frac{df_1}{dt} + \frac{df_2}{dt} = 0$, si ottiene:

$$-\frac{f_2}{\tau_R} - \frac{f_2(1-f_1)}{\tau_0} + G - \frac{f_1}{\tau_r} + \frac{f_2(1-f_1)}{\tau_0} = 0$$

6.5 QUANTUM DOT

6.5.4 Statistica dei portatori: Rate Equations e Random Population

$$-\frac{f_2}{\tau_r} - \frac{f_2(1-f_1)}{\tau_0} + G - \frac{f_1}{\tau_r} + \frac{f_2(1-f_1)}{\tau_0} = 0$$

ovvero:

$$-\frac{f_2}{\tau_r} + G = \frac{f_1}{\tau_r}$$

Se supponiamo che la rate di generazione sia bassa ($G < \frac{1}{\tau_r}$), possiamo supporre che $f_2 = 0$ e quindi $f_1 = G\tau_r$.

Quindi, $f_1 N_D$ quantum dot sono riempite con una coppia elettrone-lacuna; i restanti sono vuoti.

Se un coppia elettrone-lacuna è catturata dall'insieme di quantum dot, due cose possono accadere:

- se è catturato da un quantum dot vuoto, f_2 rimane zero.
- se è catturato da uno dei $f_1 N_D$ quantum dot già pieni con una coppia elettrone-lacuna, allora $f_2 > 0$, contraddicendo l'ipotesi che $f_2 = 0$.

Quindi il modello a *rate-equation* mostra la sua debolezza.

6.5 QUANTUM DOT

6.5.4 Statistica dei portatori: Rate Equations e Random Population

Un approccio alternativo al modello a *rate-equation* consiste nella formulazione delle *master-equation* per microstati di un insieme di quantum dot.

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 55, NUMBER 15

15 APRIL 1997-I

Theory of random population for quantum dots

M. Grundmann and D. Bimberg

Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstraße 36, D-10623 Berlin, Germany

(Received 29 October 1996)

Carrier capture and recombination in quantum dots are random processes. Conventional rate equation models do not take into account this property. Based on our theory of random population we predict recombination spectra, transients, and gain of quantum-dot ensembles. Even with infinitely fast interlevel energy relaxation excited levels become considerably populated. The impact of a slowdown of energy relaxation is modeled and criteria for a conclusive experimental observation of a finite interlevel-scattering time are given. [S0163-1829(97)06515-6]

L'insieme è descritto da un numero N_k di quantum dot che hanno la stessa popolazione individuale k , definito da un particolare set di γ^j .

La somma su tutte le possibili differenti popolazioni deve coincidere con il numero totale di quantum dot, ovvero:

$$\sum_k N_k = N_D$$

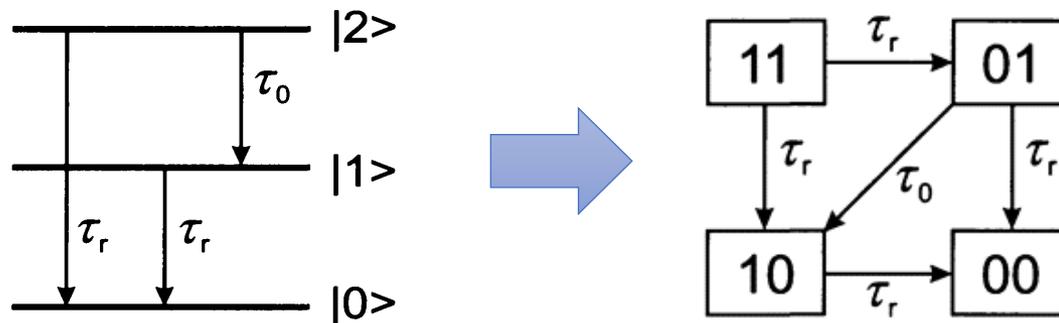
6.5 QUANTUM DOT

6.5.4 Statistica dei portatori: Rate Equations e Random Population

Quando si verifica un processo casuale di cattura o ricombinazione, uno specifico quantum dot passa da una configurazione k_1 ad una nuova configurazione k_2 , e quindi il cambio dello stato d'insieme è descritto come il passaggio da $N_{k_1} \rightarrow N_{k_1} - 1$ e quindi $N_{k_2} \rightarrow N_{k_2} + 1$.

È irrilevante quale particolare quantum dot ha cambiato stato, e quindi nella descrizione del modello si usa l'approssimazione di Random Population con le quali si scrivono le equazioni differenziale per studiare l'evoluzione temporale di N_k , valida solo per grandi numeri di N_D .

La corretta descrizione del sistema a due-livelli è ottenuta usando la costruzione dei microstati in Figura.

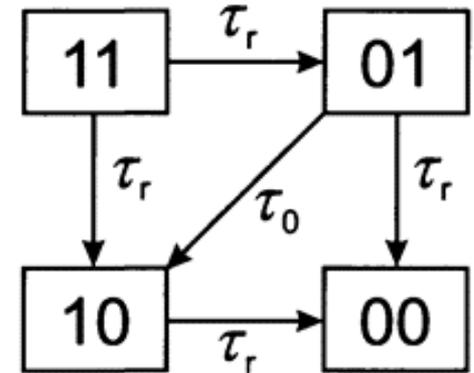


6.5 QUANTUM DOT

6.5.4 Statistica dei portatori: Rate Equations e Random Population

Essa è data da quantum dot rappresentati da stati a doppio indice, ciascuno dei quali riferiti ad uno dei due livelli energetici. Quindi lo stato:

- (0,0) individua quantum dot con entrambi gli stati vuoti
- (1,0) quantum dot con il livello energetico superiore pieno e quello inferiore vuoto
- (0,1) quantum dot con il livello energetico inferiore pieno e quello superiore vuoto
- (1,1) quantum dot con entrambi gli stati occupati



Indichiamo con w_{00} , w_{01} , w_{10} e w_{11} le probabilità di trovare un quantum dot nello stato (0,0), (0,1), (1,0) e (1,1), rispettivamente.

Ovviamente deve valere la regola che:

$$w_{00} + w_{10} + w_{01} + w_{11} = 1$$

6.5 QUANTUM DOT

6.5.4 Statistica dei portatori: Rate Equations e Random Population

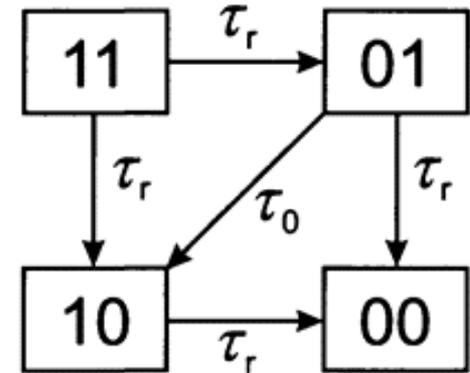
Le *master-equation* (senza eccitazione esterna) sono:

$$\frac{dw_{00}}{dt} = \frac{w_{10}}{\tau_r} + \frac{w_{01}}{\tau_r}$$

$$\frac{dw_{10}}{dt} = -\frac{w_{10}}{\tau_r} + \frac{w_{11}}{\tau_r} + \frac{w_{11}}{\tau_0}$$

$$\frac{dw_{01}}{dt} = -\frac{w_{01}}{\tau_r} + \frac{w_{11}}{\tau_r} - \frac{w_{01}}{\tau_0}$$

$$\frac{dw_{11}}{dt} = -2\frac{w_{11}}{\tau_R}$$



Nei limiti di basse temperature, la probabilità w_n di trovare un quantum dot con n portatori al livello M è governata dalla statistica Poisson:

$$w_n^M = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

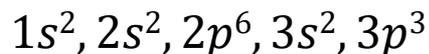
dove $\lambda = \langle n \rangle$ è il numero medio di portatori nell'insieme dei quantum dot, ed è determinato dal livello di eccitazione esterno.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.1 Struttura Cristallina

Il fosforo è un elemento del quinto gruppo della tavola periodica che ha come numero atomico 15 e come simbolo P. È un non metallo del gruppo dell'azoto.

La sua configurazione elettronica è:

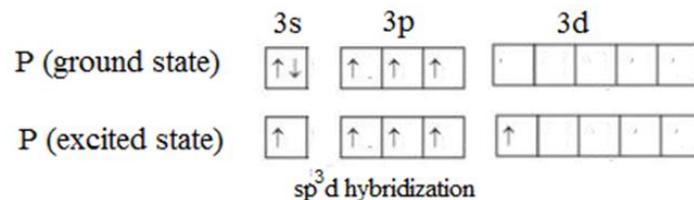


e può promuovere un elettrone nell'orbitale d ed avere cinque elettroni spaiati che danno luogo ad una ibridazione $3p^3d$.

Gli elettroni presenti negli orbitali ibridi sp^3d formano legami σ .

Non necessariamente avviene la promozione di un elettrone nell'orbitale d e infatti il fosforo oltre al composto PCl_5 in cui è presente ibridazione sp^3d , forma composti come PCl_3 in cui è ibridato sp^3 .

The image shows a standard periodic table with a legend. The legend includes: alkali metals (orange), alkaline earth metals (yellow), transition metals (purple), other metals (light blue), other nonmetals (red), halogens (green), noble gases (grey), lanthanides (yellow-green), and actinides (blue). The element Phosphorus (P) is highlighted with a red circle. The table also shows atomic numbers and group labels (Ia to VIIIb, 0).

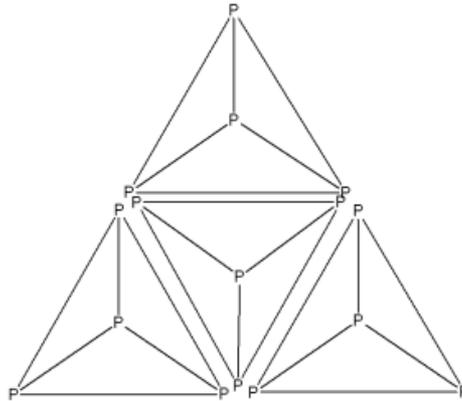


6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

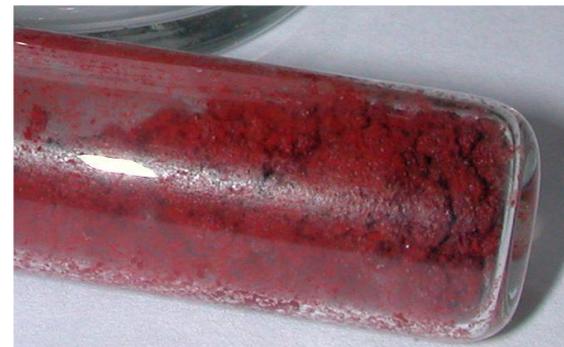
6.6.1 Struttura Cristallina

Il fosforo esiste in varie forme allotropiche identificate dal loro colore: bianco, rosso e nero.

Il **fosforo bianco** è un solido molecolare costituito da tetraedri, uniti da forze di Van der Waals.



Il **fosforo rosso** è una forma amorfa del fosforo non esistente in natura. Essa è ottenuta a partire dal fosforo bianco riscaldandolo a 260 °C per lungo tempo e in assenza di aria.



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.1 Struttura Cristallina

Il **fosforo nero** (black-phosphorus) è la forma allotropica più stabile.

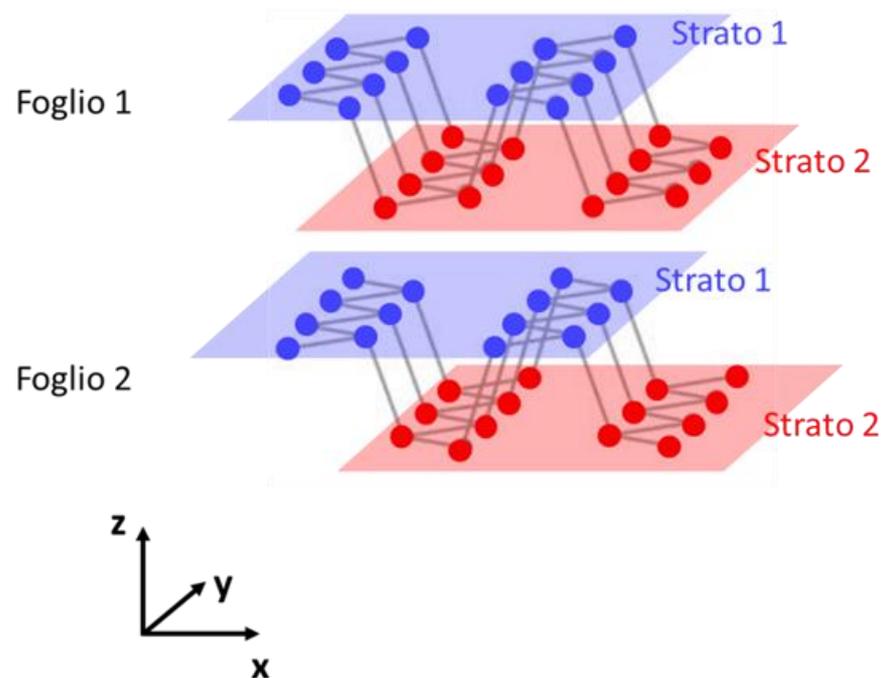
È costituito da una sovrapposizione di singoli fogli.

Ciascuno foglio è costituito da due strati increspati (*puckered double layers*)

Con riferimento alla Figura, il fosforo nero è costituito da una successione di fogli sovrapposti lungo l'asse z.

I fogli adiacenti interagiscono tra di loro mediante deboli interazioni di tipo Van der Waals.

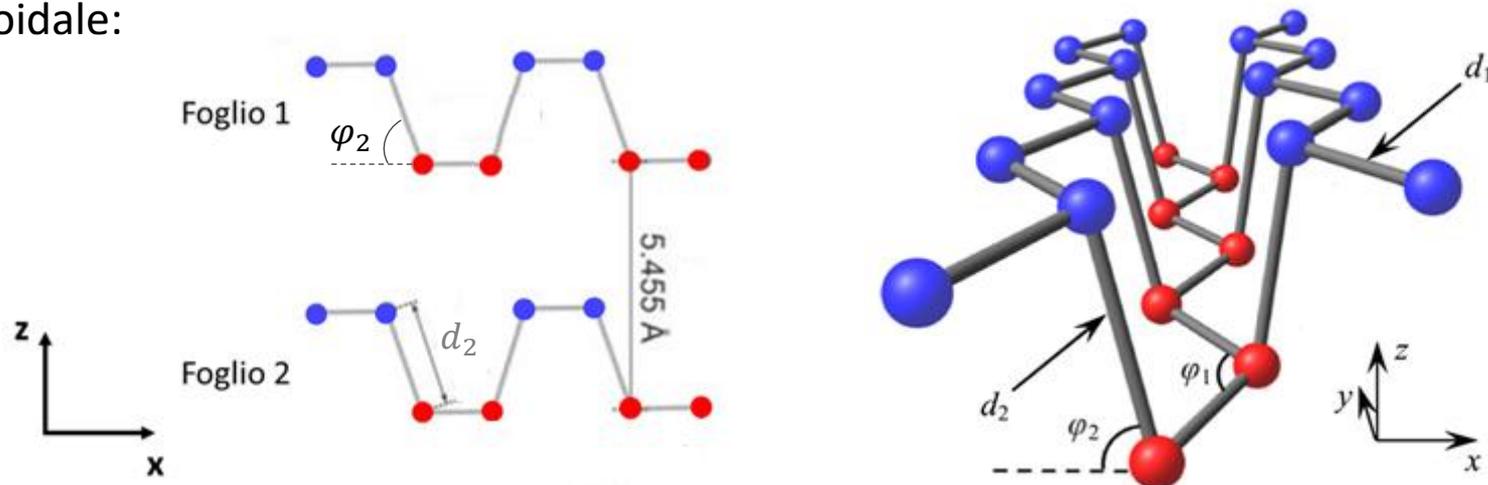
Per ciascun foglio, gli atomi si dispongono su due strati paralleli (blu e rosso in Figura) secondo uno schema ben preciso: catene a zig-zag lungo l'asse y si alternano periodicamente sullo strato superiore e inferiore.



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.1 Struttura Cristallina

Ne consegue che sul piano zx gli atomi ricostruiscono una periodicità a forma d'onda trapezoidale:



In ciascun foglio, ogni atomo di fosforo $3p^3$ si lega covalentemente con altri tre atomi P .

Due di questi atomi adiacenti sono sullo stesso strato e formano angoli di $\varphi_1 = 96.34^\circ$; il terzo atomo adiacente giace sull'altro strato e forma un angolo di $\varphi_2 = 71.1^\circ$ tra i due strati.

I due legami covalenti hanno lunghezze diverse: il legame d_1 tra due atomi di fosforo sullo stesso strato è pari a $d_1 = 2.224 \text{ \AA}$ mentre il legame tra due atomi di fosforo di due strati diversi è lungo $d_2 = 2.244 \text{ \AA}$.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

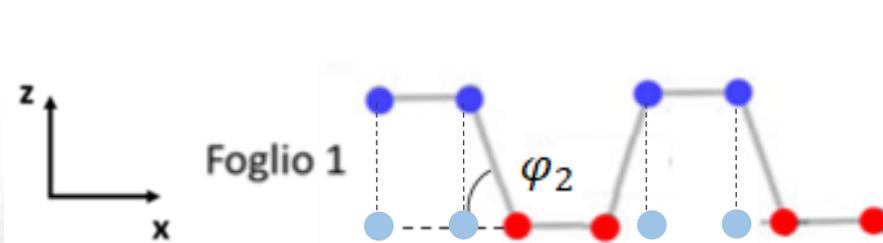
Un singolo foglio di *black-phosphorus* prende il nome di **fosforene**.

Le proprietà principali del *black-phosphorus* si ricavano a partire da quelle di un singolo fosforene.

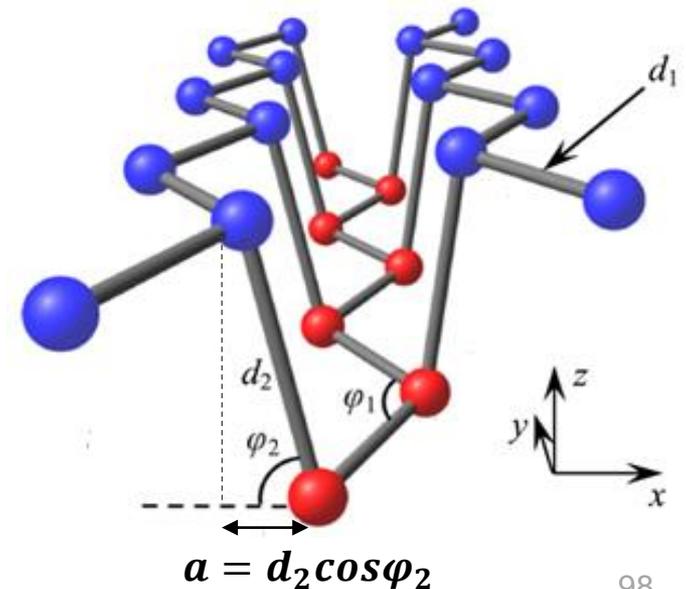
Determiniamo la cella primitiva di fosforene.

Il punto di partenza è ricondurre la struttura del fosforene ad un singolo strato.

Consideriamo la proiezione della struttura sul piano xy :

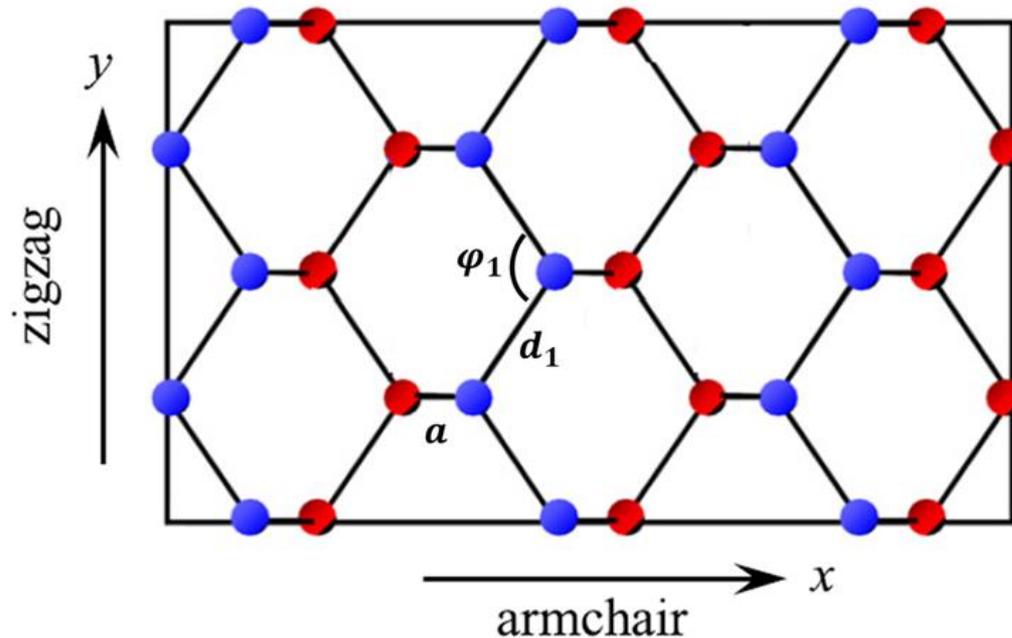


Ogni atomo blu dello strato superiore quando viene proiettato sullo strato inferiore avrà come primo vicino un atomo rosso allineato lungo l'asse delle x e distante $a = d_2 \cos \varphi_2$



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin



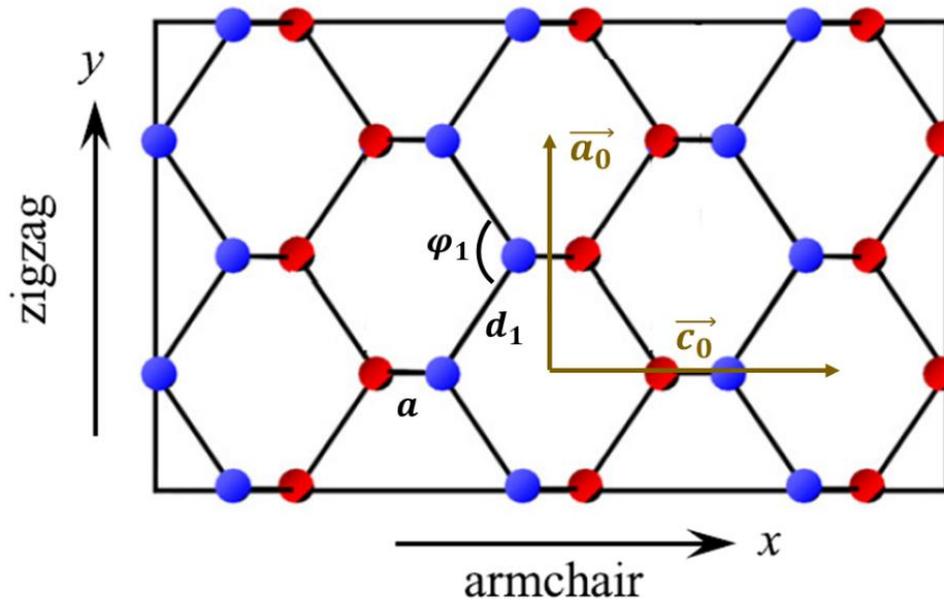
La struttura risultante è a nido d'ape, con esagoni irregolari.

La geometria è interamente calcolabile a partire dalle dimensioni note: a , d_1 e φ_1 .

Determiniamo la cella fondamentale considerando questa struttura 2D.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin



Consideriamo il centro di un esagono: a partire da questo punto tracciamo un vettore che intercetta lungo l'asse x il centro dell'esagono primo vicino e il centro dell'esagono primo vicino lungo l'asse y .

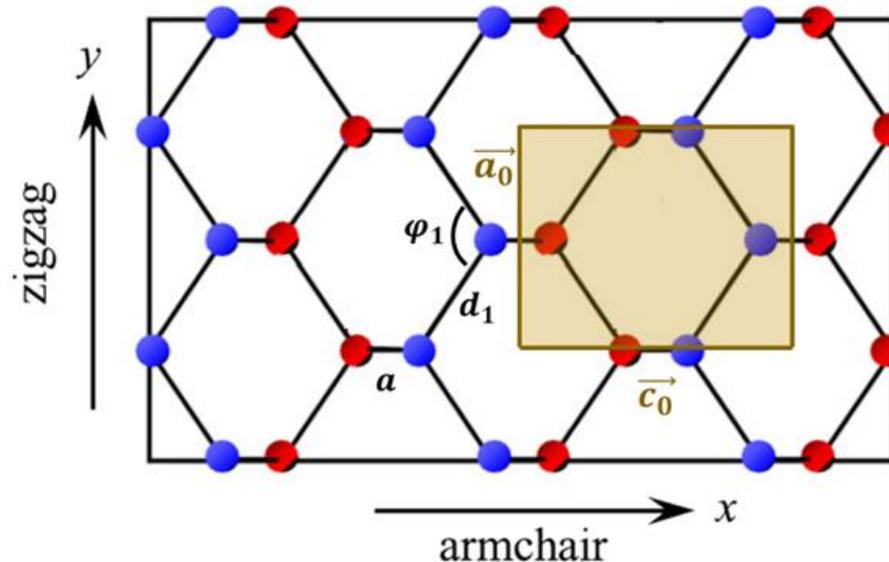
Individueremo due vettori, $\vec{c}_0 = c_0 \hat{u}_x$ e $\vec{a}_0 = a_0 \hat{u}_y$

E' facile determinare che $a_0 = 3.314 \text{ \AA}$ mentre $c_0 = 4.376 \text{ \AA}$.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

Notiamo che il rettangolo costruito a partire da questi due vettori ortogonali costituiscono una cella primitiva:



Questa cella fondamentale conterrà due 4 atomi di fosforo, perché quelli ai bordi sono pesati $\frac{1}{2}$.

Quindi non è una cella unitaria.

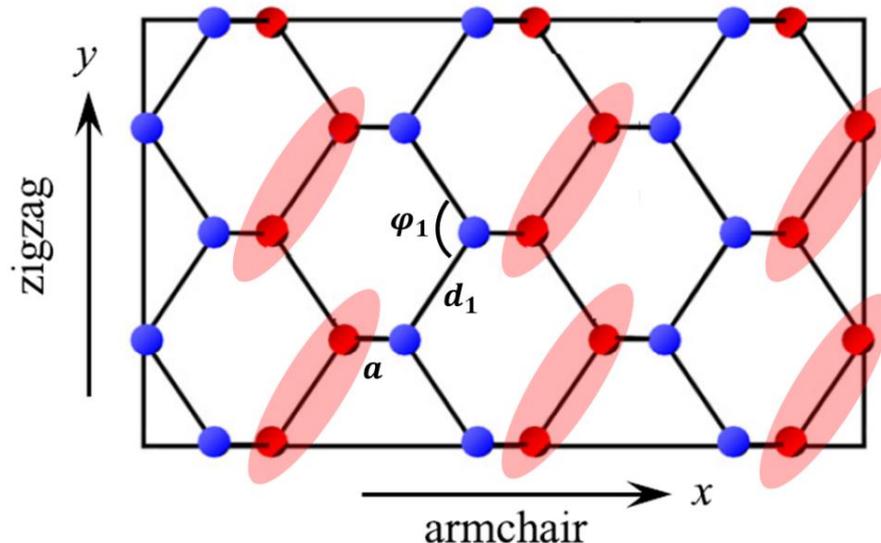
La sua area è pari a $A = a_0 c_0$

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

Questa non è l'unica cella primitiva costruibile.

Poniamo l'attenzione sui soli atomi rossi e notiamo che la periodicità possiamo ricostruirla considerando coppie di atomi che giacciono agli estremi di un legame covalente d_1 .

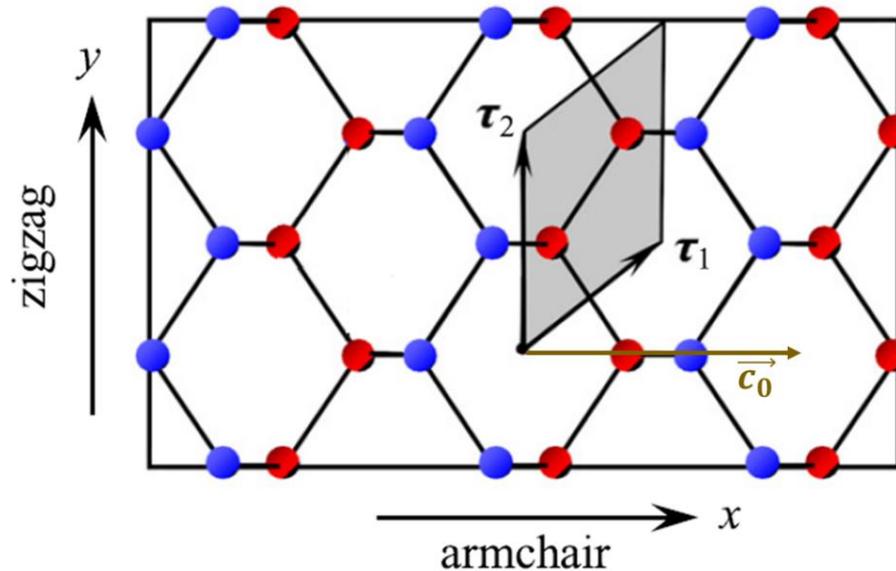


Questo ci suggerisce che occorre scegliere due vettori che individuano la coppia di atomi rossi preservando la simmetria del cristallo.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

La scelta dei due vettori sarà:



Se scomponiamo i due vettori $\vec{\tau}_1$ e $\vec{\tau}_2$ lungo gli assi x e y ed esprimiamo le componenti in termini di a_0 e c_0 , è facile verificare che:

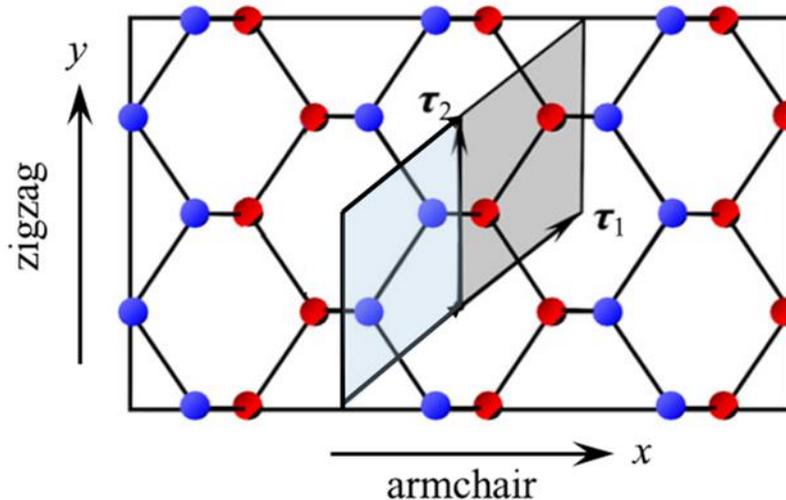
$$\vec{\tau}_1 = \frac{c_0}{2} \widehat{u}_x + \frac{a_0}{2} \widehat{u}_y$$

$$\vec{\tau}_2 = a_0 \widehat{u}_y$$

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

Se ripetiamo lo stesso percorso per le coppie di atomi blu, otteniamo:



La somma dei due parallelogrammi restituisce un parallelogramma che può essere considerata una cella primitiva contenente quattro atomi di fosforo.

La sua superficie è pari a:

$$A = 2(\vec{\tau}_1 \times \vec{\tau}_2) = 2 \frac{a_0 c_0}{2} = a_0 c_0$$

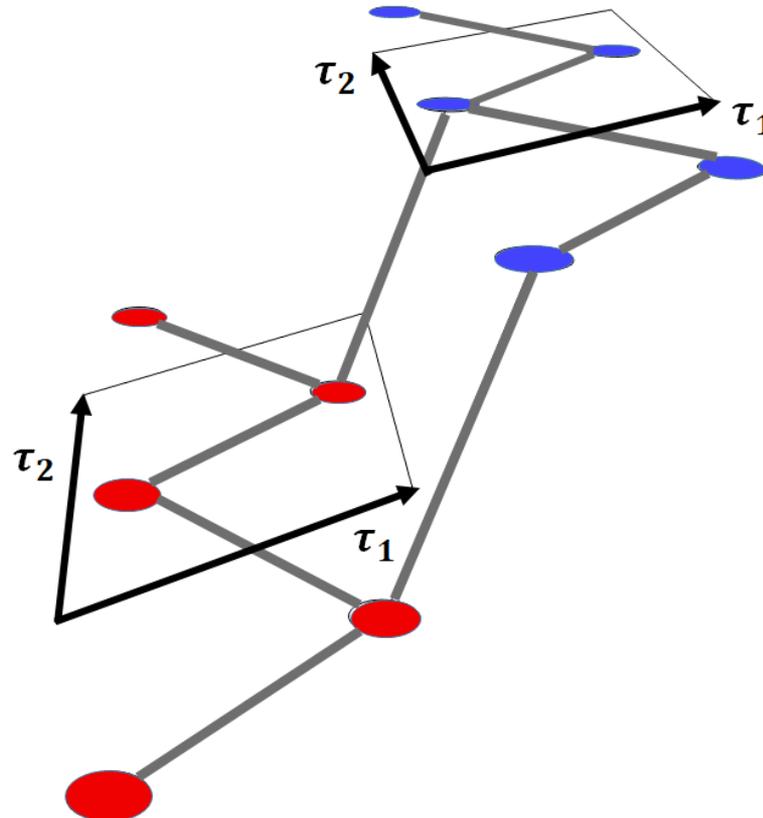
Quindi le due celle primitive sono identiche in superficie e numero di atomi.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

Ritorniamo alla struttura originale riportando gli atomi blu sullo strato superiore.

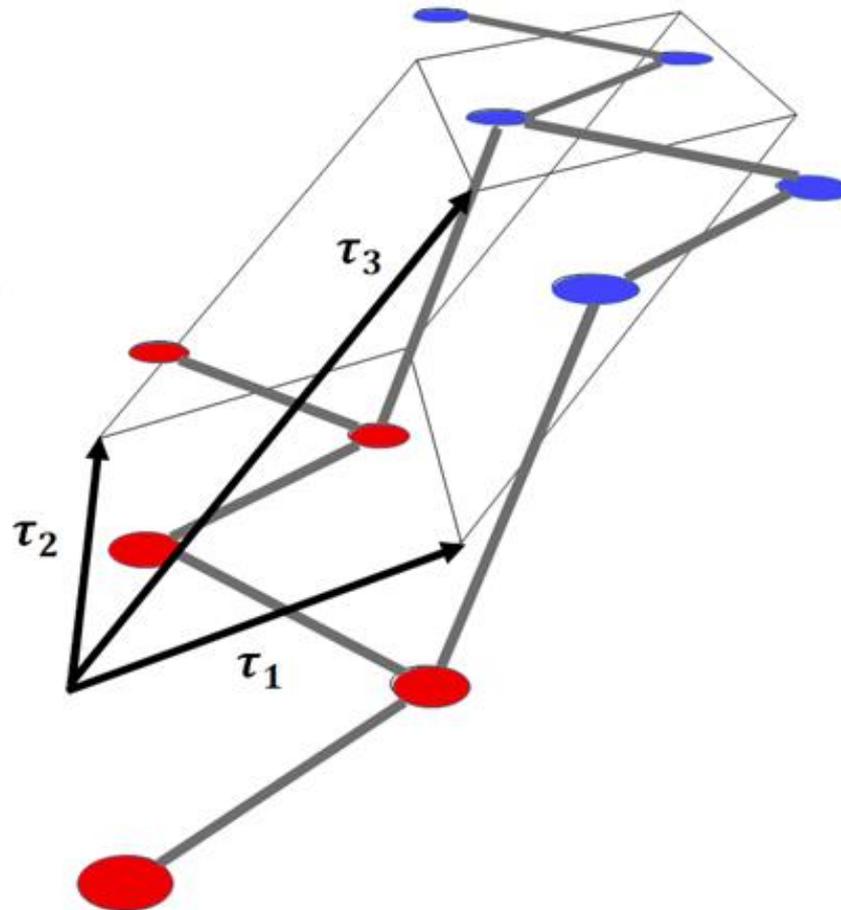
I due parallelogrammi giaceranno su due strati diversi:



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

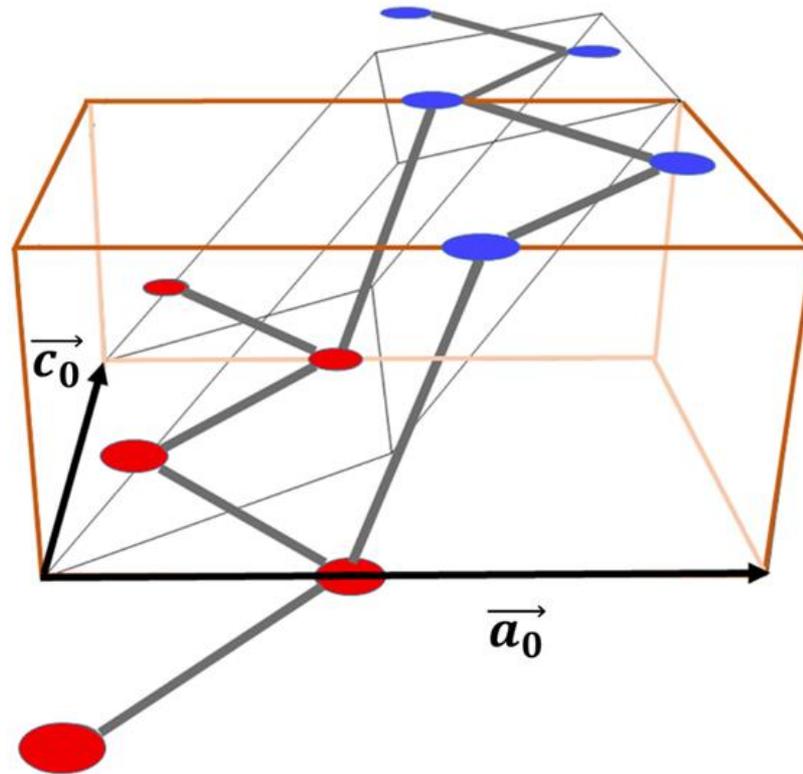
A questo punto è facile immaginare che la cella primitiva sia costituita dalla struttura ortorombica:



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

Se rappresentiamo anche il parallelepipedo costruito a partire dal rettangolo scelto come cella fondamentale:

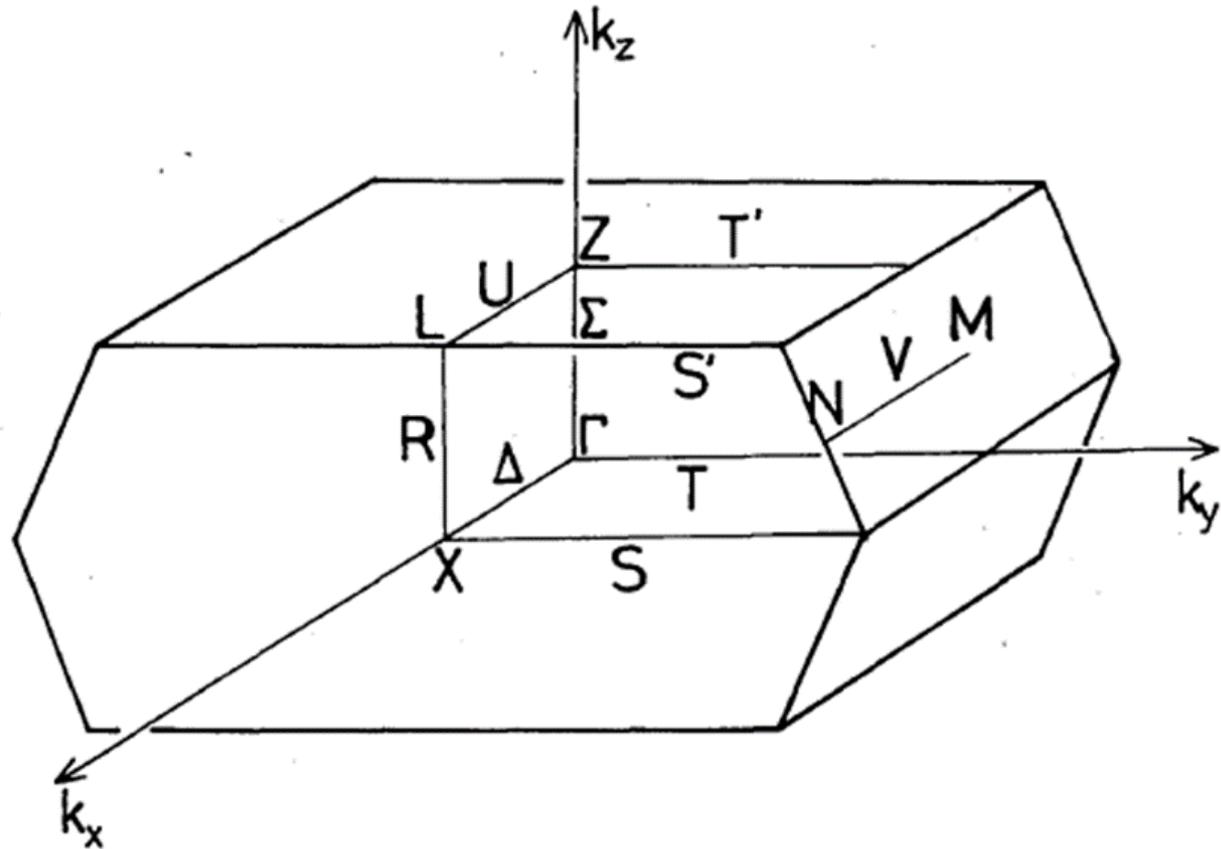


Si nota immediatamente come la struttura ortorombica occupa un volume più piccolo rispetto al parallelepipedo, candidandola a cella primitiva contenente 4 atomi.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

La prima zona di Brillouin ha due facce esagonali sul piano $k_z k_y$.



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Il metodo utilizzato per il calcolo della struttura a bande del fosforene si basa sullo pseudopotenziale.

Avevamo visto che la teoria dello pseudopotenziale consente di scrivere l'equazione di Schrodinger per la sola parte onda-piana $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$ per le funzioni d'onda degli elettroni di valenza:

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

e abbiamo definito V^{pseudo} la somma del potenziale periodico reale U e V^R

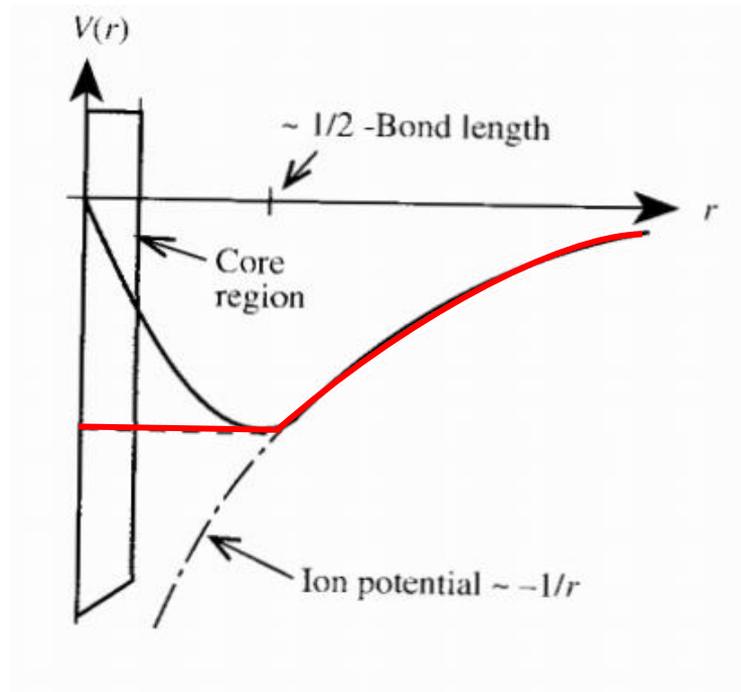
$$H + V^R = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^{pseudo}$$

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

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

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 .



Questa forma dello pseudopotenziale è troppo semplice e non permette di riprodurre efficientemente i dati sperimentali.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Appelbaum-Hamann proposero una formula più precisa per lo pseudopotenziale per gli ioni singoli Si^{4+} .

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 8, NUMBER 4

15 AUGUST 1973

COMMENTS AND ADDENDA

The Comments and Addenda section is for short communications which are not of such urgency as to justify publication in Physical Review Letters and are not appropriate for regular Articles. It includes only the following types of communications: (1) comments on papers previously published in The Physical Review or Physical Review Letters; (2) addenda to papers previously published in The Physical Review or Physical Review Letters, in which the additional information can be presented without the need for writing a complete article. Manuscripts intended for this section may be accompanied by a brief abstract for information-retrieval purposes. Accepted manuscripts will follow the same publication schedule as articles in this journal, and galleys will be sent to authors.

Self-Consistent Pseudopotential for Si

Joel A. Appelbaum and D. R. Hamann

Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974

(Received 5 February 1973)

The possibility of self-consistency within the pseudopotential method is demonstrated for Si. A smooth real-space model potential for Si^{4+} is shown to lead to a pseudopotential which is self-consistent with its pseudocharge density in the Hartree-Fock-Slater sense, and gives an energy-band spectrum whose optical gaps agree with experiment.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Per il singolo ione, lo pseudopotenziale di Appelbaum-Hamann ha la forma:

$$V_{ion}(\vec{r}) = (V_1 + r^2 V_2) e^{-\alpha r^2}$$

dove i parametri V_1 , V_2 e α sono determinati mediante fit con i dati sperimentali.

In questi tipi di calcoli, le energie vengono espresse in unità di energia di Hartree, definita come:

$$E_H = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$$

dove m_e è la massa dell'elettrone libero e a_0 è il raggio dell'atomo di Bohr.

Per motivi storici si usa talvolta anche l'energia di Rydberg, di solito indicata con R_Y , pari esattamente a metà E_H .

$$R_Y = \frac{E_H}{2}$$

Le distanze r invece le si normalizzano rispetto al raggio di Bohr.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Per gli ioni di fosforo, i parametri V_1 , V_2 e α assumono i seguenti valori

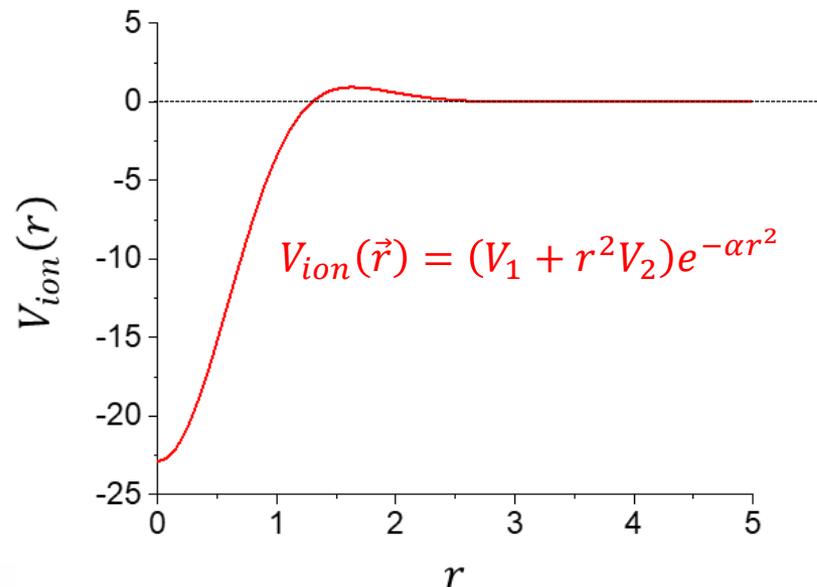
$$\alpha = 1$$

$$V_1 = 22.86$$

$$V_2 = -13.64$$

$$V_{ion}(\vec{r}) = (V_1 + r^2 V_2) e^{-\alpha r^2}$$

Ecco la rappresentazione del $-V_{ion}(r)$ in funzione di r :



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Se utilizziamo questa espressione per lo pseudopotenziale e determiniamo i livelli energetici di un singolo ione di fosforo si ottiene un'ottima corrispondenza con i livelli energetici misurati sperimentalmente:

Table II. Energy levels of P^{4+} . The calculated values are obtained using the Appelbaum-Hamann potential with $\alpha_1=1.0$, $V_1=22.86$, $V_2=-13.64$ (in rydberg unit).

	$3s$	$3p$	$3d$
Calculated	($1s$) -4.777	($2p$) -3.972	($3d$) -2.762
Experiment ¹³⁾	-4.778	-3.970	-2.920

Il risultato per il livello $3d$ non è accurato come gli altri perché non ci sono elettroni di core nei livelli $3d$.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Lo pseudopotenziale ha avuto enorme successo nel calcolo delle bande di energia e delle proprietà ottiche di una vasta classe di solidi.

Tuttavia un modello sempre più accurato deve poter considerare anche il tipo di legame (ionico, covalente o entrambi) che gli ioni formano nel cristallo, perché questa influenza la distribuzione di carica.

Quindi un passo successivo allo pseudopotenziale può essere l'inclusione di un termine di interazione che tenga conto della distribuzione di carica.

L'enfasi sul legame è motivata dalla convinzione che una conoscenza dettagliata della distribuzione della carica elettronica nei solidi porterà a una migliore comprensione delle proprietà fisiche e chimiche di questi solidi.

Il calcolo delle distribuzioni della densità di carica viene utilizzata per calcolare le cariche di legame covalente, che a loro volta vengono utilizzate per calcolare la ionicità critica, ovvero quanto il legame covalente viene disturbato dalla presenza di un'interazione elettrostatica di natura ionica.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Il calcolo della distribuzione della carica nei cristalli semiconduttore è stata affrontato per la prima volta in questo lavoro.

VOLUME 26, NUMBER 1

PHYSICAL REVIEW LETTERS

4 JANUARY 1971

Electronic Charge Densities in Semiconductors*

John P. Walter and Marvin L. Cohen

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

(Received 10 November 1970)

La distribuzione spaziale della densità di carica per la banda di valenza n può essere scritta come:

$$\rho_n(\vec{r}) = e \sum_{\vec{k}} |\phi_{n,\vec{k}}^v(\vec{r})|^2$$

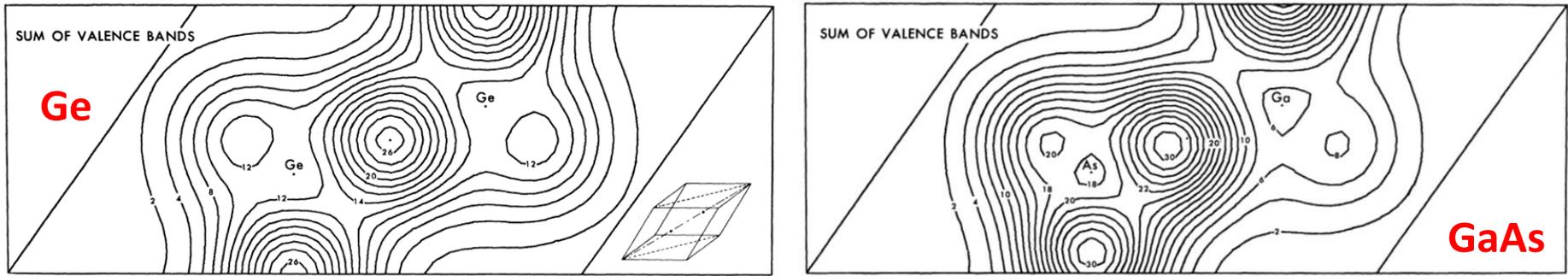
dove la somma è su tutti gli stati disponibili \vec{k} nella banda n .

Le $\phi_{n,\vec{k}}^v$ sono ottenute da calcoli empirici usando il metodo dello pseudopotenziale della struttura di bande.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Nel lavoro viene mostrato il calcolo di $\rho_n(\vec{r})$ per il Ge e il GaAs e rappresenta un ottimo punto di paragone perché sono due esempi di struttura del diamante e della zincoablenda. Il risultato è mostrato come *contour map*.



Si può sicuramente vedere l'effetto legame covalente tetraedrico nel germanio, dove la densità di carica è concentrata a metà strada tra i due atomi.

Le tendenze ioniche nel legame possono essere osservate confrontando la densità di carica di valenza totale per Ge e GaAs. Per GaAs, il centro della carica di legame si è spostato verso lo ione As.

Quindi il legame covalente diventa più debole quando i cristalli sono più ionici.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Con queste considerazioni, la struttura a bande per il fosforene è ricavata risolvendo l'equazione di Schrodinger per singolo elettrone con il metodo dello pseudopotenziale:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_j V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_j) + V_H(\vec{r}) \right] \phi_{n,\vec{k}}^v(\vec{r}) = \epsilon_{n,\vec{k}} \phi_{n,\vec{k}}^v(\vec{r})$$

dove $V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_j)$ è il potenziale di Appelbaum-Hamann del j -esimo ione posizionato in \vec{R}_j .

$V_H(\vec{r})$ il potenziale di Hartree che è dato dalla densità di carica di valenza $\rho_n(\vec{r})$ ottenuto risolvendo l'equazione di Poisson:

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -8\pi \rho_n(\vec{r})$$

con

$$\rho_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} |\phi_{n,\vec{k}}^v(\vec{r})|^2$$

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Ricordando che col metodo dello pseudopotenziale $\phi_{n,\vec{k}}^v(\vec{r})$ rappresentano la parte piana della funzione d'onda degli elettroni di valenza che devono soddisfare il teorema di Bloch, allora:

$$\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

dove la somma è intesa su tutti vettori \vec{G} del reticolo reciproco del fosforene. La funzione d'onda è normalizzata sul volume Ω della cella primitiva.

Imponendola come soluzione, l'equazione si risolve esattamente come visto per l'approssimazione dell'elettrone quasi libero in un potenziale periodico debole, ovvero l'equazione differenziale di Schrodinger nello spazio reale viene trasformata in un sistema di equazioni nello spazio di Fourier. Quindi, fissato \vec{k} , per ogni vettore \vec{G}_i del reticolo reciproco occorre risolvere l'equazione secolare:

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

dove $U_{\vec{G}_j-\vec{G}_i}$ sono le componenti di Fourier del potenziale.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Il risultato restituisce la struttura a banda del fosforene:

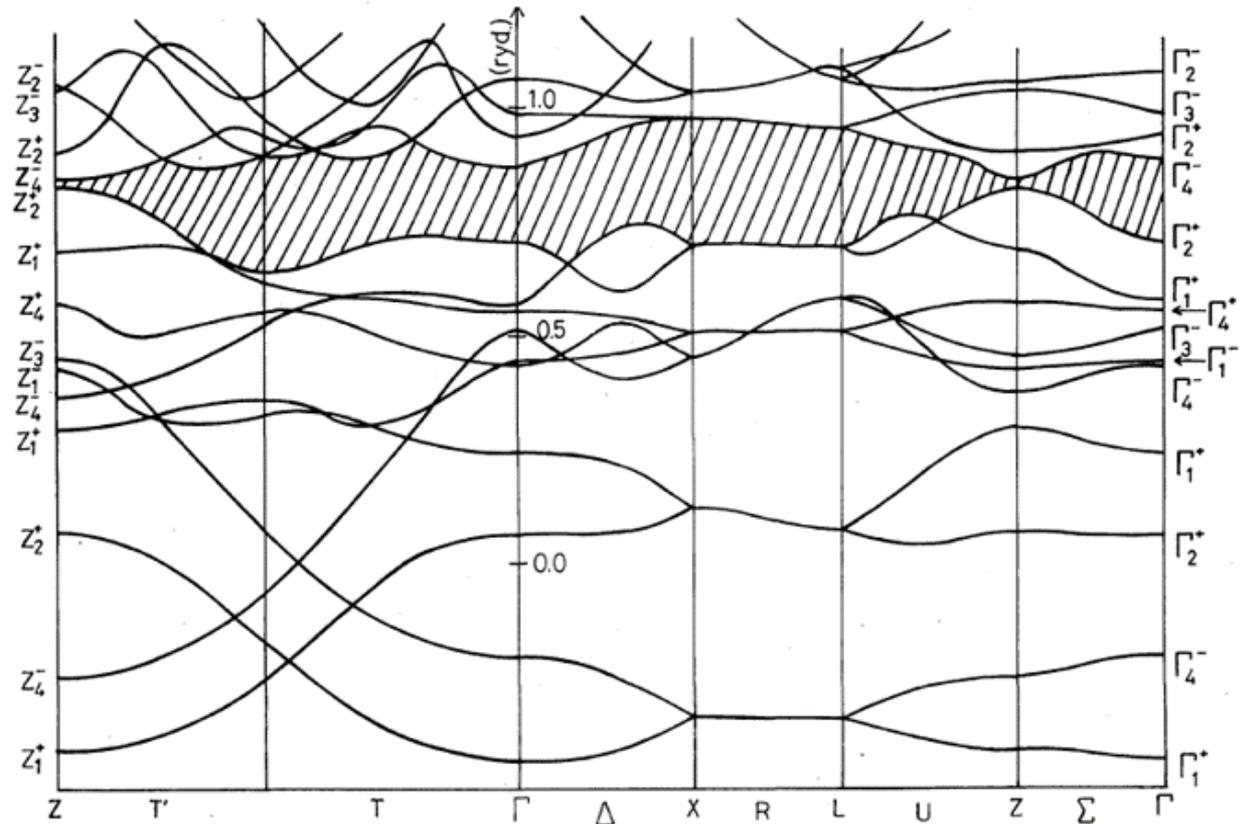


Fig. 4. The energy bands of black phosphorus.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Poiché la cella primitiva contiene 4 atomi di fosforo ed ogni atomo ha 5 elettroni di valenza, le 10 bande più basse sono occupate. Quindi la zona tratteggiata separa la banda di valenza dalla banda di conduzione.

È un semiconduttore a gap diretto e il minimo è in corrispondenza del punto Z , ovvero il punto della zona di Brillouin individuato dalla direzione (001).

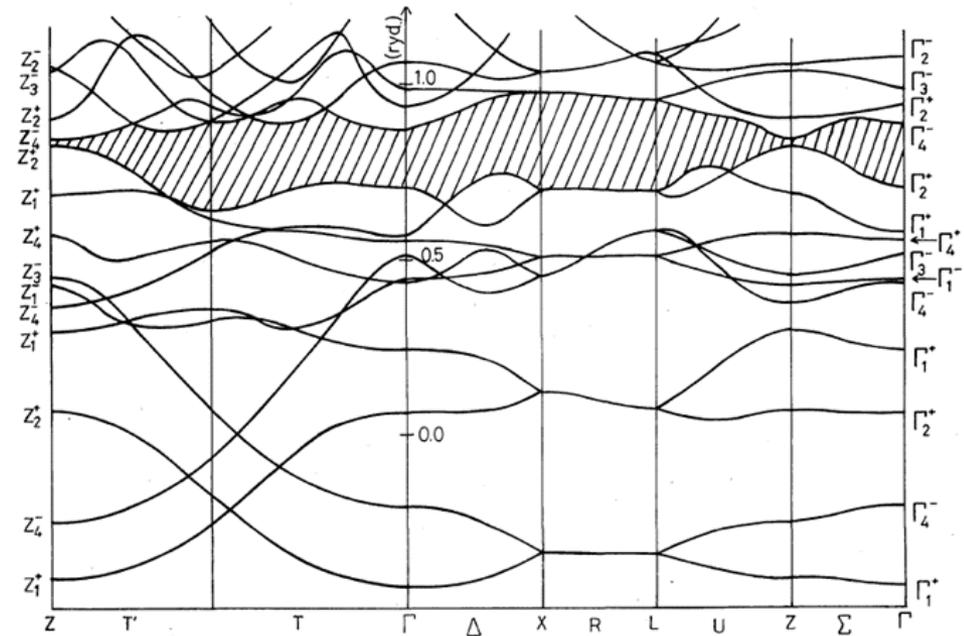


Fig. 4. The energy bands of black phosphorus.

In quel punto, il gap di energia è 0.3 eV e notiamo che la relazione di dispersione in un intorno opportuno può essere ben approssimata da una parabola.

Nelle altre direzioni il gap si allarga fino a raggiungere valori di 3 eV.

Nel dettaglio nel punto Γ l'energy gap è di 2 eV.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Note le relazioni di dispersione $\epsilon_{n,\vec{k}}$, la densità degli stati può essere calcolata:

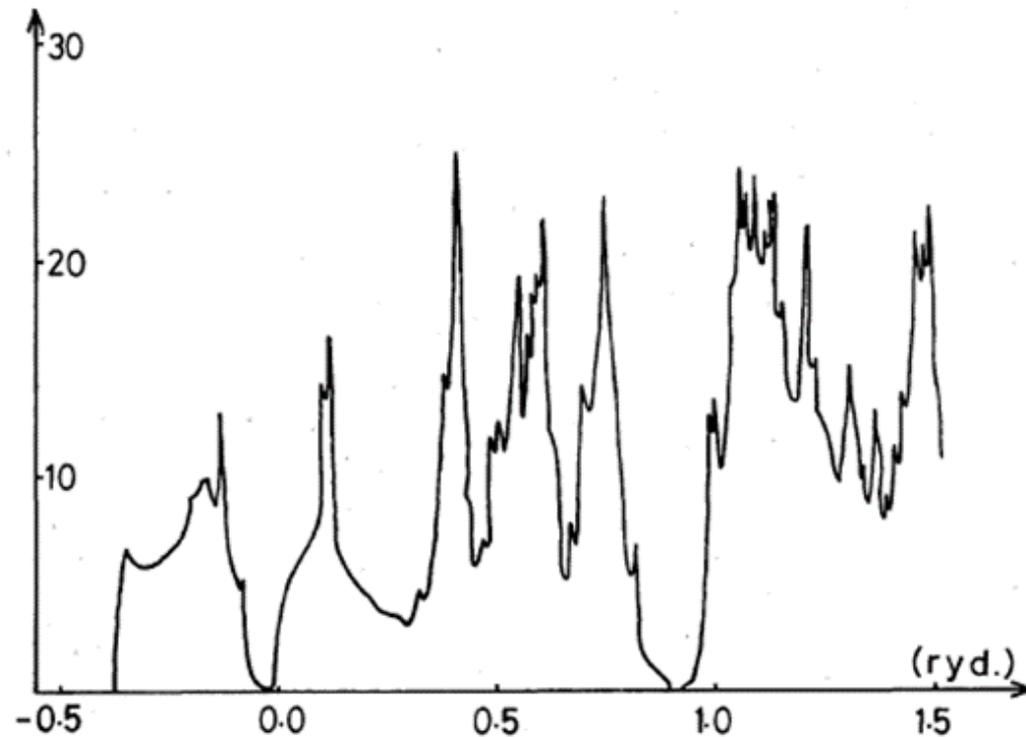
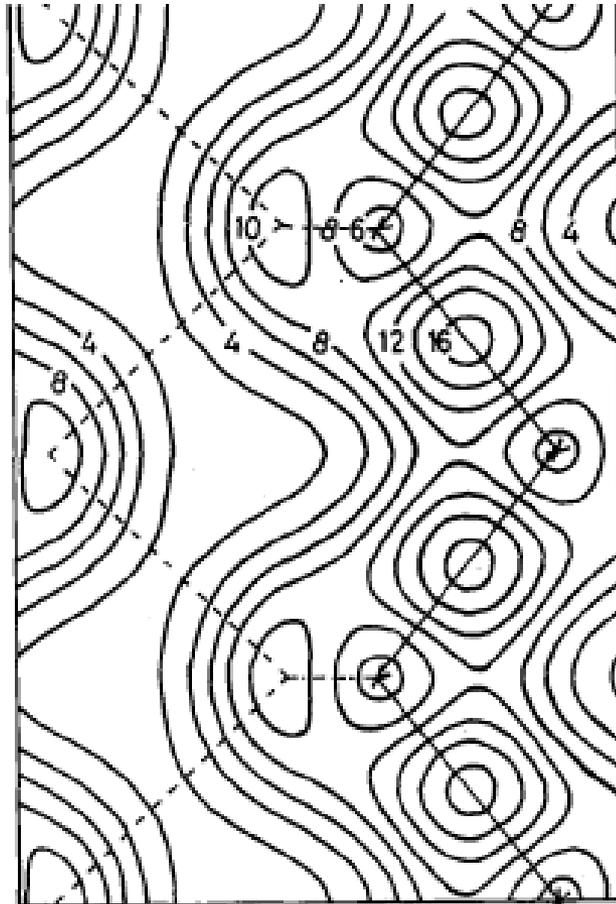


Fig. 5. The calculated density of states of black phosphorus. Unit of the ordinate is the number of levels per unit cell per rydberg.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

La densità della carica di valenza può essere determinata:



E anche la massa effettiva dell'elettrone e della lacuna nel punto Z :

Table III. Calculated effective masses (m is the free electron mass).

	$\left(\frac{m^*}{m}\right)_x$	$\left(\frac{m^*}{m}\right)_y$	$\left(\frac{m^*}{m}\right)_z$	averaged
Hole	0.09	0.81	0.36	0.20
Electron	0.09	1.16	0.17	0.16

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

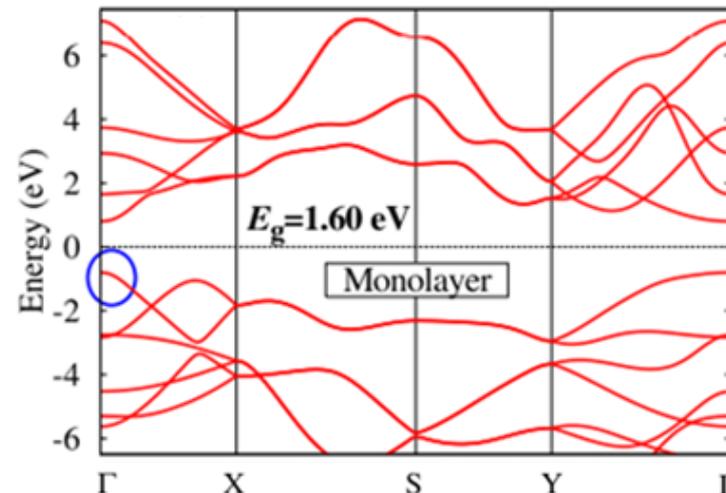
Se diversi strati di fosforene vengono sovrapposti in modo da ottenere un cristallo di black-phosphorus, il cristallo mostrerà un' energy gap dipendente dallo spessore.

Questo effetto è stato dimostrato calcolando le relazioni di dispersione utilizzando il metodo GW.

L'approssimazione GW è un'approssimazione fatta per calcolare gli autovalori di energia di un sistema di elettroni a molti corpi.

L'approssimazione è quella di espandere l'autovalore di energia in termini sia della funzione di Green G della singola particella che dell'interazione Coulombiana di schermo.

Struttura a bande
per il fosforene
utilizzando
l'approssimazione
GW



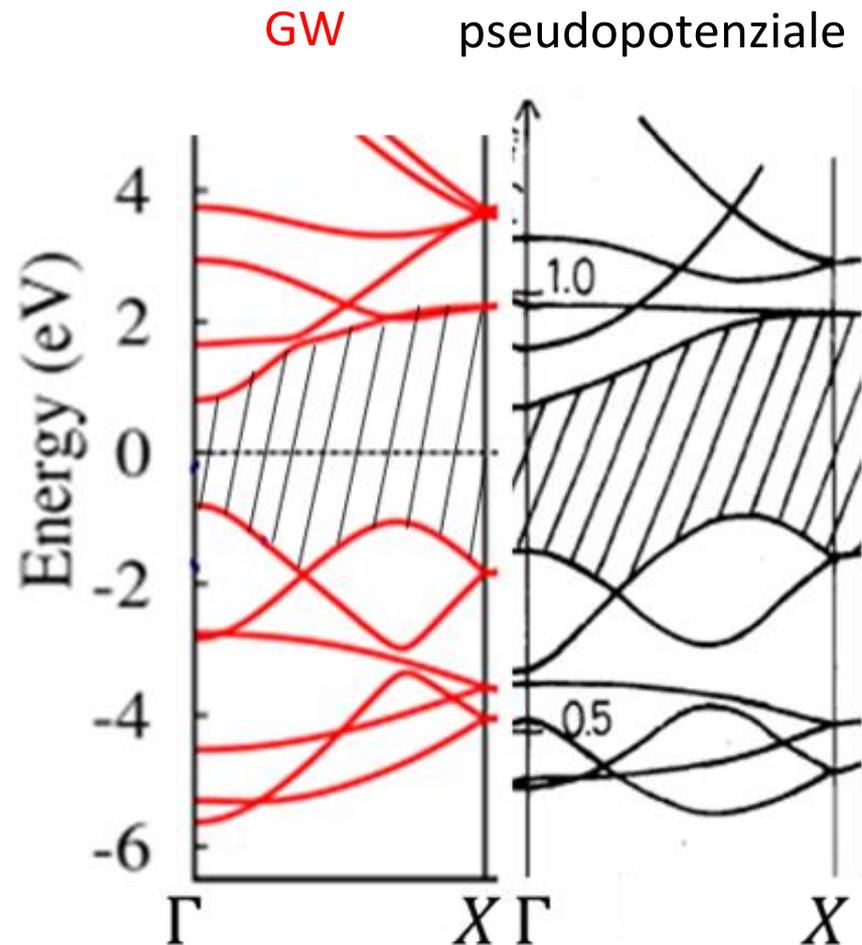
6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Se confrontiamo il calcolo delle relazioni di dispersione nella direzione $\Gamma - X$, utilizzando il metodo dello pseudopotenziale e dell'approssimazione GW:

In corrispondenza del livello di Fermi le due relazioni non sono così dissimili.

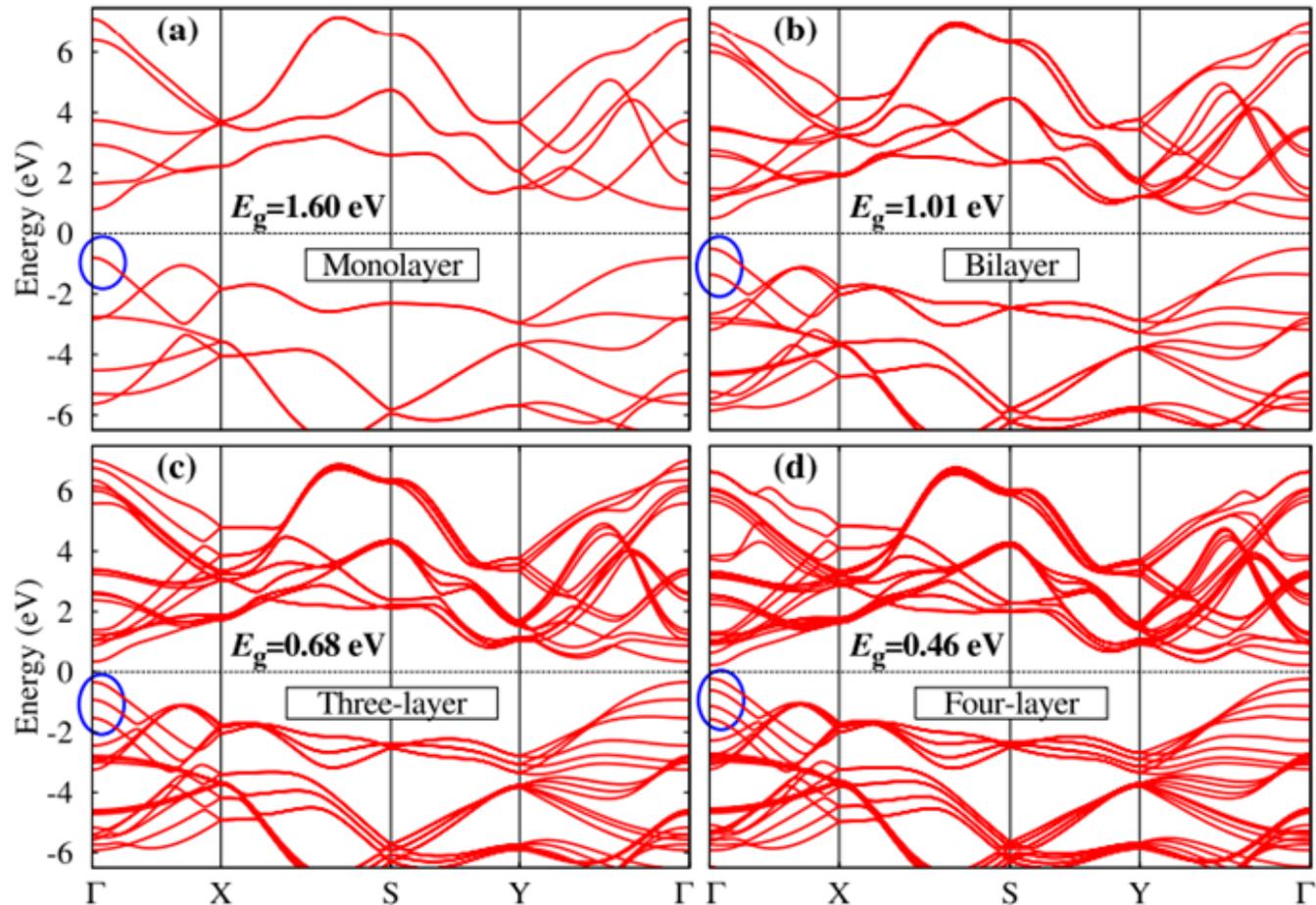
Il metodo GW prevede un energy gap di 1.6 eV mentre quello dello pseudopotenziale 2.0 eV.



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

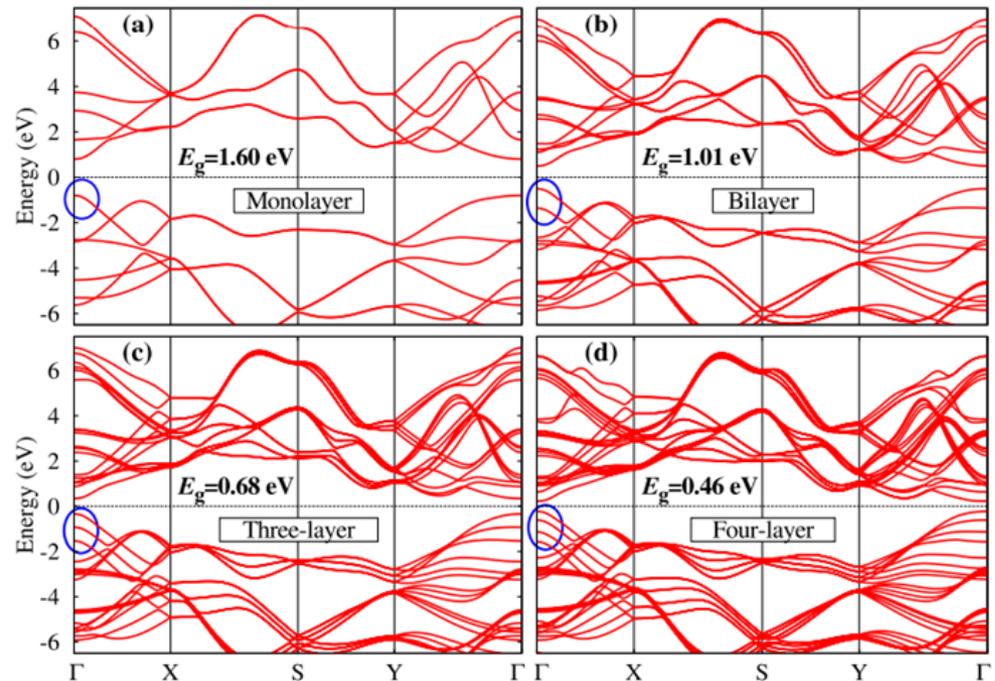
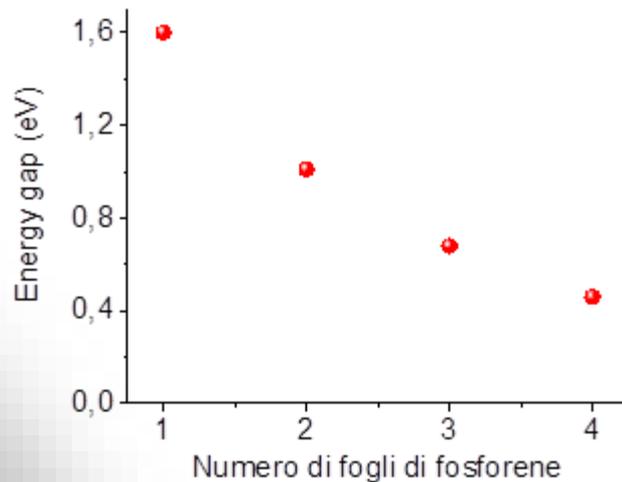
Per diversi strati sovrapposti di fosforene:



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Osserviamo come l'energy gap nel punto Γ diminuisce all'aumentare del numero di fogli di fosforene:



Il black-phosphorus mantiene un gap di banda diretto indipendentemente dal numero di fogli di fosforene.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

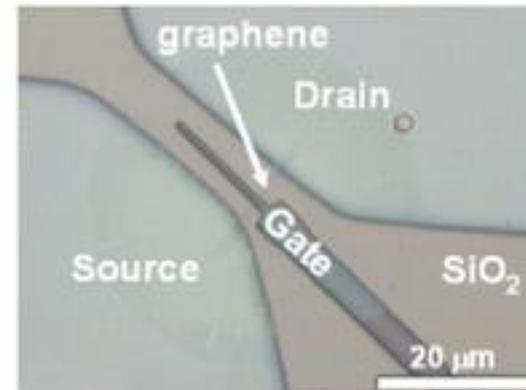
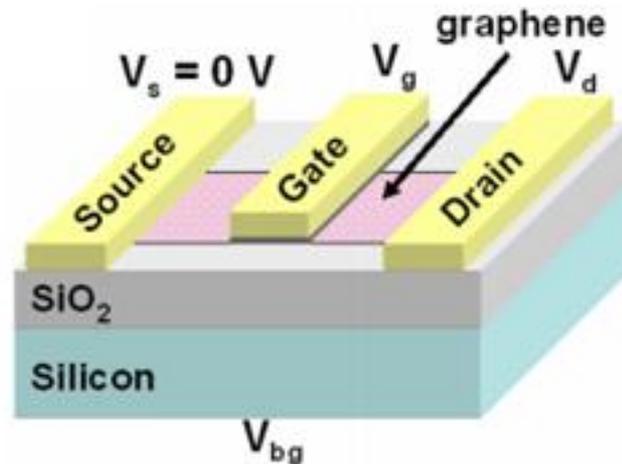
6.6.4 Field Effect Transistors

Il black-phosphorus può essere utilizzato come transistor.

I transistor sono i "mattoni" elementari dei moderni dispositivi elettronici e circuiti integrati.

La scoperta del grafene ha innescato un enorme interesse nella fabbricazione di transistor con materiali 2D.

Il grafene possiede una mobilità estremamente elevata fino a $\sim 20,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente. Tuttavia, poiché il grafene non ha un gap di energia, non può essere usato per realizzare dispositivi logici.



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.4 Field Effect Transistors

Il black-phosphorus combina l'alta mobilità dei portatori con un elevato rapporto I_{ON} / I_{OFF} . Nel 2014, Zhang e Ye hanno fabbricato per la prima volta un FET usando black-phosphorus con diversi spessori, ottenendo una mobilità di $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ su un campione di 10 nm, superiore a quelli del silicio, registrando un'ovvia dipendenza dallo spessore del campione.

nature
nanotechnology

ARTICLES

PUBLISHED ONLINE: 2 MARCH 2014 | DOI: 10.1038/NNANO.2014.35

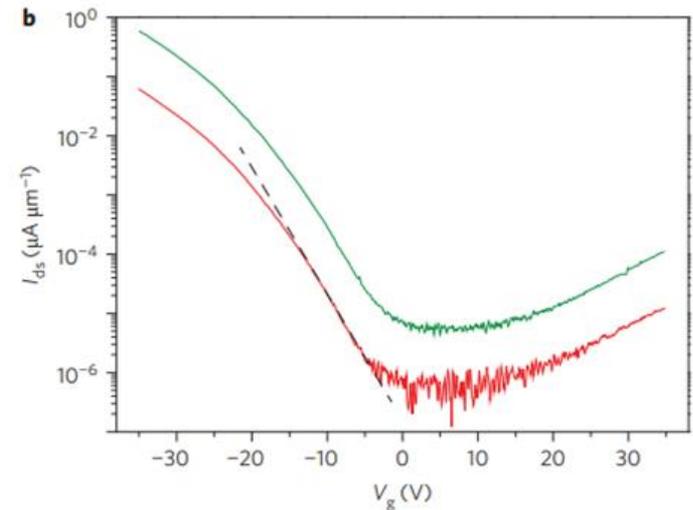
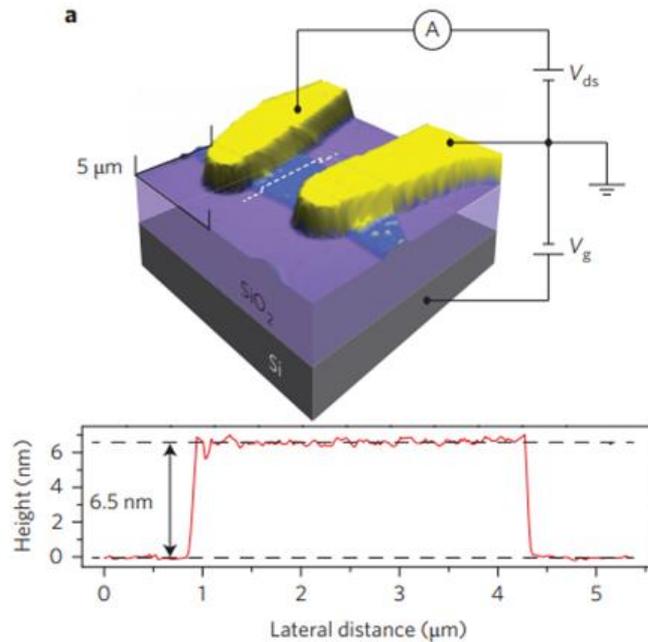
Black phosphorus field-effect transistors

Likai Li¹, Yijun Yu¹, Guo Jun Ye², Qingqin Ge¹, Xuedong Ou¹, Hua Wu¹, Donglai Feng¹, Xian Hui Chen^{2*} and Yuanbo Zhang^{1*}

Two-dimensional crystals have emerged as a class of materials that may impact future electronic technologies. Experimentally identifying and characterizing new functional two-dimensional materials is challenging, but also potentially rewarding. Here, we fabricate field-effect transistors based on few-layer black phosphorus crystals with thickness down to a few nanometres. Reliable transistor performance is achieved at room temperature in samples thinner than 7.5 nm, with drain current modulation on the order of 10^5 and well-developed current saturation in the I - V characteristics. The charge-carrier mobility is found to be thickness-dependent, with the highest values up to $\sim 1,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtained for a thickness of ~ 10 nm. Our results demonstrate the potential of black phosphorus thin crystals as a new two-dimensional material for applications in nanoelectronic devices.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.4 Field Effect Transistors



Rispetto al grafene, la mobilità del black-phosphorus è molto più bassa, tuttavia, il rapporto I_{ON} / I_{OFF} è di quasi quattro ordini di grandezza superiore a quella di grafene.

Come si evince dalla Figura b, quando la tensione di gate viene variata da -30 V a 0 V, il canale passa dallo stato "on" allo stato "off" registrando una caduta della corrente di drain di un fattore 10^5 .

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.5 Fotorivelatori

A causa del gap di banda diretto dipendente dallo spessore, che varia da 0,35 a 2,0 eV (da multistrato a singolo fosforene), il black-phosphorus è considerato come un eccellente candidato per realizzare fotorivelatori in una vasta regione spettrale, dal visibile all'infrarosso.

PHYSICAL REVIEW B **90**, 075434 (2014)

Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films

Tony Low,^{1,2,3,*} A. S. Rodin,⁴ A. Carvalho,⁵ Yongjin Jiang,⁶ Han Wang,¹ Fengnian Xia,² and A. H. Castro Neto^{4,5}

¹*IBM T. J. Watson Research Center, 1101 Kitchawan Rd., Yorktown Heights, New York 10598, USA*

²*Department of Electrical Engineering, Yale University, New Haven, Connecticut 06511, USA*

³*Department of Electrical & Computer Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, USA*

⁴*Boston University, 590 Commonwealth Ave., Boston, Massachusetts 02215, USA*

⁵*Graphene Research Centre & Department of Physics, National University of Singapore, 117542, Singapore*

⁶*Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Peoples Republic of China*

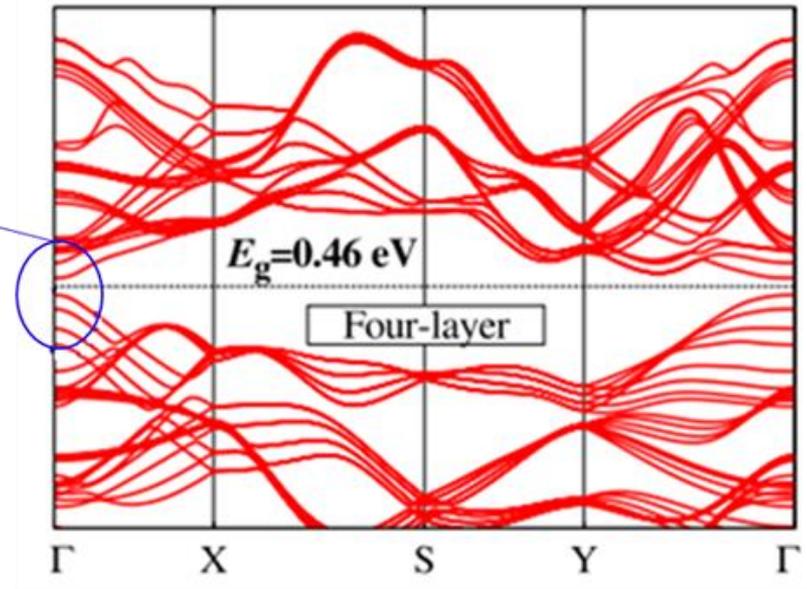
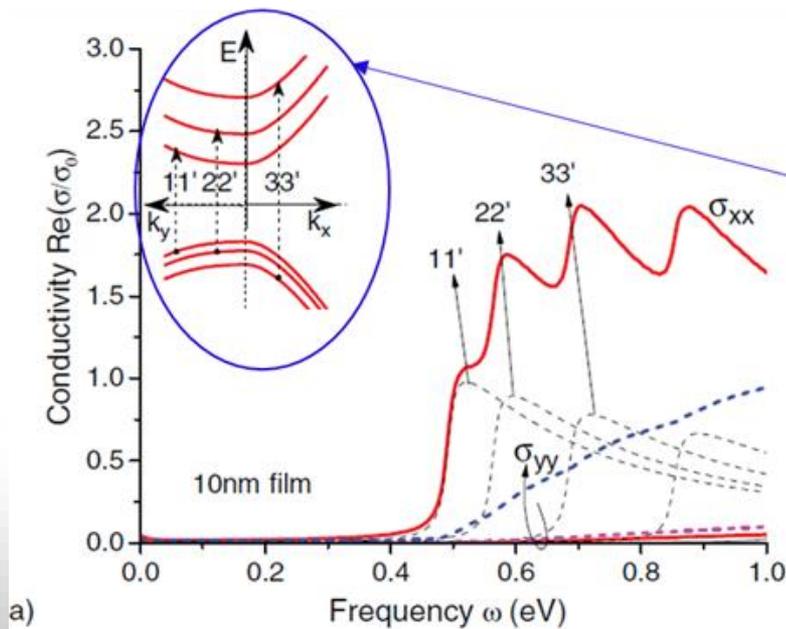
(Received 2 April 2014; revised manuscript received 11 July 2014; published 27 August 2014)

In questo lavoro viene calcolata la parte reale della conduttività ottica di un film sottile black-phosphorus non drogato di spessore di 10 nm.

La temperatura simulata è di 300 K. I risultati sono normalizzati rispetto a $\sigma_0 = e^2/4\hbar$, che rappresenta la conduttività universale del grafene.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

5.6.5 Fotorivelatori

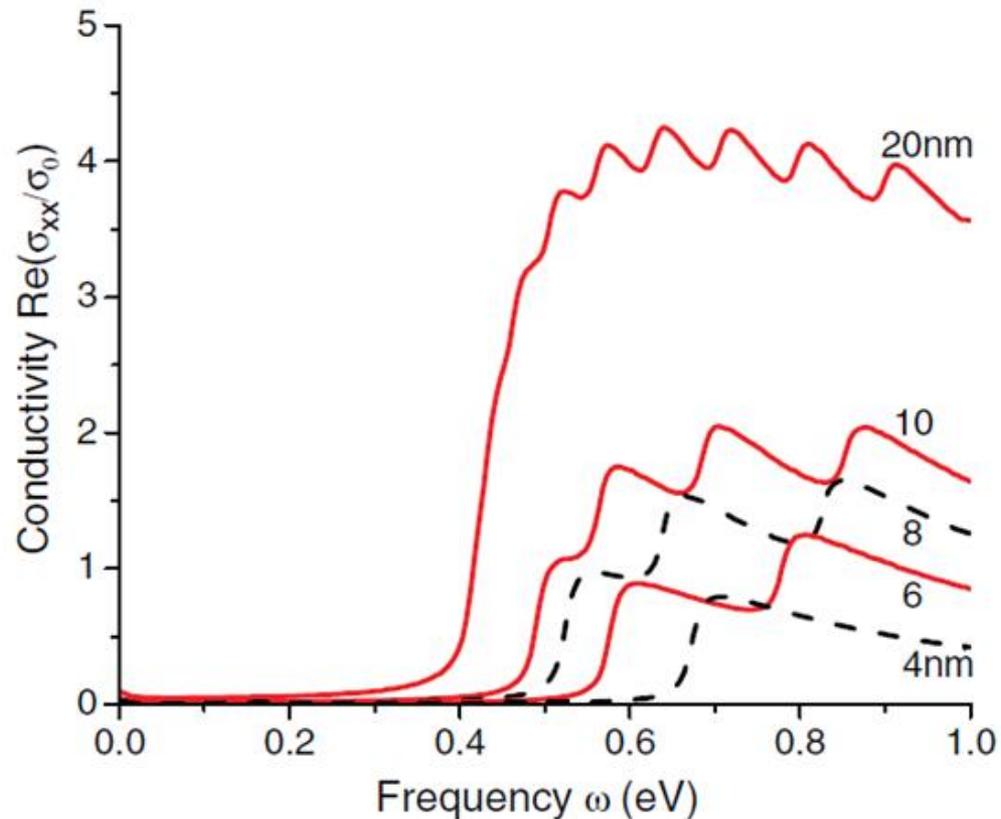


L'effetto di diminuzione dell'energy gap dovuto alla comparsa di strutture ben separate in corrispondenza dell'energy gap determina transizioni radiative manifestate dalla comparsa di picchi ben definiti nella conduttività ottica in corrispondenza di queste transizioni.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.5 Fotorivelatori

All'aumentare dello spessore del black-phosphorus, queste strutture diventano sempre meno definite, generando una risposta spettrale sempre più piatta.



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.5 Fotorivelatori

Il primo fotorilevatore black-phosphorus riportato in letteratura mostra una risposta spettrale nella banda visibile fino a 940 nm, con un tempo di salita del segnale di circa 1 ms

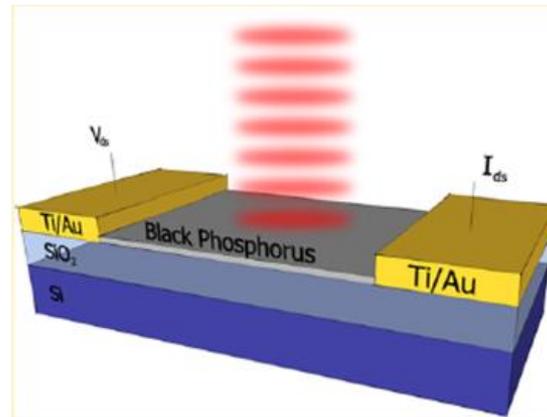
NANO LETTERS

Letter

pubs.acs.org/NanoLett

Fast and Broadband Photoresponse of Few-Layer Black Phosphorus Field-Effect Transistors

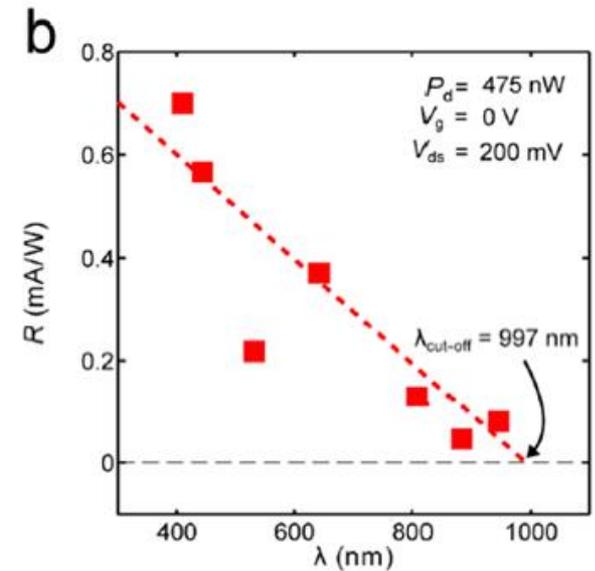
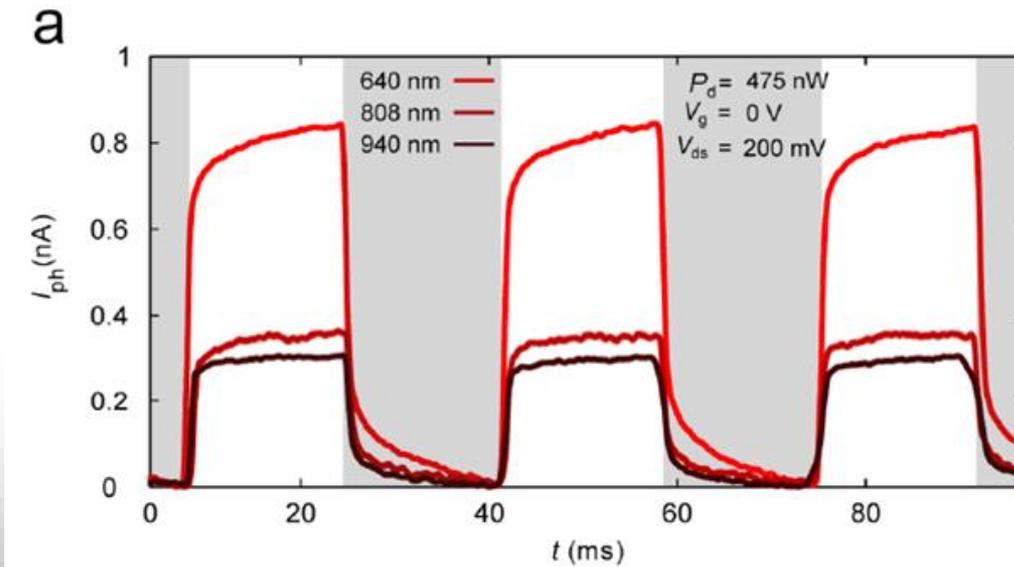
Michele Buscema,* Dirk J. Groenendijk, Sofya I. Blanter, Gary A. Steele, Herre S. J. van der Zant, and Andres Castellanos-Gomez*



6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.5 Fotorivelatori

Nel lavoro viene studiata la risposta ottica di transistor ad effetto di campo (FET) realizzati con fosforo nero con pochi strati (3–8 nm di spessore), in funzione della lunghezza d'onda, della potenza e della frequenza di eccitazione.



La *responsivity* (ovvero il segnale elettrico generato per unità di potenza ottica incidente) raggiunta a temperature ambiente è di 4.8 mA/W.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.5 Fotorivelatori

Diversi lavori sono stati fatti per aumentare la *responsivity* di un fotorivelatore a black-phosphorus.

Materials
Views

www.MaterialsViews.com

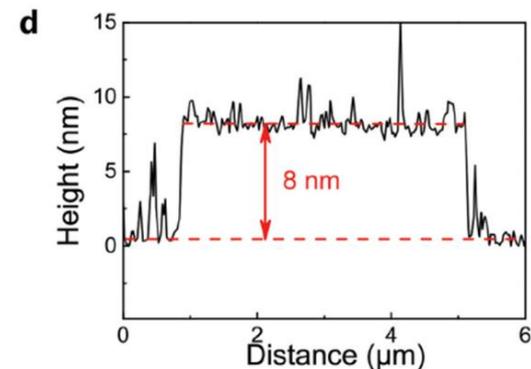
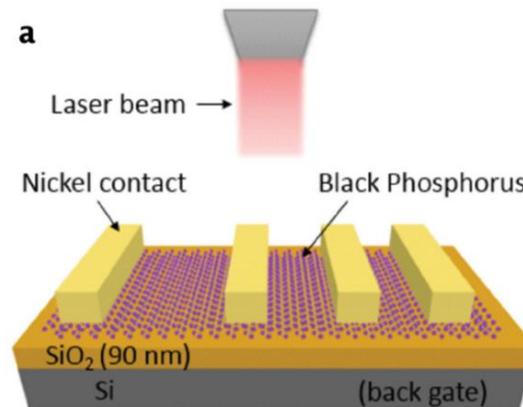
ADVANCED
MATERIALS

www.advmat.de

Broadband Black-Phosphorus Photodetectors with High Responsivity

Mingqiang Huang, Mingliang Wang, Cheng Chen, Zongwei Ma, Xuefei Li, Junbo Han, and Yanqing Wu*

Il fotorivelatore a black-phosphorus è basata su una configurazione a back-gate FET



Lo spessore del black-phosphorus è di 8 nm.

6.6 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS

6.6.5 Fotorivelatori

La *responsivity* dipende fortemente dalla temperatura.

