### **CAPITOLO 5**

## **6.1 INTRODUZIONE**

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 <sub>a)</sub> eterostruttura

Quando il moto è confinato in due direzioni parleremo di nanowire

DIMENSIONALITA

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.







#### 5.2.1 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  $\sigma$  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  $\pi$  fuori dal piano.



#### 5.2.1 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  $\pi$ , gli stati di legame sono detti  $\pi$  mentre quelli di antilegame  $\pi^*$ .

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



#### 5.2.1 Struttura Cristallina

Stesso discorso vale per i legami  $\sigma$ 



I legami  $\sigma$  sono responsabili delle proprietà strutturali del grafene, mentre i legami  $\pi$  delle proprietà elettroniche del grafene.

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' La discussione che segue si focalizza sulla struttura a bande del grafene che si origina dalla sovrapposizione degli elettroni  $\pi$ . 5

#### 5.2.1 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 (celeste) 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.



#### 5.2.1 Struttura Cristallina

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

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  $\overrightarrow{a_1}$  e  $\overrightarrow{a_2}$ .

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:

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

#### 5.2.1 Struttura Cristallina

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

Ogni atomo A può essere individuato da un vettore:

 $\overrightarrow{R_a} = n_1 \overrightarrow{a_1} + n_2 \overrightarrow{a_2}$ 

Mentre ogni atomo B dal vettore:

SISTEMI A BASS

DIMENSIONALITA

$$\overrightarrow{R_b} = \overrightarrow{R_a} + \overrightarrow{\Delta r}$$

Fissiamo il sistema di riferimento cartesiano xy in modo che l'asse x è coincidente con  $\overrightarrow{a_1}$ . In questa maniera l'asse y intercetterà l'atomo B opposto.





#### 5.2.1 Struttura Cristallina

Se riferiamo gli assi primitivi  $\overrightarrow{a_1}$  e  $\overrightarrow{a_2}$  al sistema di riferimento cartesiano, avremo le componenti:

$$\overrightarrow{a_1} = \sqrt{3}a_0\widehat{u_x}$$
$$\overrightarrow{a_2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\widehat{u_x} + \frac{3}{2}a_0\widehat{u_y}$$

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

$$\overrightarrow{\Delta r} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\widehat{u_x} + \frac{1}{2}a_0\widehat{u_y}$$



Unendo queste due espressioni è facile ottenere la relazione tra  $\overrightarrow{\Delta r}$  e gli assi primitivi  $\overrightarrow{a_1}$  e  $\overrightarrow{a_2}$ :

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

$$\overrightarrow{\Delta r} = \frac{1}{3} \left( \overrightarrow{a_1} + \overrightarrow{a_2} \right)$$

9

#### 5.2.2 Zona di Brillouin

La cella unitaria per il reticolo reciproco bidimensionale è dato da due vettori detti primitivi indicati con  $\overrightarrow{A_1} e \overrightarrow{A_2}$  definiti dalle relazioni standard con quelli  $\overrightarrow{a_1} e \overrightarrow{a_2}$  del reticolo:

$$\overrightarrow{a_{1}} \cdot \overrightarrow{A_{1}} = 2\pi \qquad \overrightarrow{a_{2}} \cdot \overrightarrow{A_{1}} = 0$$
  
da cui:  $\overrightarrow{A_{1}} \perp \overrightarrow{a_{2}}$   
 $\overrightarrow{a_{1}} \cdot \overrightarrow{A_{2}} = 0 \qquad \overrightarrow{a_{2}} \cdot \overrightarrow{A_{2}} = 2\pi$ 

da cui:  $A_2 \perp a_1$ 

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

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

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



#### 5.2.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

DIMENSIONALITA

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

L'uso del modello del legame forte per la loro descrizione presuppone che ciascun elettrone  $\pi$  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.

può aspettare che la funzione dell'onda elettronica  $\pi$  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.

Poiché ci sono due atomi in ogni cella unitaria (nei siti A e B), ci si

#### **5.2.3 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:

$$\begin{split} |\phi_{1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{a} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_{a}}} |\vec{R_{a}}\rangle \\ |\phi_{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{b} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_{b}}} |\vec{R_{b}}\rangle \end{split}$$

Quindi gli autostati possono essere scritti come:

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

e devono soddisfare l'equazione di Schrodinger:

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

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' dove  $\hat{H}$  è l'hamiltoniana del grafene e E è l'energia del singolo elettrone  $\pi$ .

#### **5.2.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte**

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

$$\langle \phi_1 | \widehat{H} | \psi 
angle = E \langle \phi_1 | \psi 
angle$$

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

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

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

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$$
$$H_{ij} = \langle \phi_i | \widehat{H} | \phi_j \rangle$$
$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \qquad \text{con } i, j = 1, 2$$

13

#### **5.2.3 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:

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

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

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

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

Questi elementi corrispondono all'energia necessaria affinché un elettrone 
$$\pi$$
 "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.

#### **5.2.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte**

Consideriamo quindi un sito reticolare A come origine, ovvero  $\overrightarrow{R_a} = 0$ . Consideriamo poi i tre siti reticolari B primi vicini al sito A scelto.



Questi saranno individuati dai tre vettori:

$$\overrightarrow{R_1} = \overrightarrow{\Delta r}$$
$$\overrightarrow{R_2} = \overrightarrow{\Delta r} - \overrightarrow{a_2}$$
$$\overrightarrow{R_3} = \overrightarrow{\Delta r} - \overrightarrow{a_1}$$



#### **5.2.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte**

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

$$H_{12} = \left\langle \phi_1 | \widehat{H} | \phi_2 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_a e^{i \vec{k} \cdot \vec{R_a}} \left\langle \overrightarrow{R_a} | \widehat{H} | \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_b e^{i \vec{k} \cdot \vec{R_b}} | \overrightarrow{R_b} \right) \right) \right\rangle$$

$$\begin{split} |\phi_{1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{a} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_{a}}} |\vec{R_{a}}\rangle \\ |\phi_{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{b} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_{b}}} |\vec{R_{b}}\rangle \end{split}$$

 $\overrightarrow{R_3}$ 

 $\overrightarrow{R_2}$ 

 $S_{ii} = \langle \phi_i | \phi_i \rangle$ 

 $\overrightarrow{R_1}$ 

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

Se assumiamo che:

$$\left\langle 0|\widehat{H}|\overrightarrow{R_{1}}\right\rangle = \left\langle 0|\widehat{H}|\overrightarrow{R_{2}}\right\rangle = \left\langle 0|\widehat{H}|\overrightarrow{R_{3}}\right\rangle = -t$$

si ottiene:

$$H_{12} = -\frac{1}{N}t\left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_1}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_2}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_3}}\right)$$

#### **5.2.3 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  $t \approx 2.75 \ eV$ .

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 similare.

L'integrale di sovrapposizione può essere visualizzato come una misura della somiglianza reciproca delle funzioni d'onda di due stati di base.  $\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}$  $H_{ij} = \langle \phi_i | \widehat{H} | \phi_j \rangle$  $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ 

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  $H_{12}$ .

#### 5.2.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

Detta:

$$\langle 0 | \overrightarrow{R_1} \rangle = \langle 0 | \overrightarrow{R_2} \rangle = \langle 0 | \overrightarrow{R_3} \rangle = s$$

si ha che:

$$S_{12} = \frac{1}{N} s \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_1}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_2}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_3}} \right) \qquad H_{12} = -\frac{1}{N} t \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_1}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_2}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_3}} \right)$$

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:

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

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

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

$$H_{21} = H_{12}^* = -\frac{1}{N} t \left( e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R_1}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R_2}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R_3}} \right)$$

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

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

#### **5.2.3 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:

$$0 = E_{2pz}^2 + E^2 - 2E_{2pz}E - t^2 \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_1}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_2}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_3}}\right) \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R_1}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R_2}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R_3}}\right)$$

Occorre adesso sviluppare il prodotto ricordando le espressioni per  $\overrightarrow{R_1}, \overrightarrow{R_2} \in \overrightarrow{R_3}$ .

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

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

$$\overrightarrow{R_1} = \overrightarrow{\Delta r}$$
$$\overrightarrow{R_2} = \overrightarrow{\Delta r} - \overrightarrow{a_2}$$
$$\overrightarrow{R_3} = \overrightarrow{\Delta r} - \overrightarrow{a_1}$$

Oppure con indici diversi e quindi

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R_{i}}}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R_{j}}} = e^{i\vec{k}\cdot\left(\vec{R_{i}}-\vec{R_{j}}\right)} = e^{i\vec{k}\cdot\left(\vec{a_{i-1}}-\vec{a_{j-1}}\right)}$$

#### **5.2.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte**

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

 $0 = E_{2pz}^2 + E^2 - 2E_{2pz}E - t^2\left(3 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a_1}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a_2}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a_1}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a_2} - i\vec{k}\cdot\vec{a_1}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a_2}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a_1}} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a_2}}\right)$ 

Sostituendo le espressioni:

$$\overrightarrow{a_1} = \sqrt{3}a_0\widehat{u_x}$$
$$\overrightarrow{a_2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\widehat{u_x} + \frac{3}{2}a_0\widehat{u_x}$$

Si ha:

0=  $E_{2pz}^{2} + E^{2} - 2E_{2pz}E$ -  $t^{2}\left(3 + e^{i\sqrt{3}a_{0}k_{x}} + e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}a_{0}k_{x} + i\frac{3}{2}a_{0}k_{y}} + e^{-i\sqrt{3}a_{0}k_{x}} + e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}a_{0}k_{x} + i\frac{3}{2}a_{0}k_{y}} + e^{-i\frac{\sqrt{3}}{2}a_{0}k_{x} - i\frac{3}{2}a_{0}k_{y}} + e^{i\frac{\sqrt{3}}{2}a_{0}k_{x} - i\frac{3}{2}a_{0}k_{y}}\right)$ 

#### 5.2.3 Bande di energia - Metodo del Legame Forte

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

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

Quindi:

$$0 = E_{2pz}^{2} + E^{2} - 2E_{2pz}E - t^{2}\left[3 + 2\cos(\sqrt{3}a_{0}k_{x}) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a_{0}k_{x}\right)\cos\left(\frac{3}{2}a_{0}k_{y}\right)\right]$$

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

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

#### **5.2.3 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.



SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' In riferimento alla Figura, si noti che queste due energie sono degeneri solo nei punti ad energia più bassa. 22

#### **5.2.3 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:

$$E = E_{2p_z} \pm \frac{3}{2}a_0t\sqrt{\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2} \qquad E = E_{2p_z} \pm \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}a_0k_x) + 4\cos(\frac{\sqrt{3}}{2}a_0k_x)\cos(\frac{3}{2}a_0k_y)}$$

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' Per questo motivo, il grafene è un semiconduttore a band gap zero. 23

#### **5.2.3 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:

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{3}{2\hbar} a_0 t \qquad \left[ E = E_{2p_z} \pm \frac{3}{2} a_0 t \sqrt{\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2} \right]$$

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:

$$E_F = v\hbar k_F$$
 24

#### 5.2.4 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  $k \ge k + dk$  sarà:

$$dV_k = 2\pi k dk$$

Abbiamo assunto che un singolo stato elettronico ha momento  $\vec{k} = k_x \widehat{u_x} + k_y \widehat{u_y}$  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:

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

#### 5.2.4 Densità degli stati

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

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

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:  $dN = \frac{2V_0EdE}{\pi v^2\hbar^2}$ 

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

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

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

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

#### 5.3.1 Bande di energia

In una struttura *quantum wire* il moto degli elettroni nella banda di conduzione è confinato in due dimensioni ( $x \in y$ ), 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:



#### 5.3.1 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:

$$\Psi_z(z) = A e^{ik_z z}$$

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' dove A è la costante di normalizzazione.

#### 5.3.1 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:

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

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

$$E_{x,y} = E_x + E_y \tag{29}$$

#### 5.3.1 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:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi nx}{L_x}\right)$$
$$\Psi(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi my}{L_y}\right)$$

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

e le rispettive energie sono:

#### 5.3.1 Bande di energia

$$(\mathbf{E}_{x})_{n} = \frac{\hbar^{2}(k_{x}^{2})_{n}}{2m^{*}} = \frac{\hbar^{2}\pi^{2}n^{2}}{2m^{*}L_{x}^{2}}$$
$$(\mathbf{E}_{y})_{m} = \frac{\hbar^{2}(k_{y}^{2})_{m}}{2m^{*}} = \frac{\hbar^{2}\pi^{2}m^{2}}{2m^{*}L_{y}^{2}}$$

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

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

#### 5.3.2 Densità degli stati

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

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

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

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



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

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

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' dove L è la lunghezza del quantum wire.

#### 5.3.2 Densità degli stati

Procedendo analogamente come fatto per le eterostrutture 2D:

$$d[E_{z}(k_{z})] = \frac{\hbar^{2}}{m^{*}}k_{z}dk_{z} = \frac{\hbar^{2}}{m^{*}}\sqrt{\frac{2m^{*}E_{z}(k_{z})}{\hbar^{2}}}dk_{z} \qquad E_{z}(k_{z}) = \frac{\hbar^{2}k_{z}^{2}}{2m^{*}}$$
  
Sostituendo, si ha:  
$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi}\sum_{n,m}\int_{0}^{+\infty}\delta\left[E_{z}(k_{z}) + (E_{x})_{n} + (E_{y})_{m} - E\right]dk_{z}$$
$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{\frac{m^{*}}{2}\sum_{n,m}}\int_{0}^{+\infty}\delta\left[E_{z}(k_{z}) + (E_{x})_{n} + (E_{y})_{m} - E\right]\frac{1}{\sqrt{E_{z}(k_{z})}}dE_{z}$$

$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2}} \sum_{n,m} \int_0^{+\infty} \delta\left[ \mathbf{x} + (\mathbf{E}_x)_n + (\mathbf{E}_y)_m - E \right] \frac{1}{\sqrt{\mathbf{x}}} d\mathbf{x}$$

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



#### 5.3.2 Densità degli stati

$$g_{1D}(E) = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2}} \sum_{n,m} \int_0^{+\infty} \delta\left[ \mathbf{x} + (\mathbf{E}_x)_n + (\mathbf{E}_y)_m - E \right] \frac{1}{\sqrt{\mathbf{x}}} d\mathbf{x}$$

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

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.



#### 5.3.3 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. 'FMLA BASSA DIMENSIONALITA

#### 5.3.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Introduciamo le coordinate cilindriche  $\rho$ ,  $\theta$  e z così come definiti in Figura.

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

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



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

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

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

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

In questo modo possiamo assumere come condizione al contorno che  $\Psi(\vec{r})$  si annulli sulla superficie del nanowire.
#### 5.3.3 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:

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

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:

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

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

#### 5.3.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Calcoliamo singolarmente le derivate dell'equazione di Schrodinger:

 $-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial \rho^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial z^2} \right] = E \Psi(\vec{r}) \quad \Psi(\vec{r}) = u(\rho) \Theta(\theta) Z(z)$  $\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial\Psi(\vec{r})}{\partial\rho}\right) = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left[\rho u'(\rho)\Theta(\theta)Z(z)\right] = \frac{1}{\rho}u'(\rho)\Theta(\theta)Z(z) + u''(\rho)\Theta(\theta)Z(z)$  $\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial \theta^2} = \frac{1}{\rho^2} u(\rho) \Theta''(\theta) Z(z)$  $\frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial z^2} = -u(\rho)\Theta(\theta)Z(z)k_z^2 \qquad \qquad Z(z) = e^{ik_z z}$ e quindi:  $-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \frac{1}{\rho} u'(\rho) \Theta(\theta) Z(z) + u''(\rho) \Theta(\theta) Z(z) + \frac{1}{\rho^2} u(\rho) \Theta''(\theta) Z(z) \right|$  $-u(\rho)\Theta(\theta)Z(z)k_z^2 = Eu(\rho)\Theta(\theta)Z(z)$ 'EMI A BASS 38 DIMENSIONALITA

#### 5.3.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

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

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  $\rho^2$  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  $\theta$  e né da  $\rho$ :

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

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

 $\Theta^{\prime\prime}(\theta) + C\Theta(\theta) = 0$ 

#### 5.3.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

la cui soluzione generale è:

$$\Theta(\theta) = \mathbf{A}e^{i\sqrt{C}\theta} + \mathbf{B}e^{-i\sqrt{C}\theta}$$

 $\Theta^{\prime\prime}(\theta) + C\Theta(\theta) = 0$ 

Per soddisfare la periodicità di  $\theta$  di  $2\pi$  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:

 $\Theta(\theta) = Ae^{il\theta} + Be^{-il\theta}$  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  $u(\rho)$ 

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

#### 5.3.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Introduciamo:

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

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

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

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



Le soluzioni sono le armoniche cilindriche di Bessel:

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

#### 5.3.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

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

$$\Psi(\vec{r}) = aJ_l \left( \sqrt{\frac{2m^*\varepsilon}{\hbar^2}} \rho \right) \left( Ae^{il\theta} + Be^{-il\theta} \right) e^{ik_z z}$$

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  $\alpha_{n,l}$ 



#### 5.3.3 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:

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

Sostituendo l'espressione  $\mathcal{E} = E - \frac{\hbar^2 k_Z^2}{2m^*}$ 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.

#### 5.3.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

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

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

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* :

$$a^{2} = \frac{1}{\int_{0}^{R} J_{l} \left(\sqrt{\frac{2m^{*}\varepsilon}{\hbar^{2}}}\rho\right)^{2} d\rho}$$

#### 5.3.3 GaAs Nanowire: Subbande e densità di probabilità

Così come l'energia delle subbande dipende dai due numeri quantici  $n \in l$ , 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 localizzata 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  $\rho$  for a 10 nm GaAs nanowire. n set to 1 and l increased in increments of 1.

#### 5.3.3 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  $\rho$  for a 10 nm GaAs nanowire. l set to 0 and n increased in increments of 1.

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

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' I valori di  $(E_x)_n$ ,  $(E_y)_m$  e  $(E_z)_l$  possono essere determinati risolvendo il problema della buca di potenziale finita. 47

#### 5.4.1 Densità degli stati

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

$$g_{1D}(E) = 2\sum_{n,m,l} \delta\left[ (\mathbf{E}_x)_n + (\mathbf{E}_y)_m + (\mathbf{E}_z)_l - E \right]$$

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.



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

#### 5.4.2 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:

$$\begin{cases} x = rsen\theta cos\phi \\ y = rsen\theta sen\phi \\ z = rcos\theta \end{cases}$$

#### 5.4.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

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

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

Definiamo l'operatore Legendriano come:

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

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.

#### 5.4.2 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  $\Upsilon(\theta, \phi)$ , ovvero:

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

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

si ha che:

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

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

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

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' Quindi, fissato r, possiamo determinare le funzioni angolari risolvendo la parte angolare dell'equazione di Schordinger. 51

#### 5.4.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

 $\Lambda^{2}\Upsilon(\theta,\phi) = \mathcal{E}\Upsilon(\theta,\phi)$ 

dove 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:

$$\mathcal{E}\Upsilon(\theta,\varphi) = Ae^{im_l\varphi}P_l(\cos\theta)$$

dove  $P_l(cos\theta)$  sono polinomi di Legendre in seno e coseno e  $l \in m_l$  sono numeri interi. Fissato  $l, m_l$  può assumere sono 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  $\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^{2}\frac{\partial R(r)}{\partial r} + \frac{1}{\Upsilon(\theta,\phi)}\Lambda^{2}\Upsilon(\theta,\phi) = -\frac{2mr^{2}E}{\hbar^{2}}$ nella sola parte radiale: $\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}r^{2}\frac{\partial R(r)}{\partial r} - l(l+1) = -\frac{2mEr^{2}}{\hbar^{2}}$ 52

#### 5.4.2 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

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

#### 5.4.2 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 sen(kr) e cos(kr).

#### 5.4.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica

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

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



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

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

Abbiamo quindi un'autofunzione per ogni l.

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

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

da cui:

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

5.4.2 Livelli energetici in una buca di potenziale sferica



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. 56

#### 5.4.3 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.

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' Prendiamo in considerazione quantum dot di semiconduttori, *semiconductor quantum dots*.



#### 5.4.3 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.



#### 5.4.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

Definiamo:

 $f_n \in f_p$  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  $\langle ... \rangle$  la media su tutti i quantum dot, la rate netta di cattura diventa:

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

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  $\tau_D$ , possiamo scrivere che in condizioni stazionarie:

$$\frac{\langle f_n f_p \rangle}{\tau_D} = v_n n (1 - \langle f_n \rangle) - n_1 \langle f_n \rangle = v_p p (1 - \langle f_p \rangle) - p_1 \langle f_p \rangle$$
<sup>59</sup>

#### 5.4.3 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  $\tau_e$  da una trappola, se si suppone che non ci siano altri meccanismi di perdita, è dato da empiricamente da:

$$au_e, au_p pprox au_o e^{rac{E_{loc}}{KT}}$$

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

 $con \tau_o \approx 10 \ ps.$ 

#### 5.4.3 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,  $\tau_e \in \tau_D$  sono sempre confrontabili ad alte temperature.



#### 5.4.3 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  $E_{F_n}$  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:  $\langle f_n f_n \rangle$ 

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

$$v_n n(1 - \langle f_n \rangle) - n_1 \langle f_n \rangle = v_p p (1 - \langle f_p \rangle) - p_1 \langle f_p \rangle = 0$$
<sup>62</sup>

#### 5.4.3 Distribuzione termica e non-termica della popolazione

Da cui ricavare le densità dei portatori liberi:

$$\frac{n}{n_{1}} = \frac{\langle f_{n} \rangle}{v_{n}(1 - \langle f_{n} \rangle)}$$

$$\frac{p}{p_{1}} = \frac{\langle f_{p} \rangle}{v_{p}(1 - \langle f_{p} \rangle)}$$

$$v_{n} n(1 - \langle f_{n} \rangle) - n_{1} \langle f_{n} \rangle = 0$$

$$v_{p} p(1 - \langle f_{p} \rangle) - p_{1} \langle f_{p} \rangle = 0$$

$$v_{n} \text{ rate di cattura}$$

$$n_{1} \text{ rate di fuga}$$

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

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

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

Similarmente per le buche.

DIMENSIONALITA

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

#### 5.4.3 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  $\tau_e$ ,  $\tau_p >> \tau_D$ .

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:

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

 $p_1$  rate di fuga buche

dove  $f_n \in f_p$  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. 64

MI A RASS DIMENSIONALITA

#### 5.4.4 Statistica dei portatori: Rate Equations e Random Population

Il metodo convenzionale basato sulle *rate-equation* considera la popolazione dell' *i*-th (non degenere) 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,  $\gamma_i^j$  denota se l' *i*-th livello elettronico del *j*-th (j = 1, ...  $N_D$ ) 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 elettronebuca (formate da un elettrone e una buca in a stati singola-particella con gli stessi numeri quantici).

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' Indichiamo con  $f_1$  e  $f_2$  le popolazioni dei due livelli ( $0 \le f_i \le 1$ ).



#### 5.4.4 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  $\tau_r$  per i due livelli verso il ground state, mentre indichiamo con  $\tau_0$  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:

$$-\frac{f_2}{\tau_R} - \frac{f_2(1-f_1)}{\tau_0} + G - \frac{f_1}{\tau_r} + \frac{f_2(1-f_1)}{\tau_0} = 0$$
<sup>66</sup>

5.4.4 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,  $f_1N_D$  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  $f_1N_D$  quantum dot già pieni con una coppia elettrone-lacuna, allora  $f_2 > 0$ , contraddicendo l'ipotesi che  $f_2 = 0$ .

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

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

#### 5.4.4 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  $\gamma^j$ .

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

$$\sum_{k} N_{k} = N_{D}$$

#### 5.4.4 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.



#### 5.4.4 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:

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

#### 5.4.4 Statistica dei portatori: Rate Equations e Random Population

Le master-equation (senza eccitazione esterna) sono:

1 . . .

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

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

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

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

$$11$$

$$11$$

$$\tau_r$$

$$10$$

$$\tau_r$$

$$00$$

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:

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

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' dove  $\lambda = \langle n \rangle$  è il numero medio di portatori nell'insieme dei quantum dot, ed è determinato dal livello di eccitazione esterno. 71

# **5.5 FOSFORENE E BLACK PHOSPHORUS**

#### 5.5.1 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:

 $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^6$ ,  $3s^2$ ,  $3p^3$ 

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  $\sigma$ .

VIIIb 📃 alkali metals 🔲 other metals noble gases Ia 📕 alkaline earth metals other nonmetals Ianthanides 13 14 15 16 17 2 īΗ шь IVb VЬ VIb VIa VIIb VIIa 2 II a actinides transition metals halogens He IVa Va. III a <sup>2</sup>Li Be R C. Ne 14 17 18 <sup>3</sup>Na IVa VIa 12 Si P Mg **A1** C1 Ar IIIb\*\*\* IVb Vb VIb VIIb IЬ IIЬ VIIIE 19 35 36 23 24 25 26 27 29 30 32 <sup>4</sup> K Ca Sc Τi ۷ Cr Mn Br Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Kr 42 43 39 40 41 44 45 46 47 48 49 50 53 54 5 Rb Sr Y. Zr Nb Mo Τc Ru Rh Pd Ag Cd Xe In Sn Sb Te 56 57 72 73 74 75 76 55 78 79 80 82 83 84 85 86 6 Cs Ba w Pt La Ηf Τa Re Os Au T1 Pb Bi Ir. Hg Po At Rn 88 89 104 105 106 107 108 109 110 111 112 Ra Ac 62 68 Pr Nd Ρm Sm Eu Gd Тb Dy Er 6 Ce Ho Τm Yb Lu 90 91 92 93 94 95 97 98 99 100 101 102 103 96 7 Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr 3p 3d 3sP (ground state) P (excited state)

sp<sup>3</sup>d hybridization

Non necessariamente avviene la promozione di un elettrone nell'orbitale d e infatti il fosforo oltre al composto PCl<sub>5</sub> in cui è presente ibridazione  $sp^3d$ , forma composti come PCl<sub>3</sub> in cui è ibridato  $sp^3$ .

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' 18
#### 5.5.1 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.





I 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.



#### 5.5.1 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 debole 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.



#### 5.5.1 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  $d_1 = 2.224$  Å mentre il legame tra due atomi di fosforo di due strati diversi è lungo  $d_2 = 2.244$  Å. 75

### 5.5.2 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  $a = d_2 cos \varphi_2$ 



#### 5.5.2 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:  $a, d_1 \in \varphi_1$ .

Determiniamo la cella fondamentale considerando questa struttura 2D.

#### 5.5.2 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,  $\overrightarrow{c_0} = c_0 \widehat{u_x}$  e  $\overrightarrow{a_0} = a_0 \widehat{u_y}$ 

E' facile determinare che 
$$a_0 = 3.314$$
 Å mentre  $c_0 = 4.376$  Å . 78

#### 5.5.2 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 1/2.

Quindi non è una cella unitaria.

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' La sua area è pari a  $A=a_0c_0$ 

#### 5.5.2 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. 80

FMLA BASS DIMENSIONALITA

#### 5.5.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

La scelta dei due vettori sarà:



Se scomponiamo i due vettori  $\overrightarrow{\tau_1}$  e  $\overrightarrow{\tau_2}$  lungo gli assi x e y ed esprimiamo le componenti in termini di  $a_0$  e  $c_0$ , è facile verificare che:

$$\overrightarrow{\tau_1} = \frac{c_0}{2}\widehat{u_x} + \frac{a_0}{2}\widehat{u_y}$$
$$\overrightarrow{\tau_2} = a_0\widehat{u_y}$$
81

#### 5.5.2 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:

$$A = 2(\overrightarrow{\tau_1} \times \overrightarrow{\tau_2}) = 2\frac{a_0c_0}{2} = a_0c_0$$

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

### 5.5.2 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:



#### 5.5.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

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



### 5.5.2 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. 85

#### 5.5.2 Cella primitiva e Zona di Brillouin

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



#### 5.5.3 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  $\phi_{\vec{k}}^{\nu}(\vec{r})$  per le funzioni d'onda degli elettroni di valenza:

$$(H+V^R)\phi^{\nu}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathcal{E}^{\nu}_{\vec{k}}\phi^{\nu}_{\vec{k}}(\vec{r})$$

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

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

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

#### 5.5.3 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.

#### 5.5.3 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.

#### 5.5.3 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  $\alpha$  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  $E_H$ .

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

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' Le distanze *r* invece le si normalizzano rispetto al raggio di Bohr.

#### 5.5.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Per gli ioni di fosforo, i parametri  $V_1$ ,  $V_2$  e  $\alpha$  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:



#### 5.5.3 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<sup>4+</sup>. 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).

	3 <i>s</i>	3 <i>p</i>	3 <i>d</i>
Calculated	(1 <i>s</i> ) -4.777	(2 <i>p</i> ) -3.972	(3 <i>d</i> ) -2.762
Experiment <sup>13)</sup>	-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.

#### 5.5.3 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.

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA' 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.

#### 5.5.3 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

94

#### **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:

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

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.

#### 5.5.3 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 zincoblenda. 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.

DIMENSIONALITA

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

#### 5.5.3 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:

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

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

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

#### 5.5.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

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

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

dove la somma è intesa su tutti vettori  $\vec{G}$  del reticolo reciproco del fosforene. La funzione d'onda è normalizzata sul volume  $\Omega$  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 Schordinger 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:

$$\left[\mathcal{E}-\mathcal{E}_{\vec{k}-\vec{G_{i}}}^{0}\right]c_{\vec{k}-\vec{G_{i}}}=\sum_{j}U_{\vec{G_{j}}-\vec{G_{i}}}c_{\vec{k}-\vec{G_{j}}}$$

SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

dove  $U_{\overrightarrow{G_i}-\overrightarrow{G_i}}$  sono le componenti di Fourier del potenziale.

### 5.5.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Il risultato restituisce la struttura a banda del fosforene:



#### 5.5.3 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.

> E' semiconduttore un а gap diretto е il minimo è in corrispondenza del punto Z, ovvero il punto della zona di Brillouin individuato dalla direzione (001).

SISTEMI A BASSA

DIMENSIONALITA'



99

In quel punto, il gap di energia è 0.3 V 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  $\Gamma$  l'energy gap è di 2 eV.

#### 5.5.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Note le relazioni di dispersione  $\mathcal{E}_{n,\vec{k}}$ , 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.

#### 5.5.3 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).

3	$\left(\frac{m^*}{m}\right)_x$	$\left(\frac{m^*}{m}\right)_y$	$\left(\frac{m^*}{m}\right)_z$	averaged
Hole	0.09	0.81	0.36	0.20
Electron	0.09	1.16	0.17	0.16

#### 5.5.3 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



#### 5.5.3 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.



#### 5.5.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Per diversi strati sovrapposti di fosforene:



#### 5.5.3 Struttura a Bande e Densità degli Stati

Osserviamo come l'energy gap nel punto  $\Gamma$  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.

#### 5.5.4 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 ~ 20,000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> a temperatura ambiente. Tuttavia, poiché il grafene non ha un gap di energia, non può essere usato per realizzare dispositivi logici.



### 5.5.4 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 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> su un campione di 10 nm, superiore a quelli del silicio, registrando un'ovvia dipendenza dallo spessore del campione.

nature nanotechnology Published ONLINE: 2 MARCH 2014 | DOI: 10.1038/NNANO.2014.35

#### Black phosphorus field-effect transistors

Likai Li<sup>1</sup>, Yijun Yu<sup>1</sup>, Guo Jun Ye<sup>2</sup>, Qingqin Ge<sup>1</sup>, Xuedong Ou<sup>1</sup>, Hua Wu<sup>1</sup>, Donglai Feng<sup>1</sup>, Xian Hui Chen<sup>2</sup>\* and Yuanbo Zhang<sup>1</sup>\*

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<sup>5</sup> 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 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> 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.

#### 5.5.4 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<sup>5</sup>. 108
### 5.5.5 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,<sup>1,2,3,\*</sup> A. S. Rodin,<sup>4</sup> A. Carvalho,<sup>5</sup> Yongjin Jiang,<sup>6</sup> Han Wang,<sup>1</sup> Fengnian Xia,<sup>2</sup> and A. H. Castro Neto<sup>4,5</sup>
<sup>1</sup>IBM T. J. Watson Research Center, 1101 Kitchawan Rd., Yorktown Heights, New York 10598, USA
<sup>2</sup>Department of Electrical Engineering, Yale University, New Haven, Connecticut 06511, USA
<sup>3</sup>Department of Electrical & Computer Engineering, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455, USA
<sup>4</sup>Boston University, 590 Commonwealth Ave., Boston, Massachusetts 02215, USA
<sup>5</sup>Graphene Research Centre & Department of Physics, National University of Singapore, 117542, Singapore
<sup>6</sup>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.

### 5.5.5 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.

### 5.5.5 Fotorivelatori

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



### 5.5.5 Fotorivelatori

SISTEMI A BASS

DIMENSIONALITA

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



### 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\*



### 5.5.5 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.

### 5.5.5 Fotorivelatori

Diversi lavori sono stati fatti per aumentare la *responsivity* di un fotorivelatore a blackphosphorus.

Materials Views



www.MaterialsViews.com

# 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



SISTEMI A BASSA DIMENSIONALITA'

Lo spessore del black-phosphorus è di 8 nm.

### 5.5.5 Fotorivelatori

La *responsivity* dipende fortemente dalla temperatura.

