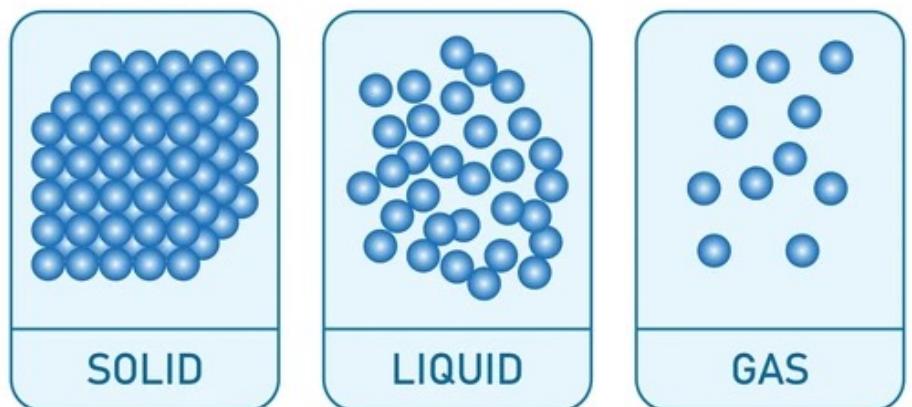


SOLIDI



shutterstock.com · 2213509885

OBIETTIVI:

- Familiarizzare con la struttura dei solidi.
- Capire la differenza tra il legame nelle molecole in fase gassosa e nelle molecole in fase solida.
- Descrivere importanti proprietà dei solidi usando la teoria delle bande

SOMMARIO

- ▶ Cristalli
- ▶ Conduttività elettrica
- ▶ Modello dell'elettrone libero
- ▶ Moto degli elettroni in una struttura periodica
- ▶ Teoria delle bande
- ▶ Conduttori, semiconduttori e isolanti
- ▶ Tipi di solidi

Bibliografia

Capitolo 6 del libro Alonso-Finn
“Fundamental University Physics. III
Quantum and Statistical Physics”

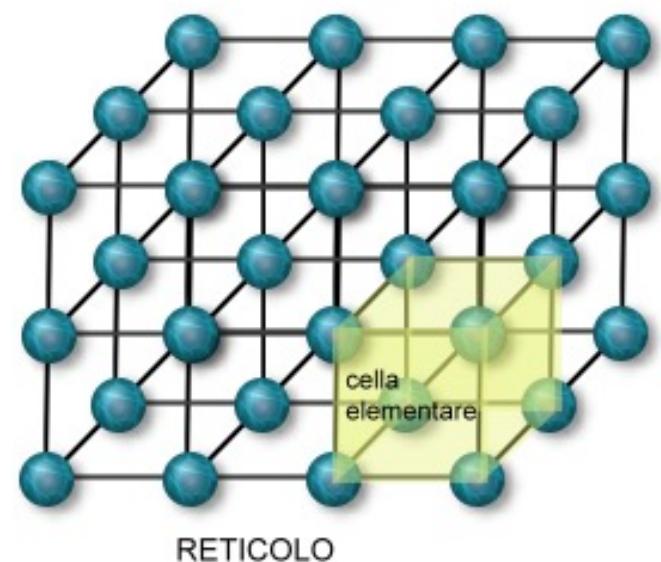


Gases vs. Solids

- ▶ Nei gas, la distanza media tra le molecole è molto più grande della dimensione delle molecole e le forze intermolecolari sono più deboli delle forze che mantengono gli atomi uniti nelle molecole. Per cui, in un gas le molecole mantengono la loro **individualità**.
- ▶ In un solido, gli atomi (o le molecole) sono impacciati e tenuti insieme in posizioni per lo più fisse da forze elettromagnetiche, dello stesso ordine di grandezza delle forze che tengono insieme le molecole. Le proprietà delle molecole/atomi nei solidi sono modificate dalla presenza dei vicini.
- ▶ Dal punto di vista della meccanica quantistica, determinare la struttura di un solido consiste nel trovare una configurazione stabile dei nuclei e degli elettroni che interagiscono e si muovono secondo le leggi della quanto-mecanica. La configurazione esatta non si può trovare, per cui diverse approssimazioni vengono effettuate a seconda del tipo di solido.
- ▶ Le due differenze principali tra la struttura di un solido e di una molecola sono il numero di atomi e la regolarità della loro disposizione.

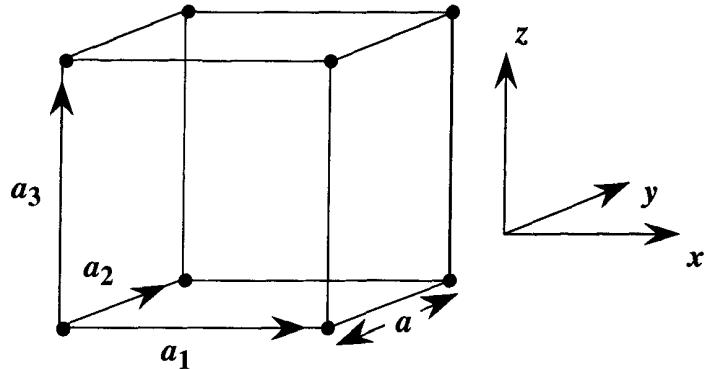
Periodicità

- ▶ Alcuni solidi, mostrano una **disposizione regolare** degli atomi o di gruppi di atomi. Questa struttura è chiamata reticolo cristallino.
- ▶ In un reticolo regolare si può individuare una cella elementare: la minima porzione di volume che ripetendosi ricopre l'intero solido.
- ▶ Tutte le proprietà del solido rispecchiano tale struttura regolare, per cui possiamo derivare le proprietà dell'intero solido dalle proprietà di una singola cella elementare moltiplicando per il numero di celle che costituiscono il solido.



Reticolo cristallino

Un reticolo è definito da 3 vettori (a_1, a_2, a_3) e ogni punto del reticolo (R') può essere ottenuto per traslazione da un altro punto (R):

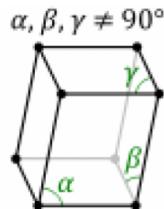


$$R' = R + m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3$$

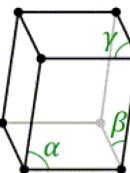
con m_1, m_2, m_3 interi.

7 sistemi cristallini

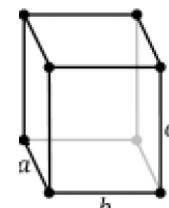
triclinic: $a \neq b \neq c$ and $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



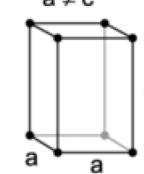
monoclinic: $a \neq b \neq c$ and $\alpha \neq 90^\circ$, $\beta = \gamma = 90^\circ$



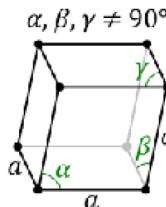
orthorhombic: $a \neq b \neq c$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



tetragonal: $a = b \neq c$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



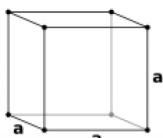
rhombohedral: $a = b = c$ and $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



hexagonal: $a = b \neq c$ and $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$



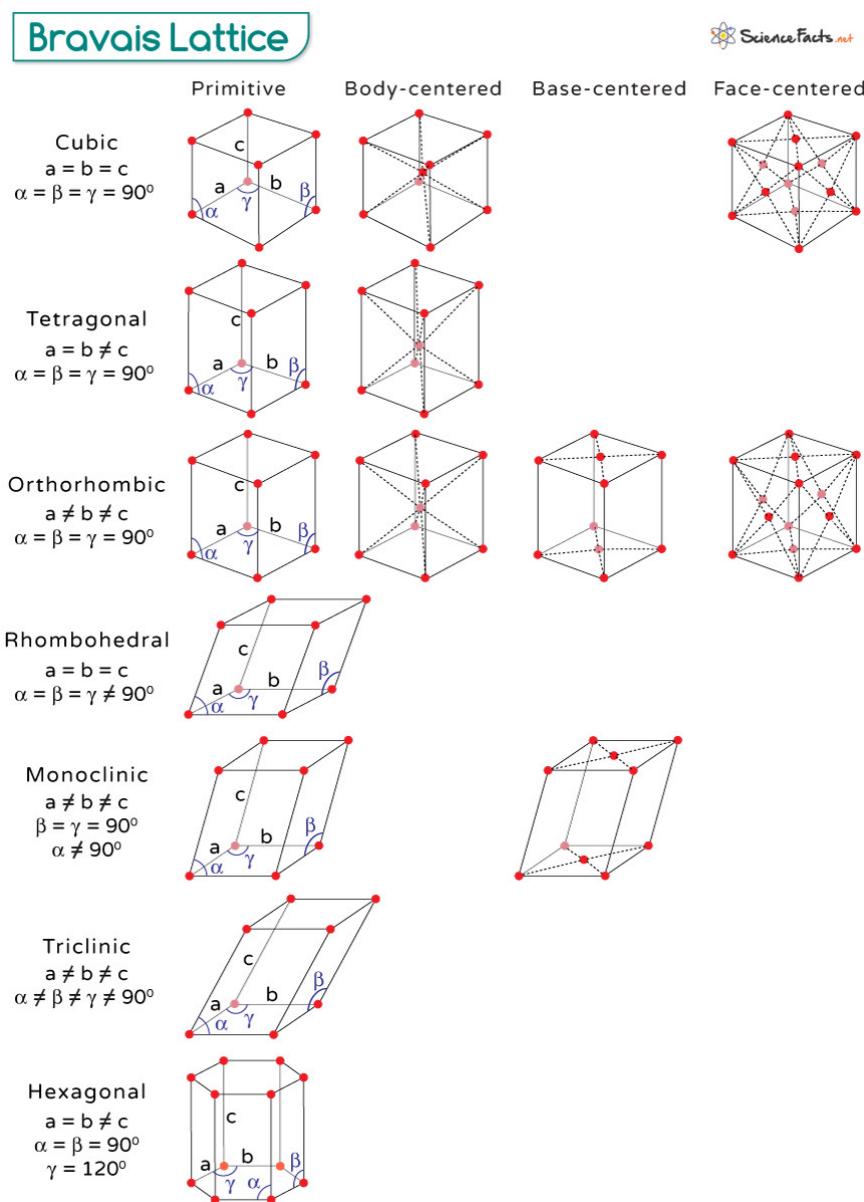
cubic $a = b = c$ and $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



α is the angle between b and c

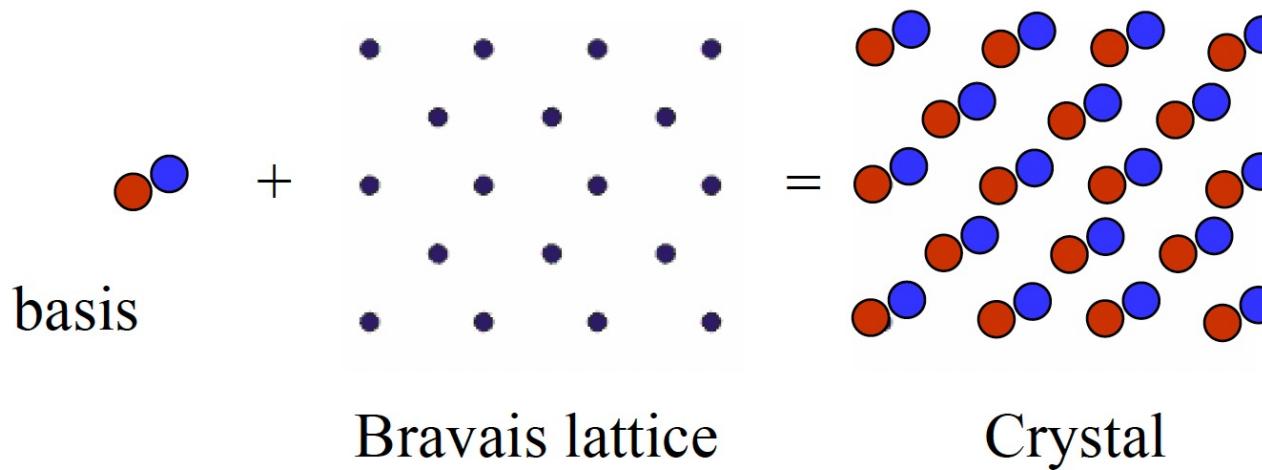
Reticoli di Bravais

- Per lo stesso sistema cristallino, ci possono essere diversi reticoli di Bravais.
- I punti di un reticolo di Bravais non necessariamente corrispondono alla posizione degli atomi.

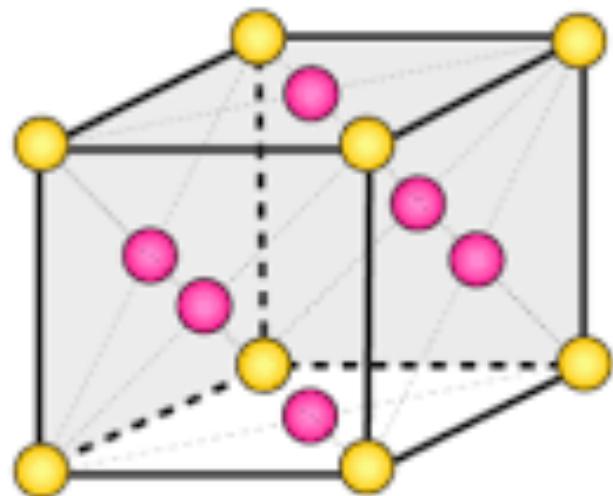


Base

- ▶ Base= numero di oggetti fisici, e.g. atoms, ad ogni punto del reticolo



Reticolo nei semiconduttori



Face-centred Cubic Unit Cell (FCC)

La maggior parte dei semiconduttori ha un reticolo di tipo FCC con 2 atomi per base con coordinate

$$(000) \text{ e } \left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$$

Semiconduttori elentari come Si, Ge, C appartengono a questa categoria così come anche molti altri, come GaAs, AlAs, CdS...

Problem 1

Calcolare la densità atomica (numero di atomi per volume) del Si, sapendo che

- ▶ Si costante reticolare = 5.43 Å
- ▶ Reticolo cristallino = fcc

Lo stato solido

- ▶ L'hamiltoniano che descrive lo stato solido è

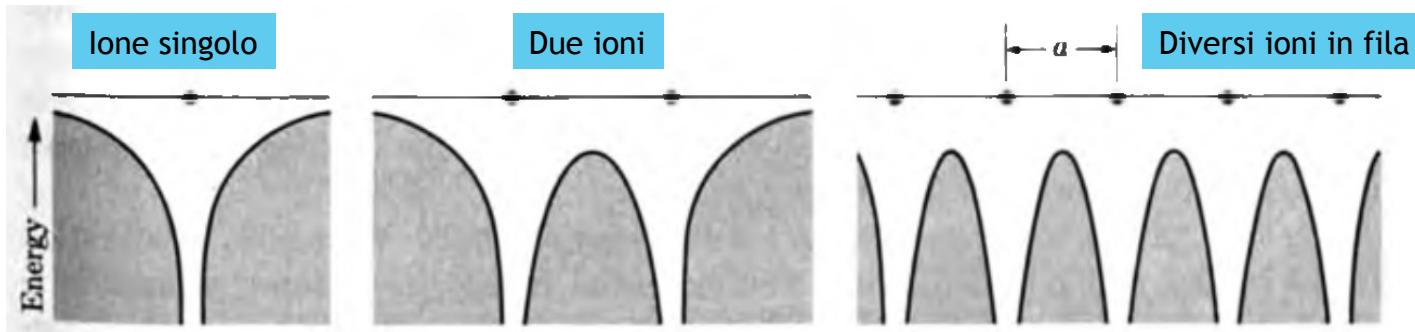
$$\hat{H} = \sum_l \frac{\hat{P}_l^2}{2m_l} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq l'} \frac{q_l q_{l'}}{|\hat{R}_l - \hat{R}_{l'}|}$$

con l = numero di elettroni e nuclei, m_l massa degli elettroni o dei nuclei e q_l la loro carica.

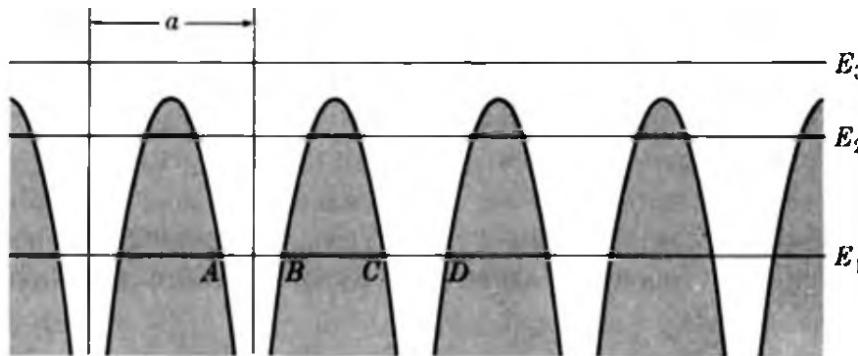
- ▶ Tale equazione è risolvibile esattamente solo per un massimo di 10-20 atomi, non per i 10^{23} atomi presenti in una mole di materia.
- ▶ Sono necessarie delle approssimazioni, la cui validità viene confermata dai dati sperimentali.
- ▶ Uno dei modelli più semplici è quello del gas di elettroni liberi, detto anche modello di Fermi.

Moto degli elettroni nei solidi

- ▶ Quando un elettrone è nelle vicinanze di uno ione, risente dell'energia potenziale Coulombiana, proporzionale a $1/r$
- ▶ Quando ci sono diversi ioni, come in un reticolo tridimensionale, l'energia potenziale di un elettrone che si muove nel reticolo avrà la stessa periodicità del reticolo e si ripeterà da una cella all'altra



Livelli energetici in un reticolo cristallino lineare

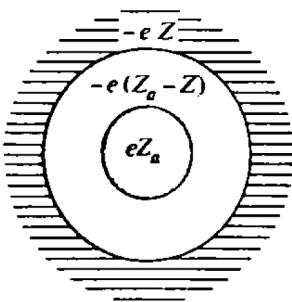


- ▶ Gli elettroni più interni (e.g. in E_1) in un cristallo sono fortemente localizzati e le loro energie e funzioni d'onda possono essere considerate le stesse che negli atomi isolati.
- ▶ Un elettrone con energia E_2 non è legato fortemente a uno ione in particolare e superando la barriera di potenziale potrebbe muoversi liberamente nel reticolo
- ▶ Un elettrone con energia E_3 non è legato a nessun atomo in particolare e può muoversi liberamente nel reticolo.
- ▶ Questi elettroni che possiamo chiamare “quasi-liberi” sono responsabili delle proprietà collettive del reticolo (come la conducibilità termica ed elettrica) e anche tengono insieme gli atomi che formano il reticolo attraverso la formazione di legami.

La teoria di Drude sui metalli

- ▶ Teoria classica: Drude applicò la teoria cinetica dei gas a un metallo, considerando un **gas di elettroni**
- ▶ Nella teoria cinetica, gli elettroni del gas sono trattati come sfere solide identiche che si muovono lungo traiettorie rettilinee finchè non collidono con gli ioni.
- ▶ **Non ci sono forze tra gli elettroni se non quelle in gioco durante le collisioni.**
- ▶ Nella teoria di Drude gli ioni positivi del metallo sono considerati immobili (per la loro massa elevata) e gli elettroni di *valenza* caricati negativamentee aventi massa m viaggiano liberamente nel metallo.

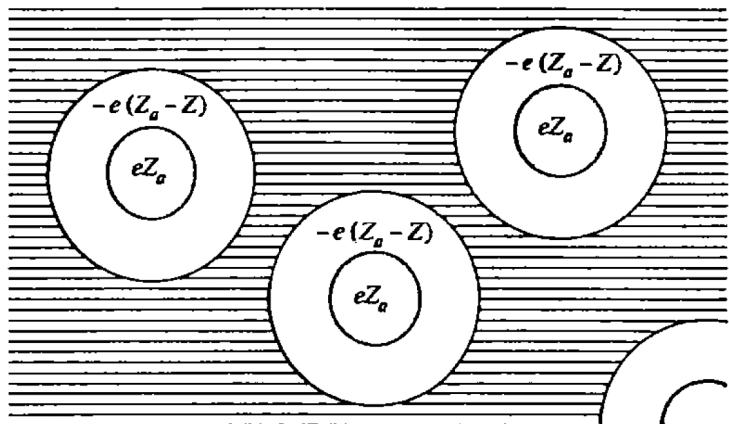
L'atomo nella teoria di Drude



-  Nucleus
-  Core electrons
-  Valence electrons

- Un atomo ha un nucleo di carica eZ_a , con Z_a il numero atomico ed e la carica elettronica.
- Attorno al nucleo ci sono Z_a elettroni di carica $-eZ_a$. Di questi, Z sono debolmente legati: *elettroni di valenza*.
- I rimanenti $Z_a - Z$ sono fortemente legati al nucleo e sono chiamati elettroni di *core*.
- Gli elettroni di core hanno un ruolo passivo nel modello di Drude.

Il metallo nella teoria di Drude



Ion {
 ■ Nucleus
 ■ Core
 ■ Conduction electrons

- Quando gli atomi isolati condensano a formare un metallo, gli elettroni di core rimangono legati al nucleo, formando lo ione mettallico, mentre gli elettroni di valenza sono liberi di muoversi.
- Gli elettroni di valenza sono anche chiamati elettroni di conduzione o anche semplicemente elettroni nel contesto della teoria di Drude, siccome gli elettroni di core hanno ruolo passivo.

La densità del gas elettronico nel modello di Drude

- ▶ Un elemento metallico contiene $0.6022 * 10^{24}$ atomi per mole (numero di Avogadro)
- ▶ La densità del gas elettronico è il numero di elettroni (N) nel volume (V)

$$n = \frac{N}{V} = 0.6022 * 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A}$$

(ogni atomo contribuisce con Z elettroni, quindi N= Z*numero di atomi. Il numero di atomi è dato dal numero di Avogadro* densità di massa ρ_m diviso A, la massa atomica dell'elemento)

- ▶ Tipicamente, la densità di elettroni liberi nei metalli è dell'ordine di 10^{22} elettroni di conduzione per cm^3
- ▶ Si usa anche molto riferirsi al raggio della sfera che, in media, contiene un solo elettrone in un gas elettronico uniforme. In altre parole, se la densità numerica di elettroni è n allora ogni elettrone “occupa” un volume medio $1/n$.
- ▶ Sostituendo questo volume con quello di una sfera :

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3} \rightarrow r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

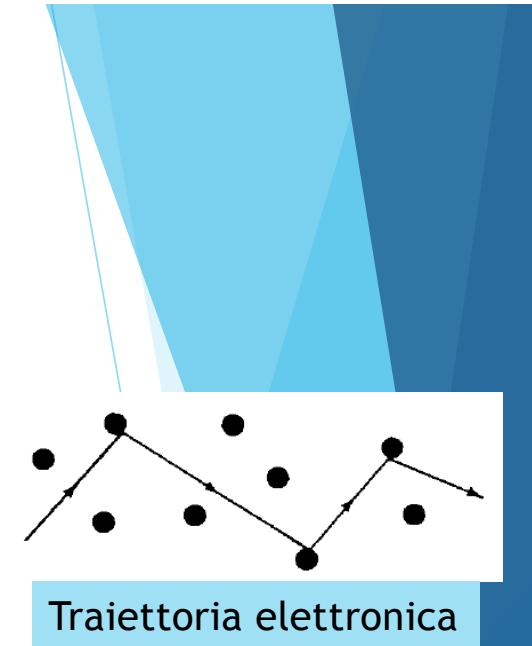
Ipotesi della teoria di Drude

Anche se densità dell'ordine di 10^{22} elettroni di conduzione per cm^3 sono molto più alte delle densità nei gas (in condizioni standard di Temp e pressione), e nonostante ci siano forti interazioni elettromagnetiche nei sistemi ione-elettrone e elettrone-elettrone, la teoria di Drude tratta gli elettroni come dei gas neutri e diluiti con i seguenti presupposti:

1. Tra collisioni, gli elettroni non interagiscono con altri elettroni (**ELETTRONI INDIPENDENTI**) ne con gli ioni (**ELETTRONI LIBERI**). Questo implica che:
 - ▶ Senza un campo elettrico applicato, gli elettroni si muovono uniformemente lungo traiettorie rettilinee.
 - ▶ In presenza di un campo elettrico applicato, gli elettroni si muovono seguendo le leggi di Newton, trascurando il campo derivante dalla presenza degli altri ioni o elettroni.

Ipotesi della teoria di Drude

2. Le collisioni sono eventi istantanei che alterano la velocità degli elettroni. Inoltre, sono causate soltanto dall'urto tra gli elettroni e gli ioni: non ci sono altri fenomeni di scattering.
3. La probabilità di una collisione è $1/\tau$, e quindi la probabilità che in un tempo infinitesimo un elettrone urti con uno ione è dt/τ . τ è chiamato tempo di rilassamento o tempo di collisione o tempo libero medio ed è indipendente dalla posizione e dalla velocità dell'elettrone
4. L'equilibrio termico è raggiunto solo tramite collisioni. Immediatamente dopo una collisione, la velocità di un elettrone non è collegata alla sua velocità prima della collisione. La direzione della velocità è random e il modulo è determinato dalla temperatura nel punto dove avviene la collisione.



Conducibilità elettrica (DC) in un metallo

La conducibilità elettrica in un metallo è data da

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$$

Questi fattori erano tutti noti al tempo di Drude, eccetto τ . Misurando σ , o meglio la resistività $\rho = \frac{1}{\sigma}$, si può stimare τ .

Il cammino libero medio (l) è dato dalla velocità media degli elettroni (v_0) per il tempo τ :

$$l = v_0\tau$$

All'epoca di Drude, v_0 fu stimata dal teorema di equipartizione dell'energia (trattazione classica)

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

Calcolando, quindi il cammino libero medio si ottennero dei valori nel range 1-10 Å, in accordo con la distanza tra gli atomi nei solidi e in supporto al modello di Drude che le uniche collisioni sono quelle tra gli atomi e gli elettroni.

Questa è una sottostima di v_0 . Con valori corretti, il cammino libero medio sarebbe stato lungo cm: prova sperimentale che il modello di Drude non è adatto a spiegare la conducibilità elettrica perché trascura gli altri fenomeni di scattering

Conducibilità elettrica (DC) in un metallo

- ▶ La teoria di Drude può essere applicata:
 - ▶ In presenza di un campo magnetico uniforme e statico
 - ▶ In presenza di un campo elettrico uniforme ma dipendente dal tempo.
 - ▶ La velocità media degli elettroni (\bar{v}) è data dalla quantità di moto per elettrone (\mathbf{p}) diviso la massa m ($\bar{v} = \frac{\mathbf{p}(t)}{m}$). Per cui la densità di corrente ($j = -ne\bar{v}$) è:
- $$j = -\frac{nep(t)}{m}$$
- ▶ Calcoliamo la quantità di moto al tempo $t + dt$. Il numero di elettroni che in questo tempo ha subito una collisione sarà $\frac{dt}{\tau}$, per cui il numero di elettroni che in questo tempo non ha subito collisioni sarà $1 - \frac{dt}{\tau}$.
 - ▶ Nel tempo tra una collisione e un'altra, gli elettroni sperimenterà la forza $f(t)$ dovuta ai campi elettrico/magnetico, e quindi guadagnerà quantità di moto addizionale:

$$f(t)dt + O(dt)^2$$

Conducibilità elettrica (DC) in un metallo

- ▶ Quindi,

$$p(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [p(t) + f(t)dt + O(dt)^2]$$

Numero di elettroni che non subiscono collisioni

Quantità di moto medio per elettrone

- ▶ Trascuriamo i termini di ordine maggiore o uguale di $(dt)^2$ perchè svaniscono quando $dt \rightarrow 0$

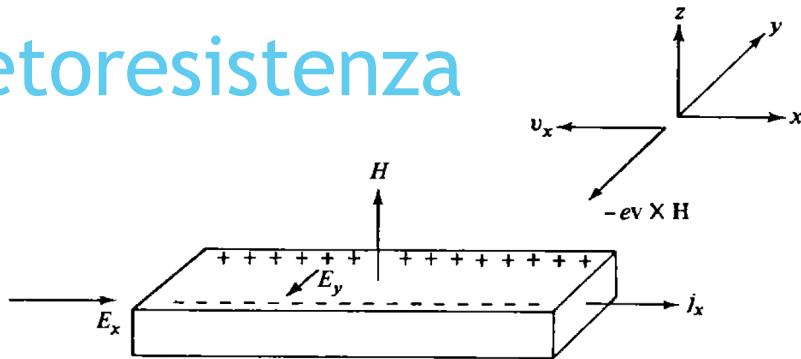
$$p(t + dt) - p(t) = -\frac{dt}{\tau} p(t) + f(t)dt$$

- ▶ Dividendo per dt si ottiene

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\frac{p(t)}{\tau} + f(t)$$

- ▶ Questa equazione del modello di Drude è estremamente importante perchè dice che l'effetto delle collisioni è quello di aggiungere un termine di frenamento nell'equazione del moto.

Effetto Hall e magnetoresistenza



- ▶ Nel 1879 Hall cercò di determinare se la forza sperimentata da un filo sottoposto a corrente elettrica in un campo magnetico era esercitata sull'intero filo o solo sugli elettroni in movimento.
- ▶ Nel suo esperimento, un campo elettrico E_x è applicato a un filo che si estende lungo la direzione x. Una corrente j_x viaggia lungo la direzione x. In aggiunta un campo magnetico H è applicato lungo la direzione z.
- ▶ Di conseguenza, la forza di Lorenz $-\frac{e}{c} v \times H$ defletterà gli elettroni verso -y.
- ▶ Tuttavia, gli elettroni non possono viaggiare molto lungo la direzione y e quindi si accumulano, creando un campo elettrico E_y opposto.
- ▶ All'equilibrio il campo elettrico trasverso E_y (detto anche campo Hall) eguaglia la forza di Lorenz e la corrente fluirà solo lungo la direzione x.

Effetto Hall e magnetoresistenza

- ▶ La magnetoresistenza è il rapporto tra il campo elettrico lungo il filo e la densità di corrente:

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x}$$

- ▶ Il coefficiente Hall è dato dal rapporto tra il campo elettrico longitudinale e la forza di Lorenz:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H}$$

- ▶ Siccome il campo di Hall E_y si sviluppa lungo -y, i coefficienti di Hall sono negativi. Per alcuni metalli però il coefficiente di Hall misurato sperimentalmente è positivo...
- ▶ Per calcolare queste quantità, dobbiamo prima trovare le densità di corrente j_x e j_y in presenza del campo elettrico (E_x e E_y) e magnetico lungo l'asse z.

Effetto Hall e magnetoresistenza

- ▶ Applichiamo la teoria di Drude: $\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t)$. In questo caso la forza agente su ogni elettrone è dovuta ai campi elettrici e magnetici: $\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}/c)$
- ▶ Quindi,

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \times \mathbf{H} \right)$$

- ▶ In condizioni di stato stazionario, si ottiene:

$$0 = -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau}$$
$$0 = -eE_y + \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau} \quad \text{with } \omega_c = \frac{eH}{mc}$$

- ▶ Moltiplicando per $-ne\tau/m$ e considerando che $\mathbf{j} = -nev$ e $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$, si ottiene:

$$\sigma_0 E_x = \omega_c \tau j_y + j_x$$
$$\sigma_0 E_y = -\omega_c \tau j_x + j_y$$

Coefficiente di Hall

- ▶ Il coefficiente di Hall è $R_H = \frac{E_y}{j_x H}$. Nell'equazione precedente assumiamo che $j_y=0$ quindi

$$E_y = -\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} j_x = -\frac{H}{nec} j_x \Rightarrow R_H = -\frac{1}{nec}$$

- ▶ Quindi misurando il voltaggio Hall e conoscendo la carica elettronica, si può determinare la densità di elettroni liberi in un materiale.
- ▶ La maggior parte dei materiali hanno $R_H < 0$, mentre per alcuni $R_H > 0$. Questo verrà spiegato molto tempo dopo -con la teoria quantistica dello stato solido- e fu attribuito alla presenza di portatori di carica positivi.

Limitazioni della teoria di Drude

- ▶ La teoria di Drude spiega a livello microscopico la relazione tra campo elettrico e corrente, considerando il moto di singoli elettroni all'interno del metallo e correla la resistività elettrica al caratteristico tempo di scattering τ dei portatori di carica.
- ▶ La conducibilità nel modello di Drude non dipende dalla temperatura. Sperimentalmente, però, σ varia con $1/T$
- ▶ Effetto Hall: la forza di Lorentz porta allo sviluppo di un campo elettrico perpendicolare sia alla direzione della corrente elettrica che al campo magnetico.
- ▶ Misurando il Voltaggio di Hall in funzione del campo magnetico, si può determinare la densità di carrier in un materiale.
- ▶ Non sempre la teoria di Drude riusciva a spiegare le osservazioni sperimentali: è necessaria la teoria quantistica dei solidi.

Problema

Per un elettrone di conduzione in un metallo al tempo $t=0$, la funzione di distribuzione della probabilità che l'elettrone subisca una collisione con uno ione al tempo t è data da

$$p(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$$

Valutare l'intervallo di tempo medio in cui l'elettrone subirà la sua prossima collisione.

Teoria quantistica della conducibilità elettrica

- ▶ Elettrone = un pacchetto d'onda il cui moto può essere ostacolato dallo scattering.
- ▶ Initialmente il pacchetto d'onda si muove in una direzione con vettore d'onda k ; dopo lo scattering si muove con un numero d'onda differente, chiamiamolo k' , in una direzione diversa.
- ▶ Scattering induce la transizione $k \rightarrow k'$. Durante la transizione, parte della quantità di moto ed energia sono trasferiti allo scatterer.
- ▶ L'effetto di un campo elettrico applicato è di accelerare gli elettroni in una certa direzione; l'effetto dello scattering è di disordinare il moto elettronico, ostacolando l'accellerazione dovuta al campo elettrico.
- ▶ Uno stato stazionario si produce quando questi due effetti si egualano, in senso statistico, risultando in una velocità media costante degli elettroni di conduzione.
- ▶ Siccome lo scattering non può violare il principio di escusione, gli elettroni possono essere scatterati solo su stati energetici vuoti.
- ▶ Gli elettroni che subiscono scattering sono quelli più energetici.

Modello dell'elettrone libero

- ▶ Se l'elettrone non ha interazioni, la funzione d'onda per il singolo elettrone associata a un livello energetico ε soddisfa l'eq. di Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r})$$

- ▶ Prima di risolvere questa equazione, dobbiamo definire la condizione al contorno che l'elettrone deve rimanere all'interno del volume V del solido. Per convenienza, scegliamo un cubo di lato L ($V = L^3$).
- ▶ Imponiamo una condizione di periodicità: trascurando la presenza di una superficie, assumiamo che il sistema si ripeta indefinitamente con periodo L :

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

Modello dell'elettrone libero

- ▶ La soluzione dell'equazione di Schrödinger per un elettrone in una buca di potenziale è

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \text{ con energia } \varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

- ▶ Il fattore $\frac{1}{\sqrt{V}}$ deriva dalla condizione di normalizzazione, secondo la quale la probabilità di trovare l'elettrone nell'intero volume V è 1:

$$1 = \int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2$$

- ▶ \mathbf{k} = vettore d'onda $= \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$ con n_x, n_y, n_z interi.
- ▶ Un elettrone nel livello $\psi_k(\mathbf{r})$ ha una quantità di moto definita e proporzionale a \mathbf{k} : $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ e una velocità $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m = \hbar \mathbf{k}/m$
- ▶ Per cui anche l'energia si può scrivere come

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2$$

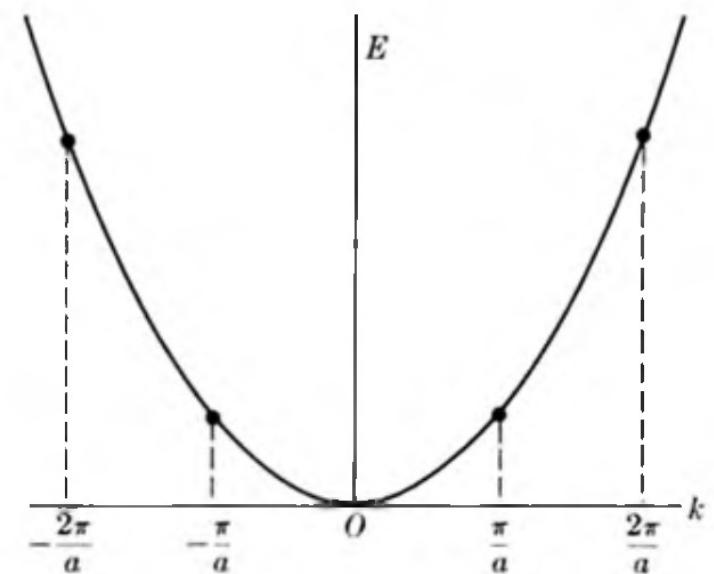
Energia nel modello dell'elettrone libero

- ▶ L'energia dell'elettrone ha solo un termine cinetico perché nel modello dell'elettrone libero si trascura l'energia potenziale.

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

- ▶ Questa equazione descrive una parabola, implicando che nel modello ad elettroni liberi tutti i valori di \mathbf{k} sono permessi
- ▶ Ma in realtà \mathbf{k} è quantizzato

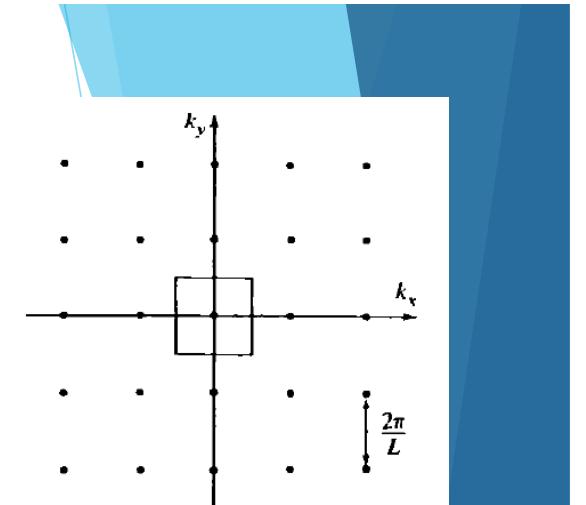
$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \text{ con } n_x, n_y, n_z \text{ interi}$$



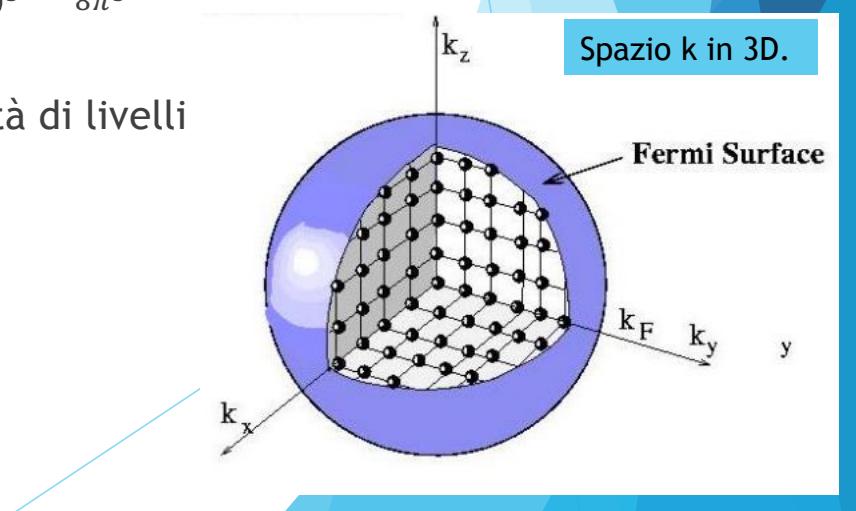
Lo spazio k

- ▶ Lo spazio k è uno spazio tridimensionale fatto dagli assi Cartesiani k_x , k_y , k_z
- ▶ Nello spazio k , i vettori d'onda permessi sono quelli le cui coordinate lungo i tre assi sono multipli interi di $\frac{2\pi}{L}$
- ▶ Una regione nello spazio k -space di volume Ω , conterrà $\frac{\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3}$ valori permessi di k
- ▶ I valori permessi di k unità di volume (anche chiamate densità di livelli nello spazio k) è

$$\frac{V}{8\pi^3}$$



Spazio k in 2D. L'area del quadrato definito dai punti è $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$

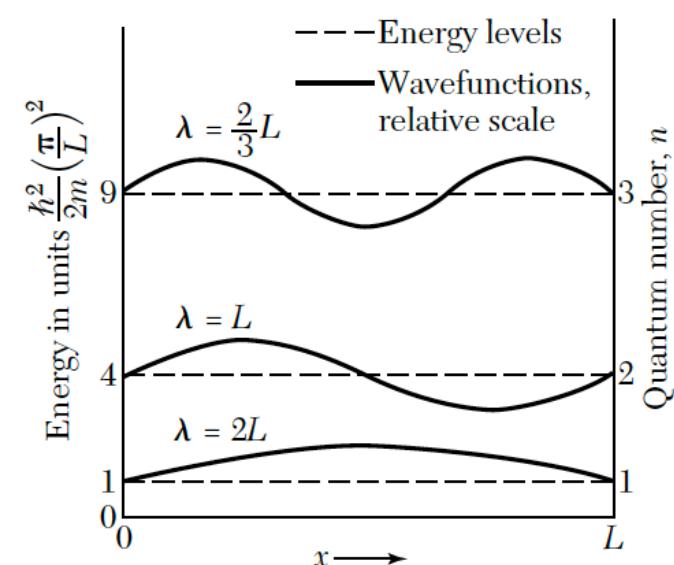


Spazio k in 3D.

Da un elettrone singolo a N elettroni

- ▶ Ora possiamo costruire lo stato fondamentale di N elettroni, posizionandoli nei livelli elettronici permessi che abbiamo trovato per l'elettrone singolo.
- ▶ Il principio di esclusione di Pauli ci dice che possiamo sistemare massimo due elettroni nei livelli energetici.
- ▶ Cominciamo dal livello con $k = 0, \varepsilon = 0$.
- ▶ Siccome l'energia ε dipende da k^2 , gli elettroni successivi occuperanno sfere consecutive di raggio k_n fino all'ultima sfera occupata che avrà raggio che chiamiamo k_F e volume $\frac{4}{3}\pi k_F^3$.
- ▶ Quindi i valori permessi di k all'interno di questa sfera saranno

$$\left(\frac{4}{3}\pi k_F^3\right) \frac{V}{8\pi^3} = \frac{k_F^3}{6\pi^2} V$$



Primi 3 livelli energetici e funzioni d'onda in una dimensione di un elettrone libero di massa m confinato in un segmento di lunghezza L. I livelli energetici sono indicati secondo il numero quantico n.

La sfera di Fermi

- ▶ Siccome ogni valore permesso di k porta a un livello energetico che può essere occupato da due elettroni, per distribuire N elettroni dobbiamo avere che

$$N = 2 \cdot \frac{k_F^3}{6\pi^2} V = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V \quad (1)$$

- ▶ Quindi lo stato fondamentale del sistema ad N elettroni è formato occupando tutti i livelli energetici con $k < k_F$ e lasciando i livelli con $k > k_F$ vuoti.
- ▶ k_F è chiamato **vettore d'onda di Fermi**, e la sfera di raggio k_F è la **sfera di Fermi** cioè la **sfera contenente tutti i livelli elettronici occupati**. La superficie della sfera di Fermi è chiamata **superficie di Fermi**.
- ▶ La quantità di moto $p_F = \hbar k_F$ è la **quantità di moto di Fermi** e l'energia $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ è la **energia di Fermi**
- ▶ La temperatura di Fermi è $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$

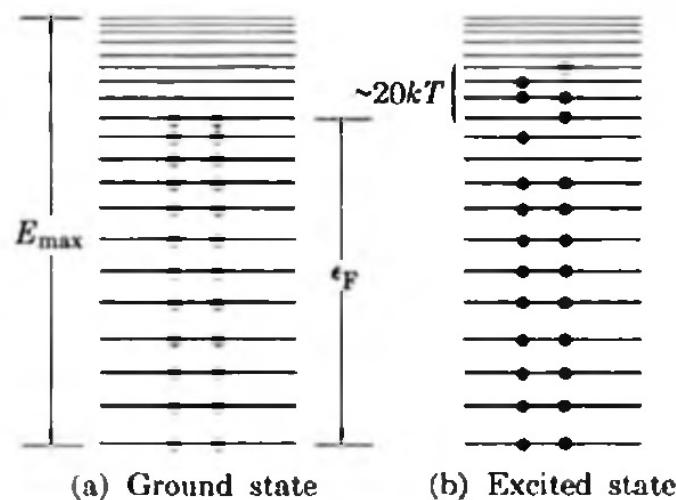
In numeri...

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

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

$$\epsilon_F \approx 1.5 - 15 \text{ eV}$$

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



FERMI ENERGIES, FERMI TEMPERATURES, FERMI WAVE VECTORS, AND FERMI VELOCITIES FOR REPRESENTATIVE METALS^a

ELEMENT	r_s/a_0	ϵ_F	T_F	k_F	v_F
Li	3.25	4.74 eV	5.51×10^4 K	1.12×10^8 cm $^{-1}$	1.29×10^8 cm/sec
Na	3.93	3.24	3.77	0.92	1.07
K	4.86	2.12	2.46	0.75	0.86
Rb	5.20	1.85	2.15	0.70	0.81
Cs	5.62	1.59	1.84	0.65	0.75
Cu	2.67	7.00	8.16	1.36	1.57
Ag	3.02	5.49	6.38	1.20	1.39
Au	3.01	5.53	6.42	1.21	1.40
Be	1.87	14.3	16.6	1.94	2.25
Mg	2.66	7.08	8.23	1.36	1.58
Ca	3.27	4.69	5.44	1.11	1.28
Sr	3.57	3.93	4.57	1.02	1.18
Ba	3.71	3.64	4.23	0.98	1.13
Nb	3.07	5.32	6.18	1.18	1.37
Fe	2.12	11.1	13.0	1.71	1.98
Mn	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96
Zn	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Cd	2.59	7.47	8.68	1.40	1.62
Hg	2.65	7.13	8.29	1.37	1.58
Al	2.07	11.7	13.6	1.75	2.03
Ga	2.19	10.4	12.1	1.66	1.92
In	2.41	8.63	10.0	1.51	1.74
Tl	2.48	8.15	9.46	1.46	1.69
Sn	2.22	10.2	11.8	1.64	1.90
Pb	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Bi	2.25	9.90	11.5	1.61	1.87
Sb	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96

^a The table entries are calculated from the values of r_s/a_0 given in Table 1.1 using $m = 9.11 \times 10^{-28}$ grams.

Densità di stati

- ▶ Possiamo derivare k_F dall'eq. (1) e sostituirlo nella formula dell'energia di Fermi:

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

con $n = N/V$ = densità elettronica

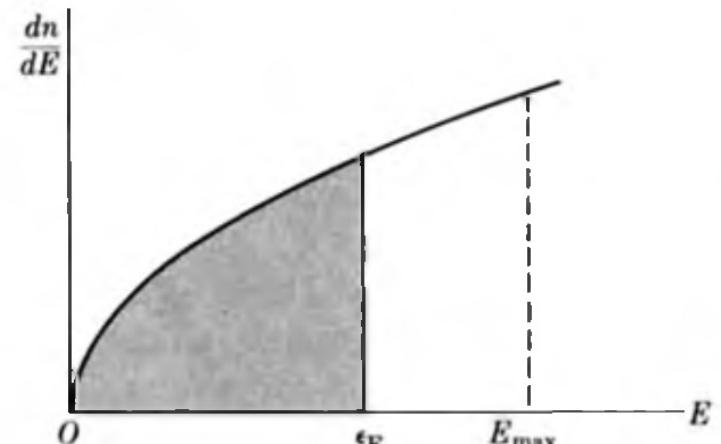
- ▶ Ora possiamo calcolare la densità di stati come il numero di orbitali per unità di energia. Il numero di stati con energia $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ è:

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

- ▶ Quindi la densità di stati sarà:

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

- ▶ Può anche essere scritta come: $D(\varepsilon) = \frac{3N}{2\varepsilon}$, i.e. il numero di elettroni per unità di energia all'energia di Fermi è il numero di elettroni di conduzione diviso l'energia di Fermi con un fattore 3/2: $D(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$



Densità energetica

- ▶ Lo stato energetico fondamentale di N elettroni in un volume V si ottiene sommando tutte le energie di tutti gli orbitali contenuti nella sfera di Fermi:

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

- ▶ La densità energetica per un gas di elettroni è:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k < k_F} dk \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m}$$

- ▶ Quindi l'energia per elettrone, E/N , nello stato fondamentale è (considerando $N/V = kF^3/3\pi^2$)

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{3}{5} \varepsilon_F = \frac{3}{5} k_B T_F$$

Formazione delle bande

- ▶ La differenza tra valori successive di k è $\frac{\pi}{Na}$, che è molto piccola se N è molto grande. Per questo motivo k può essere trattata come una variabile continua, nonostante la condizione di quantizzazione.
- ▶ Se $n=N$ possiamo trovare il valore massimo permesso di k : $k_{max} = \frac{\pi}{a}$
- ▶ Quindi tra $k = -\frac{\pi}{a}$ e $k = \frac{\pi}{a}$ abbiamo un continuo di valori permessi di k . Questo definisce la prima banda nella prima zona di Brillouin.
- ▶ L'energia massima nella banda (chiamata anche larghezza di banda) sarà:

$$E_{max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2}$$

- ▶ NB: la larghezza di banda è indipendente dal numero di ioni presenti nel reticolo. Questo è atteso, perché l'aggiunta di più ioni, aggiunge più stati ma la periodicità del reticolo rimane la stessa.

Funzione lavoro di un metallo

- ▶ Gli elettroni che possono essere eccitati termicamente sono quelli con energia vicina a ϵ_F .
- ▶ Gli stati occupati dagli elettroni eccitati termicamente sono in una regione di ampiezza circa $20 kT$ (0.5 eV) al di sopra di ϵ_F .
- ▶ La funzione lavoro di un metallo è l'energia necessaria a estrarre un elettrone dallo stato occupato ad energia maggiore.
- ▶ Allo zero assoluto, lo stato occupato ad energia maggiore è il livello di Fermi.
- ▶ Siccome l'energia termica è molto bassa a confronto con l'energia di Fermi, solo pochi elettroni sono eccitati a temperatura ambiente.
- ▶ Per questo motivo, si considera la funzione lavoro di un metallo come costante su un ampio range di temperature.

Distribuzione di elettroni tra i livelli energetici in uno stato termicamente eccitato del reticolo

