

# Elettronica dello Stato Solido

## Lezione 8: Teoria delle bande



Daniele Ielmini

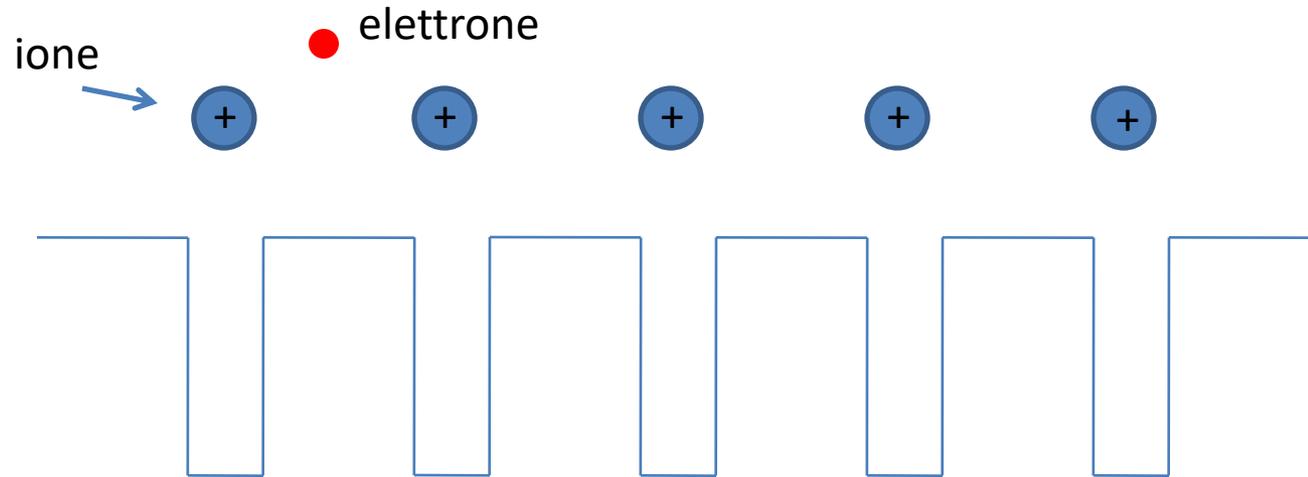
DEIB – Politecnico di Milano

[daniele.ielmini@polimi.it](mailto:daniele.ielmini@polimi.it)

# Outline

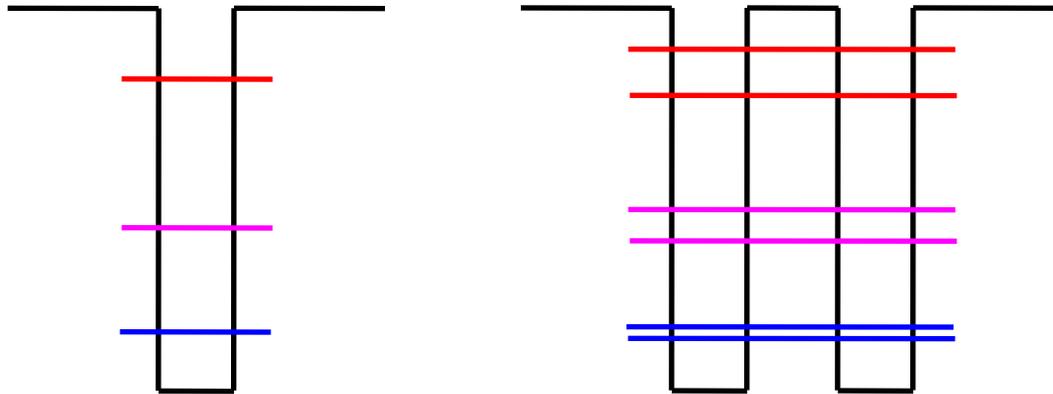
- Teorema di Bloch
- Modello di Kronig-Penney
- Bande di energia
- Condizioni periodiche al contorno
- Approssimazione di weak binding
- Approssimazione di tight binding
- Conclusioni

# Problema fondamentale



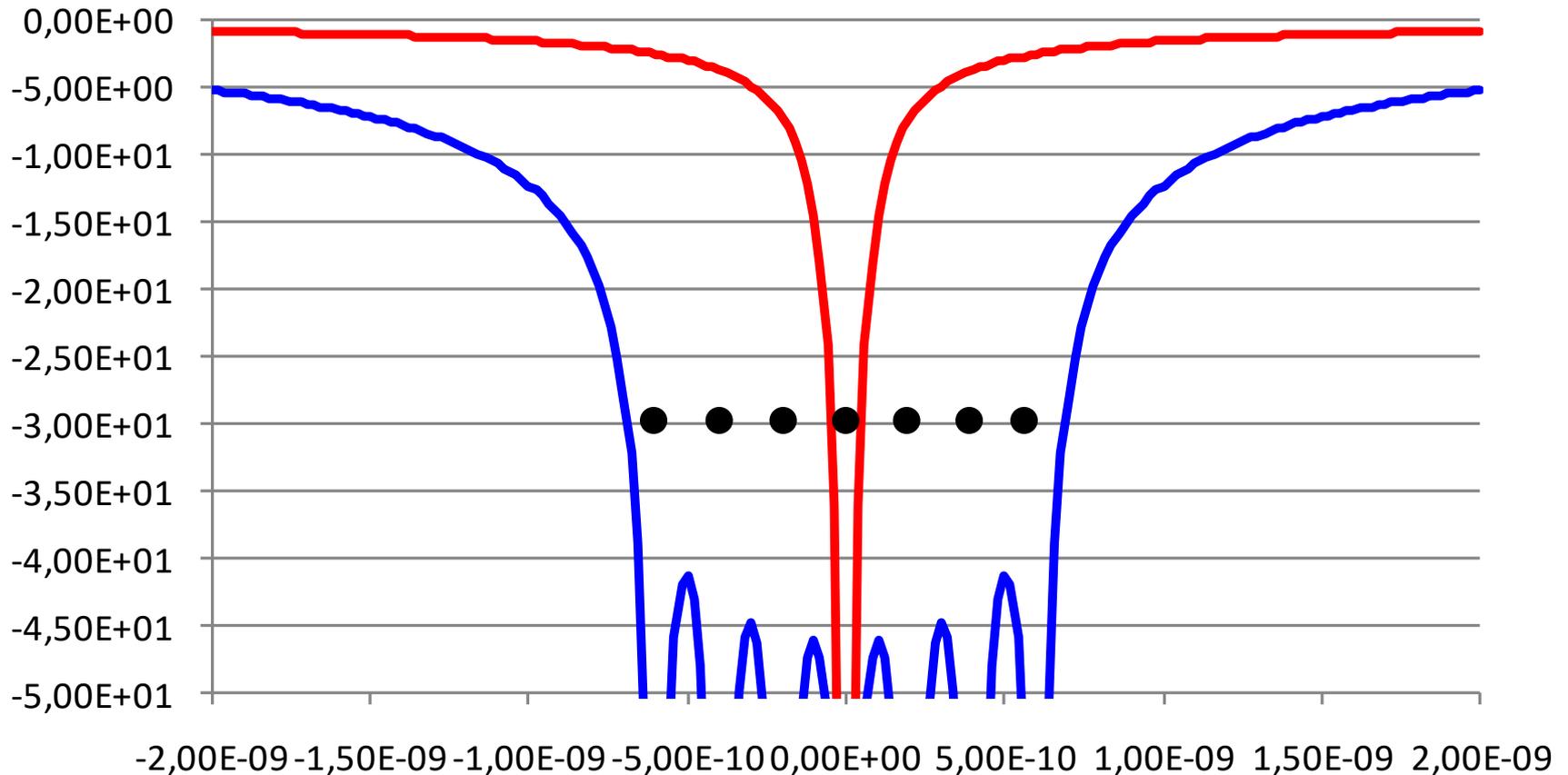
- Rimane quello di determinare lo stato ed il trasporto dei portatori (elettroni) in un reticolo cristallino
- Ora la domanda è più chiara: stato = funzione d'onda della particella in un potenziale periodico

# Buca e doppia buca



- Accoppiando due buche uguali tra loro, si ottengono doppietti di autovalori, uno per ogni autovalore della buca singola
- Lo stesso accade con gli orbitali atomici (funzioni d'onda di elettroni in un atomo): accoppiando due atomi in una molecola, si vengono a formare doppietti di livelli (splitting legante/antilegante)
- Cosa succede con un reticolo periodico di buche?

# Potenziale periodico



Sommando buche coulombiane in 1D si ottiene un potenziale a box largo come il cristallo, modulato internamente dalle singole buche → ragionevole assumere potenziale periodico

# Teorema di Bloch

- Bloch (1928): se  $V(\mathbf{x})$  è periodico cioè  $V(\mathbf{x}+\mathbf{a}) = V(\mathbf{x})$ , allora l'autofunzione dell'elettrone è tale che:

$$\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \psi(\mathbf{x})$$

- Questo equivale a dire che:

$$\psi(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$$

- Dove  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  ha la stessa periodicità del reticolo, cioè  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}+\mathbf{a}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$
- Le due formulazioni sono equivalenti, infatti:

$$\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}$$

# Teorema di Bloch in 3D

- Se  $V(\mathbf{r})$  è periodico cioè  $V(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = V(\mathbf{r})$ , con  $\mathbf{a} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$ , allora l'autofunzione è tale che:

$$\psi(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{a}}) = \mathbf{e}^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{a}}} \psi(\vec{\mathbf{r}})$$

- Questo equivale a dire che:

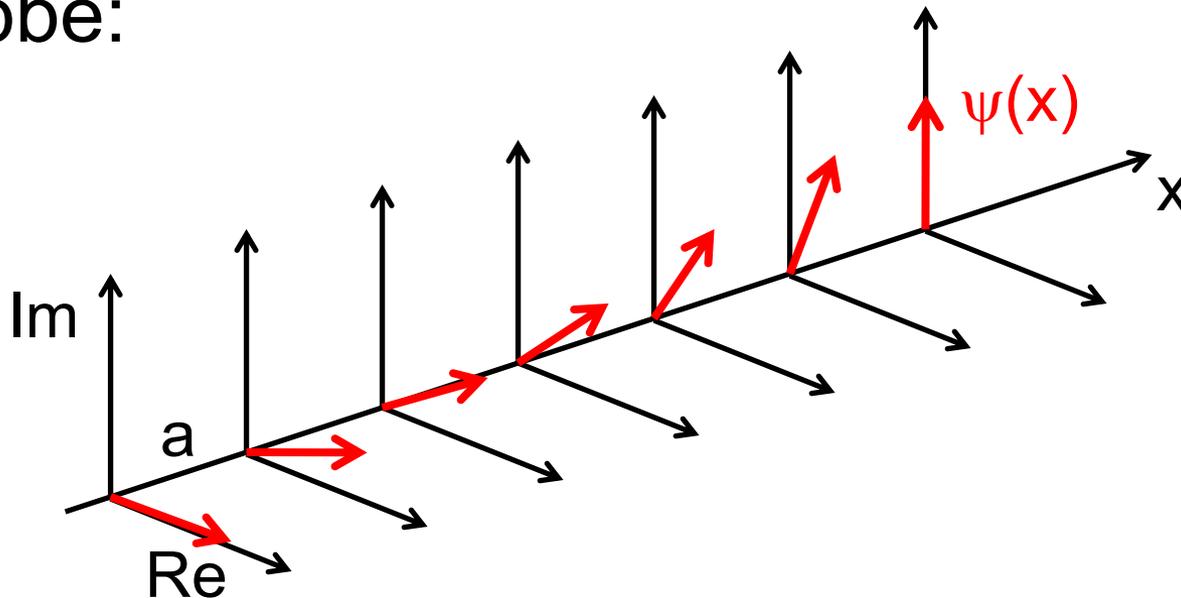
$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \mathbf{e}^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} u_{\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}})$$

- Dove  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ha la stessa periodicità del reticolo, cioè  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$
- Le due formulazioni sono equivalenti, infatti:

$$\psi(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{a}}) = \mathbf{e}^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \mathbf{e}^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{a}}} u_{\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{a}}) = \mathbf{e}^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \mathbf{e}^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{a}}} u_{\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{e}^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{a}}}$$

# Interpretazione – 1

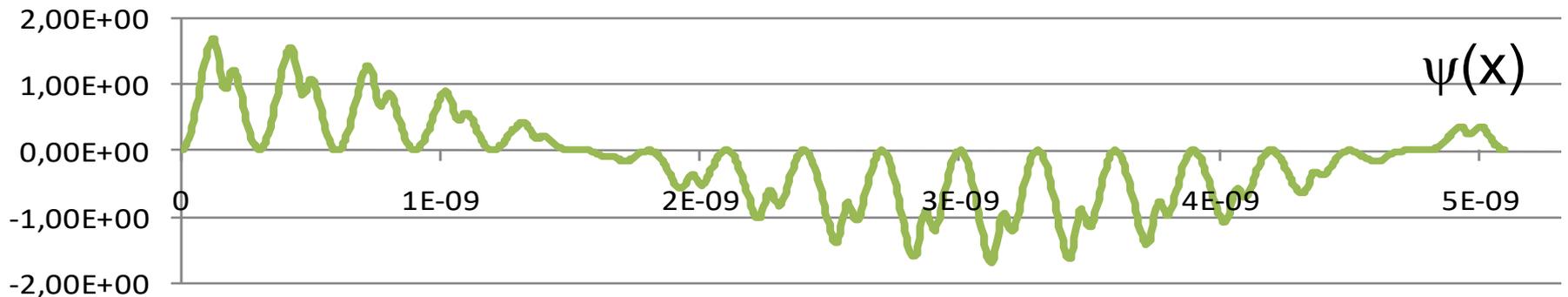
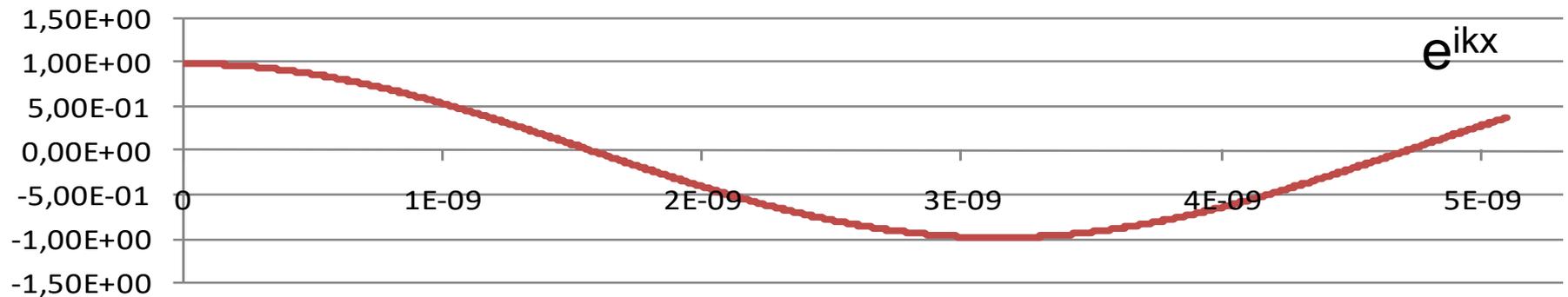
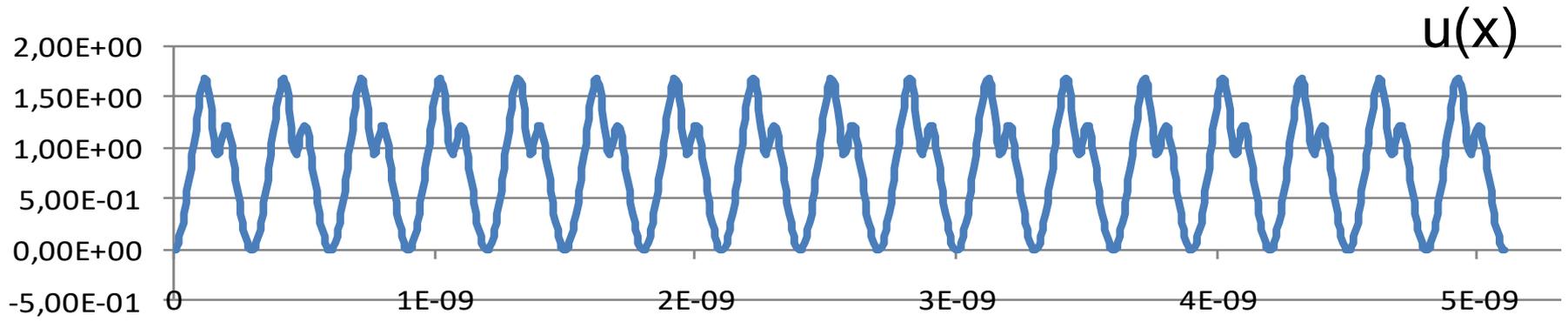
- La formula  $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = e^{ika} \psi(\mathbf{x})$  dice che l'autofunzione dell'elettrone è periodica a meno di un fattore di fase  $e^{ika}$  che la ruota di un angolo  $ka$  ogni passo reticolare
- Ad esempio, se  $\psi(x)$  fosse una delta di Dirac, sarebbe:



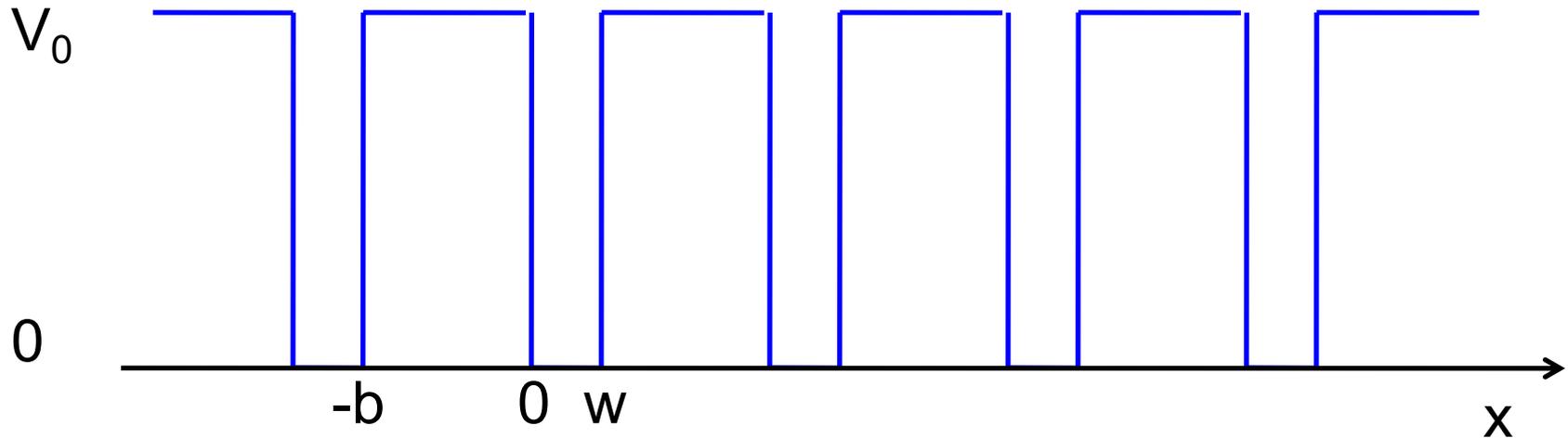
# Interpretazione – 2

- La formula  $\psi(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  dice che l'autofunzione dell'elettrone è un'onda piana (fasore  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}$ ) modulata da una funzione periodica  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$
- $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) =$  funzione di Bloch
- $e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} =$  funzione involuppo
- Nota:  $k$  è reale (altrimenti per un cristallo infinito si avrebbe autofunzione divergente) e assomiglia a (ma non è) il vettore d'onda dell'elettrone
- L'elettrone assomiglia a (ma non è) l'elettrone libero

# Interpretazione – 2



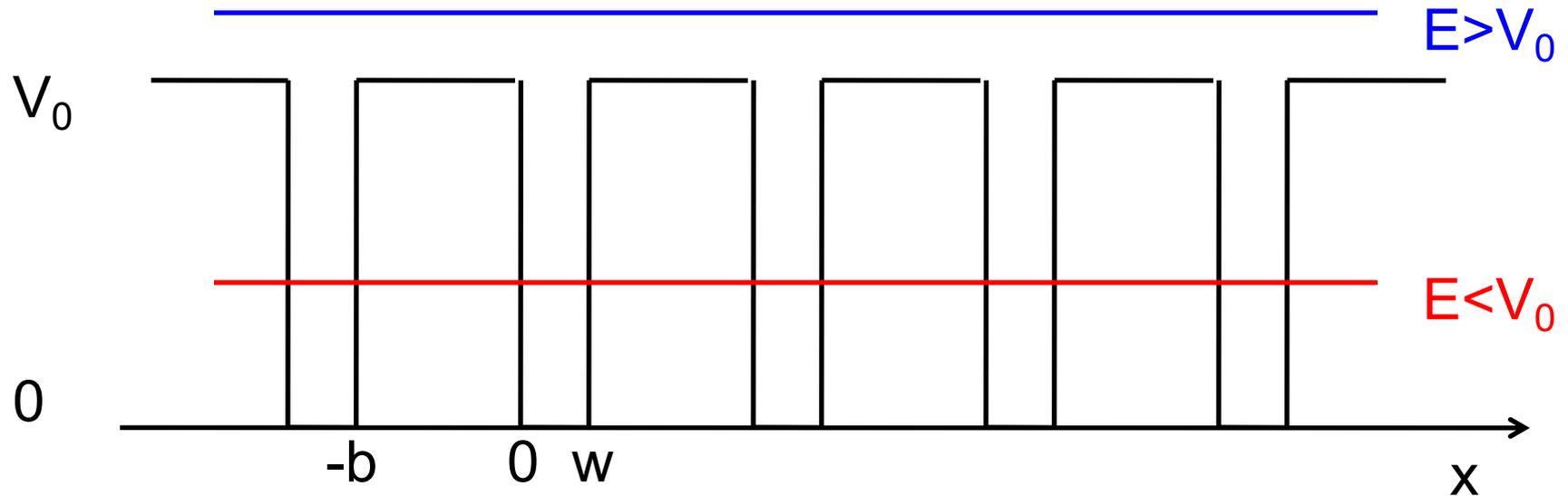
# Modello di Kronig-Penney



Equazioni di Schrödinger in corrispondenza della buca (well):

- $0 < x < w$   $\frac{d^2 \psi_w}{dx^2} + \alpha^2 \psi_w = 0$   $\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

# Modello di Kronig-Penney



- Equazioni di Schrödinger in corrispondenza della barriera ( $-b < x < 0$ )

- $\beta$  dipende dall'energia:

$$\frac{d^2\psi_b}{dx^2} + \beta^2\psi_b = 0$$

- $E < V_0$   $\beta = i\beta_- = i\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$

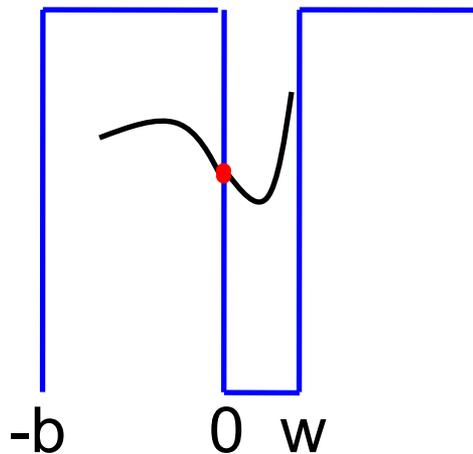
- $E > V_0$   $\beta = \beta_+ = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$

# Condizioni al contorno

$$\psi_w(\mathbf{x}) = \mathbf{A}_w \sin \alpha \mathbf{x} + \mathbf{B}_w \cos \alpha \mathbf{x}$$

$$\psi_b(\mathbf{x}) = \mathbf{A}_b \sin \beta \mathbf{x} + \mathbf{B}_b \cos \beta \mathbf{x}$$

- Nota: quando  $\beta =$  immaginario, le funzioni diventano iperboliche
- Condizioni al contorno:



$$\begin{cases} \psi_b(0) = \psi_w(0) \\ \left. \frac{d\psi_b}{dx} \right|_0 = \left. \frac{d\psi_w}{dx} \right|_0 \end{cases}$$

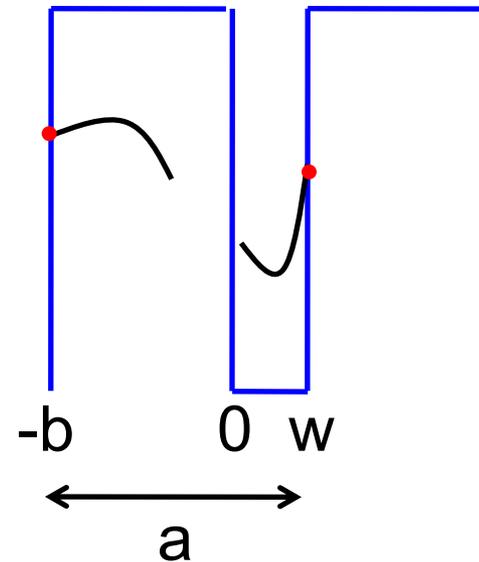


$$\begin{cases} \mathbf{B}_b = \mathbf{B}_w \\ \beta \mathbf{A}_b = \alpha \mathbf{A}_w \end{cases}$$

# Condizioni di periodicità

- Dal teorema di Bloch, imponiamo:

$$\begin{cases} \psi_w(\mathbf{w}) = \psi_b(-\mathbf{b})e^{ik(\mathbf{w}+\mathbf{b})} \\ \left. \frac{d\psi_w}{dx} \right|_w = \left. \frac{d\psi_b}{dx} \right|_{-b} e^{ik(\mathbf{w}+\mathbf{b})} \end{cases}$$



- Definiamo  $a = w+b =$  passo reticolare

$$\begin{cases} \mathbf{A}_w \sin \alpha \mathbf{w} + \mathbf{B}_w \cos \alpha \mathbf{w} = (-\mathbf{A}_b \sin \beta \mathbf{b} + \mathbf{B}_b \cos \beta \mathbf{b}) e^{ika} \\ \alpha \mathbf{A}_w \cos \alpha \mathbf{w} - \alpha \mathbf{B}_w \sin \alpha \mathbf{w} = (\beta \mathbf{A}_b \cos \beta \mathbf{b} + \beta \mathbf{B}_b \sin \beta \mathbf{b}) e^{ika} \end{cases}$$

# Sistema caratteristico

$$\begin{array}{l} \text{CC} \\ \text{CP} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{B}_b = \mathbf{B}_w \\ \beta \mathbf{A}_b = \alpha \mathbf{A}_w \\ \mathbf{A}_w \sin \alpha w + \mathbf{B}_w \cos \alpha w = (-\mathbf{A}_b \sin \beta b + \mathbf{B}_b \cos \beta b) e^{ika} \\ \alpha \mathbf{A}_w \cos \alpha w - \alpha \mathbf{B}_w \sin \alpha w = (\beta \mathbf{A}_b \cos \beta b + \beta \mathbf{B}_b \sin \beta b) e^{ika} \end{array} \right.$$

- Sostituendo le condizioni al contorno alle condizioni di periodicità, si ottiene:

$$\begin{cases} \mathbf{A}_w (\beta \sin \alpha w + \alpha e^{ika} \sin \beta b) + \mathbf{B}_w (\beta \cos \alpha w - \beta e^{ika} \cos \beta b) = 0 \\ \mathbf{A}_w (\alpha \cos \alpha w - \alpha e^{ika} \cos \beta b) + \mathbf{B}_w (-\alpha \sin \alpha w - \beta e^{ika} \sin \beta b) = 0 \end{cases}$$

- Si calcolano gli autovalori annullando il determinante, per ottenere:

$$\cos ka = \cos \alpha w \cos \beta b - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha w \sin \beta b$$

# Equazione caratteristica

$$\begin{cases} \mathbf{A}_w (\beta \sin \alpha w + \alpha e^{ika} \sin \beta b) + \mathbf{B}_w (\beta \cos \alpha w - \beta e^{ika} \cos \beta b) = 0 \\ \mathbf{A}_w (\alpha \cos \alpha w - \alpha e^{ika} \cos \beta b) + \mathbf{B}_w (-\alpha \sin \alpha w - \beta e^{ika} \sin \beta b) = 0 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} & (\beta \sin \alpha w + \alpha e^{ika} \sin \beta b)(-\alpha \sin \alpha w - \beta e^{ika} \sin \beta b) \\ &= (\alpha \cos \alpha w - \alpha e^{ika} \cos \beta b)(\beta \cos \alpha w - \beta e^{ika} \cos \beta b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & -\alpha \beta \sin^2 \alpha w - \beta^2 e^{ika} \sin \alpha w \sin \beta b - \alpha^2 e^{ika} \sin \beta b \sin \alpha w - \alpha \beta e^{i2ka} \sin^2 \beta b \\ &= \alpha \beta \cos^2 \alpha w - \alpha \beta e^{ika} \cos \alpha w \cos \beta b - \alpha \beta e^{ika} \cos \beta b \cos \alpha w + \alpha \beta e^{i2ka} \cos^2 \beta b \end{aligned}$$

$$2\alpha \beta e^{ika} \cos \alpha w \cos \beta b = \alpha \beta + (\alpha^2 + \beta^2) e^{ika} \sin \alpha w \sin \beta b + \alpha \beta e^{i2ka}$$

$$\alpha \beta e^{ika} + \alpha \beta e^{-ika} = 2\alpha \beta \cos \alpha w \cos \beta b - (\alpha^2 + \beta^2) \sin \alpha w \sin \beta b$$

$$2\alpha \beta \cos ka = 2\alpha \beta \cos \alpha w \cos \beta b - (\alpha^2 + \beta^2) \sin \alpha w \sin \beta b$$

$$\cos ka = \cos \alpha w \cos \beta b - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha \beta} \sin \alpha w \sin \beta b$$

# Parametri, soluzioni, autovalori

- Parametri:
  - Geometria ( $b$ ,  $w$ ,  $a = b+w$ )
  - Potenziale ( $V_0$ )
  - Costanti universali ( $m$ ,  $h$ )
- Soluzioni: costanti di integrazione  $A_w$ ,  $B_w$ ,  $A_b$ ,  $B_b$
- Autovalori:  $E$ ,  $k$  (una soluzione non banale del sistema caratteristico si ottiene solo da un'opportuna scelta di  $E$  e  $k$ , i due legati tra loro da una relazione di dispersione)

# Soluzione del sistema

- Definiamo ora:  $\alpha_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}$      $\eta = \frac{E}{V_0}$

$$\alpha = \alpha_0 \sqrt{\eta}$$

in modo da avere:  $\beta_+ = \alpha_0 \sqrt{\eta - 1}$

$$\beta_- = \alpha_0 \sqrt{1 - \eta}$$

- E sostituendo si ha, ricordando  $\cos(ix) = \cosh(x)$  e  $\sin(ix) = i \sinh(x)$ :

$$0 < \eta < 1$$

$$\cos \mathbf{k}\mathbf{a} = \cos \alpha_0 \mathbf{w} \sqrt{\eta} \cosh \alpha_0 \mathbf{b} \sqrt{1 - \eta} + \frac{1 - 2\eta}{2\sqrt{\eta(1 - \eta)}} \sin \alpha_0 \mathbf{w} \sqrt{\eta} \sinh \alpha_0 \mathbf{b} \sqrt{1 - \eta}$$

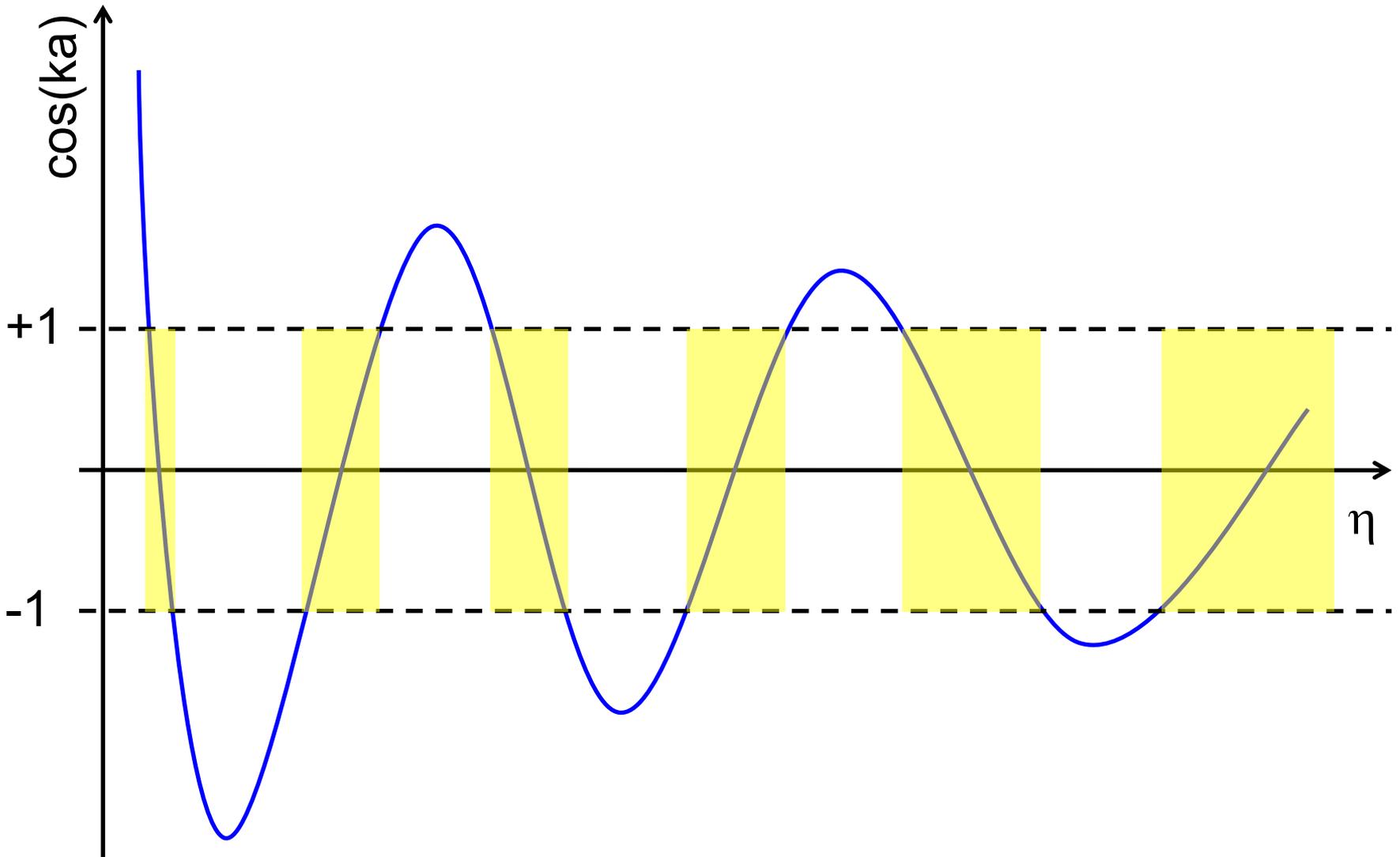
$$\eta > 1$$

$$\cos \mathbf{k}\mathbf{a} = \cos \alpha_0 \mathbf{w} \sqrt{\eta} \cos \alpha_0 \mathbf{b} \sqrt{\eta - 1} - \frac{2\eta - 1}{2\sqrt{\eta(\eta - 1)}} \sin \alpha_0 \mathbf{w} \sqrt{\eta} \sin \alpha_0 \mathbf{b} \sqrt{\eta - 1}$$

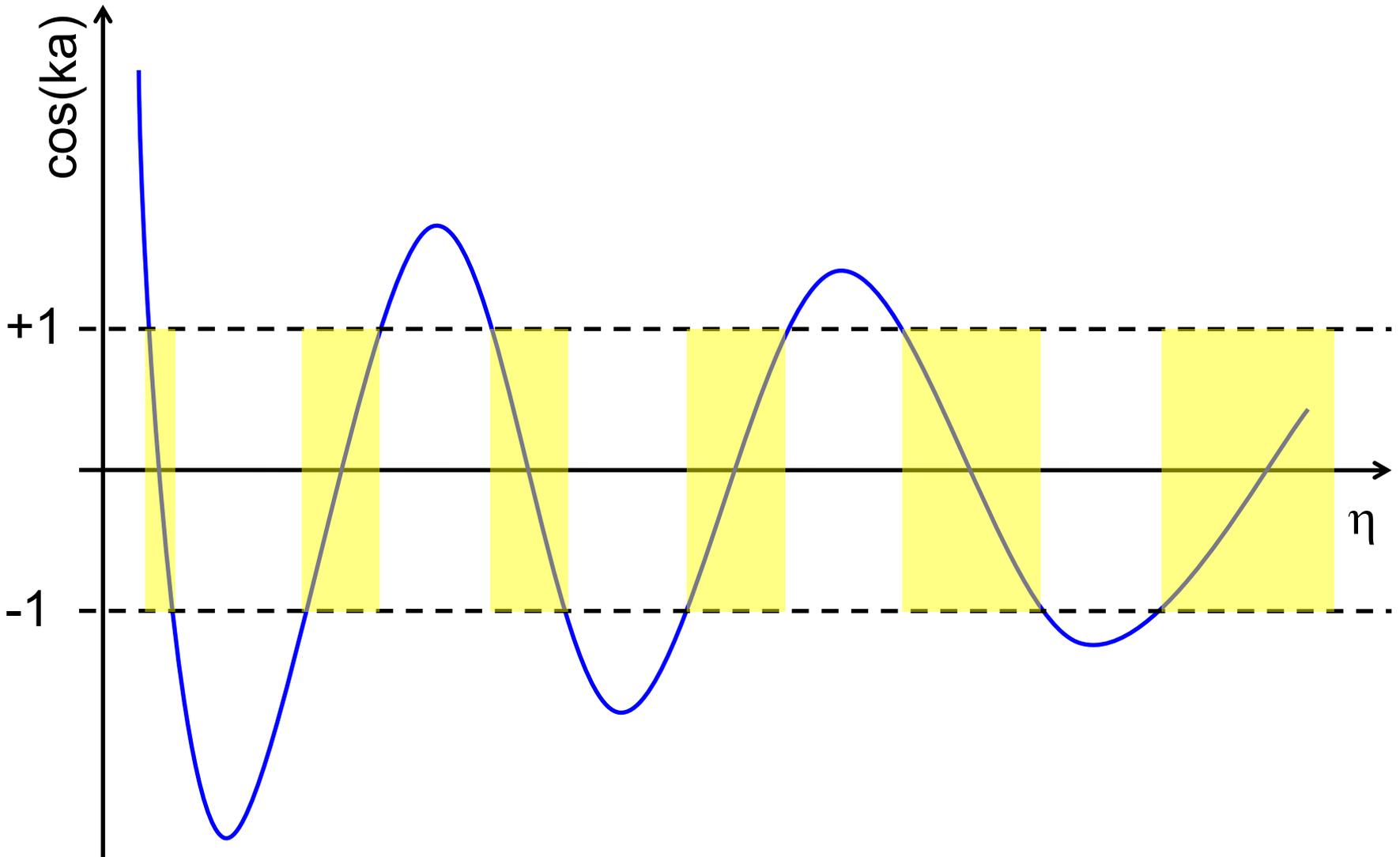
# Soluzione grafica/numerica

- Le soluzioni si trovano tracciando il termine a destra dell'uguale, la funzione  $f(\eta)$
- $\cos(ka) < 1 \rightarrow$  per ogni valore della funzione tracciata  $f(\eta) < 1$  si trova un corrispondente  $k \rightarrow$  costruisco la relazione di dispersione  $E-k =$   
bande di energia
- In corrispondenza di  $f(\eta) > 1$  si individuano regioni di energia proibite  $\rightarrow$  gap di energia  
conseguenza naturale del potenziale periodico
- Non necessariamente legato al confinamento e relativa quantizzazione: le bande/gap si formano anche nel continuo a causa della periodicità!

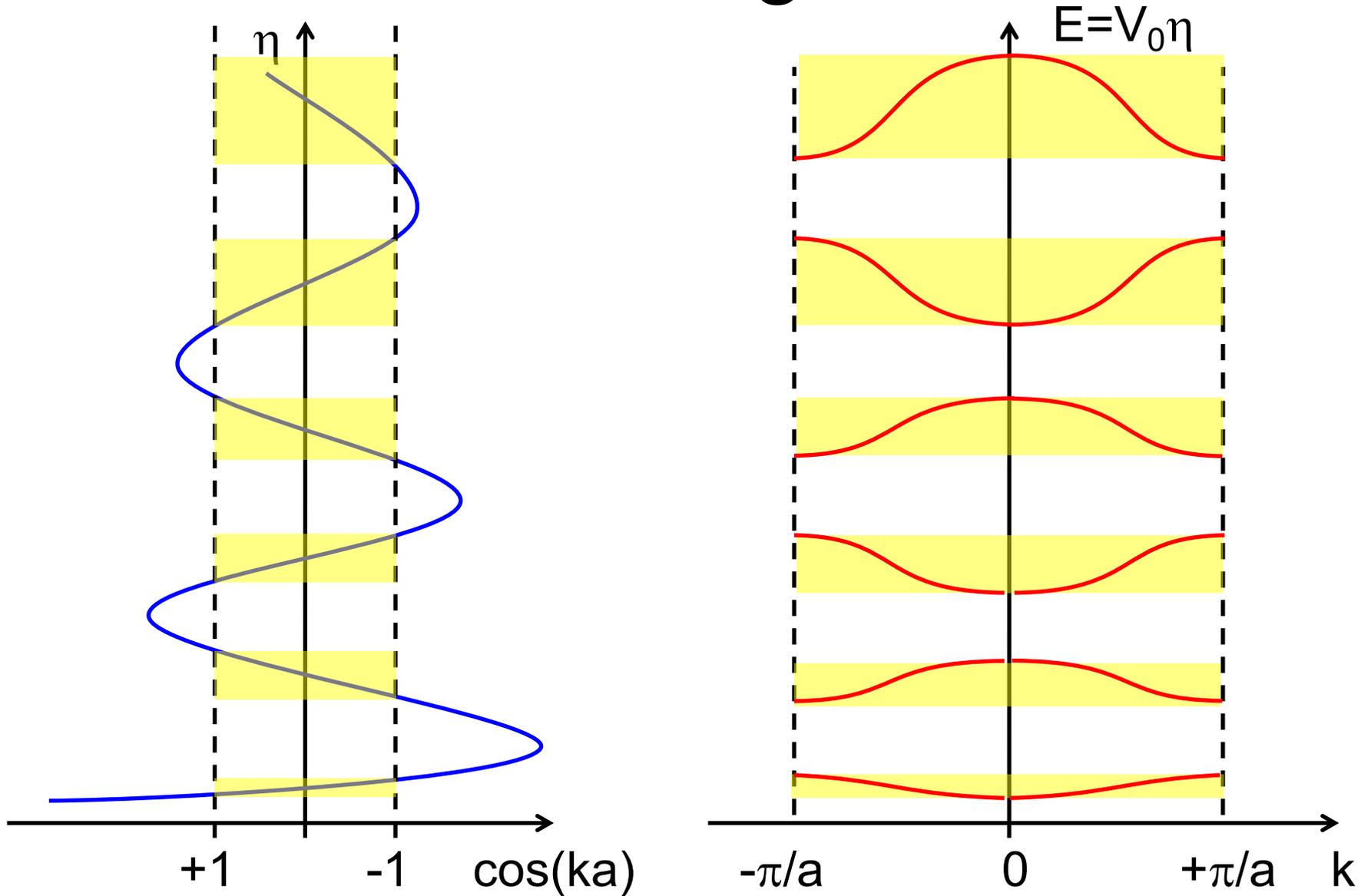
# Soluzione grafica



# Soluzione grafica



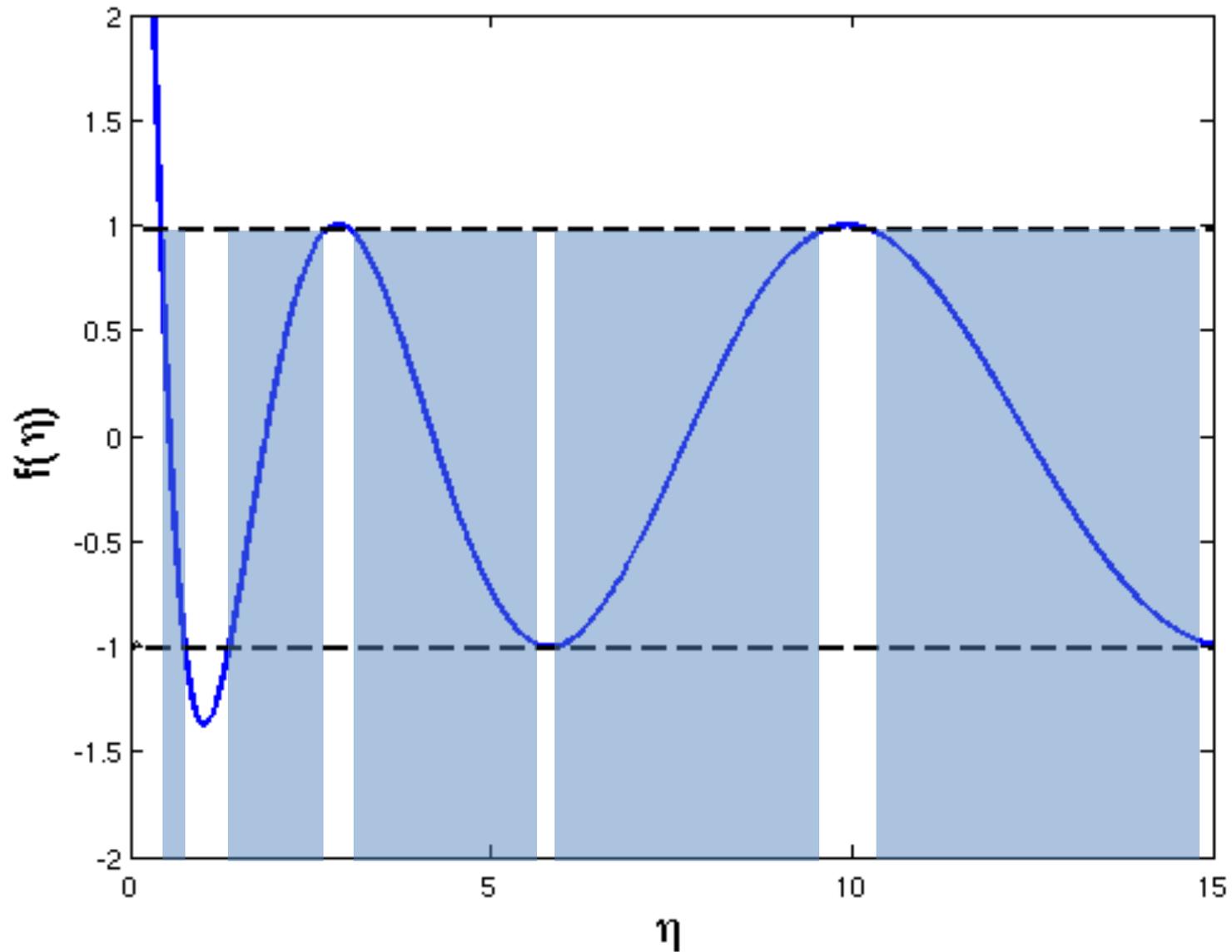
# Soluzione grafica



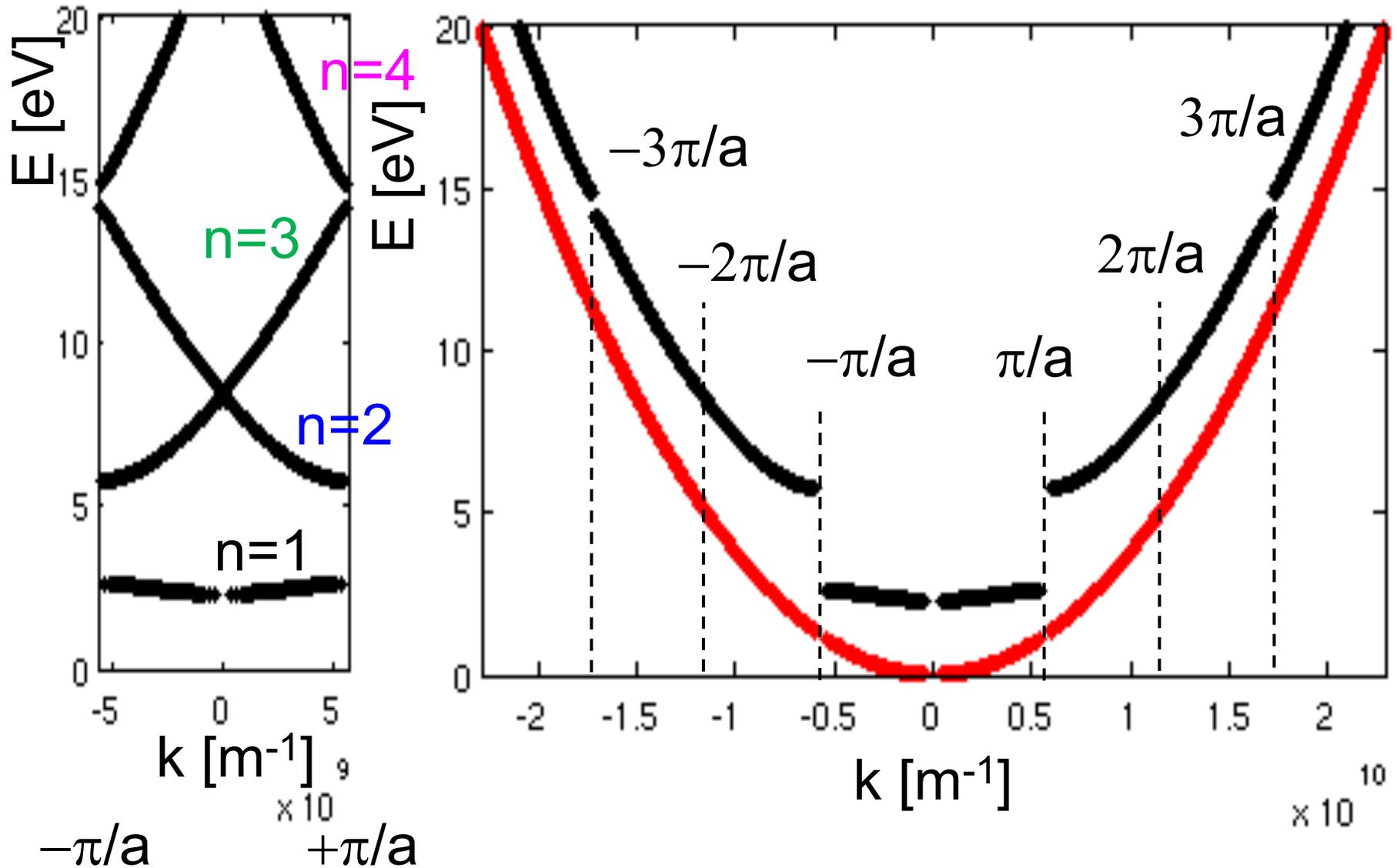
# Prima zona di Brillouin

- Dato  $\cos(ka)$ , i valori di  $k$  che la risolvono sono infiniti: quale scelgo? L'autofunzione dipende dal valore scelto?
- Normalmente si preferisce condensare tutti gli autovalori nella prima regione di Brillouin, cioè  $-\pi/a < k < +\pi/a$
- Che relazione c'è tra le funzioni di Bloch per valori di  $k$  che differiscono di  $2\pi n/a$ ?
- $\psi_k(\mathbf{x}) = \psi_{k+2n\pi/a}(\mathbf{x}) \rightarrow u_k(\mathbf{x})e^{ikx} = u_{k+\frac{2\pi}{a}n}(\mathbf{x})e^{ikx}e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$   
 $u_{k+\frac{2\pi}{a}n}(\mathbf{x}) = u_k(\mathbf{x})e^{-i\frac{2\pi}{a}nx}$

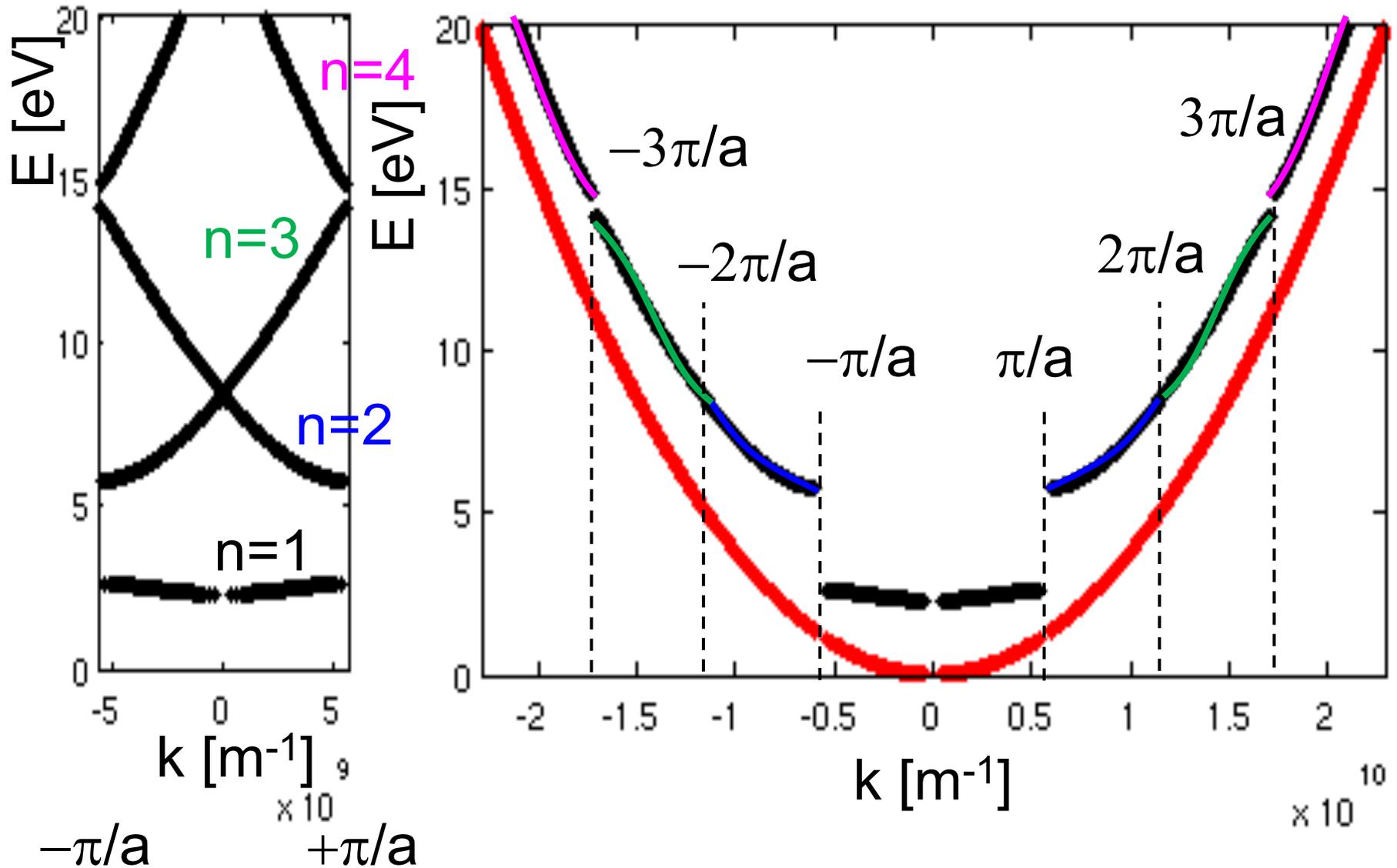
# Bande d'energia



# Relazione di dispersione



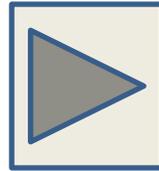
# Zone ridotte e zone estese



# Autofunzioni

- Autofunzioni per reticolo periodico con  $w = 2 \text{ nm}$ ,  $b = 3.5 \text{ nm}$  e  $V_0 = 5 \text{ eV}$

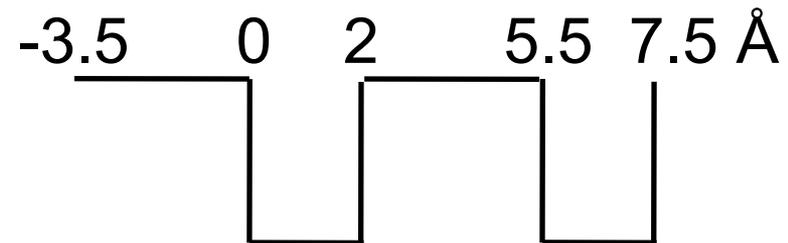
– Prima banda



– Seconda banda



– Terza banda

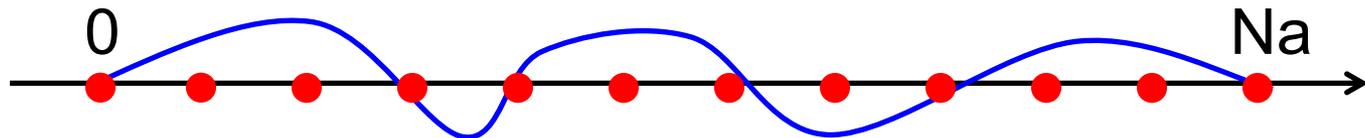


# Confronto con l'elettrone libero

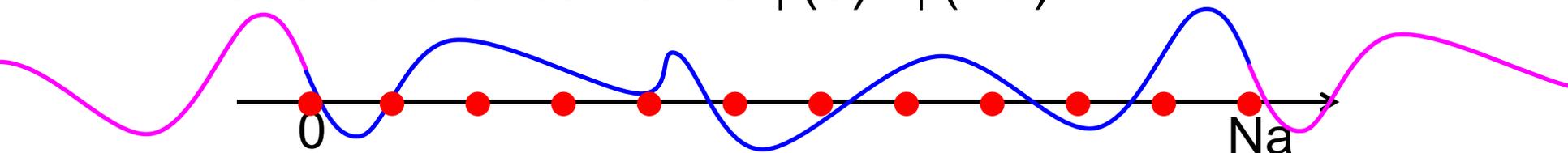
- Nota:  $k$  ha due significati diversi per la particella libera e quella nel potenziale periodico:
  - Particella libera  $\rightarrow$  momento dell'elettrone
  - Particella nel cristallo  $\rightarrow$  'momento del cristallo', una costante del moto che incorpora l'interazione con il potenziale periodico del cristallo

# Condizioni al contorno

- Quali valori può assumere  $k$ ? Se il cristallo fosse infinito, tutti i valori di  $k$  sarebbero possibili (non ci sono condizioni al contorno, vedi particella libera), ma nota bene, non tutte le energie sono ora possibili!
- Cristallo con  $N$  celle  $\rightarrow$  condizioni al contorno
  - Annullamento al bordo del cristallo  $\psi(0)=\psi(L)=0$



- Periodicità al contorno  $\psi(0)=\psi(Na)$



- Questa viene normalmente usata, più semplice

# Valori discreti di k

- Autofunzione generica nel cristallo:

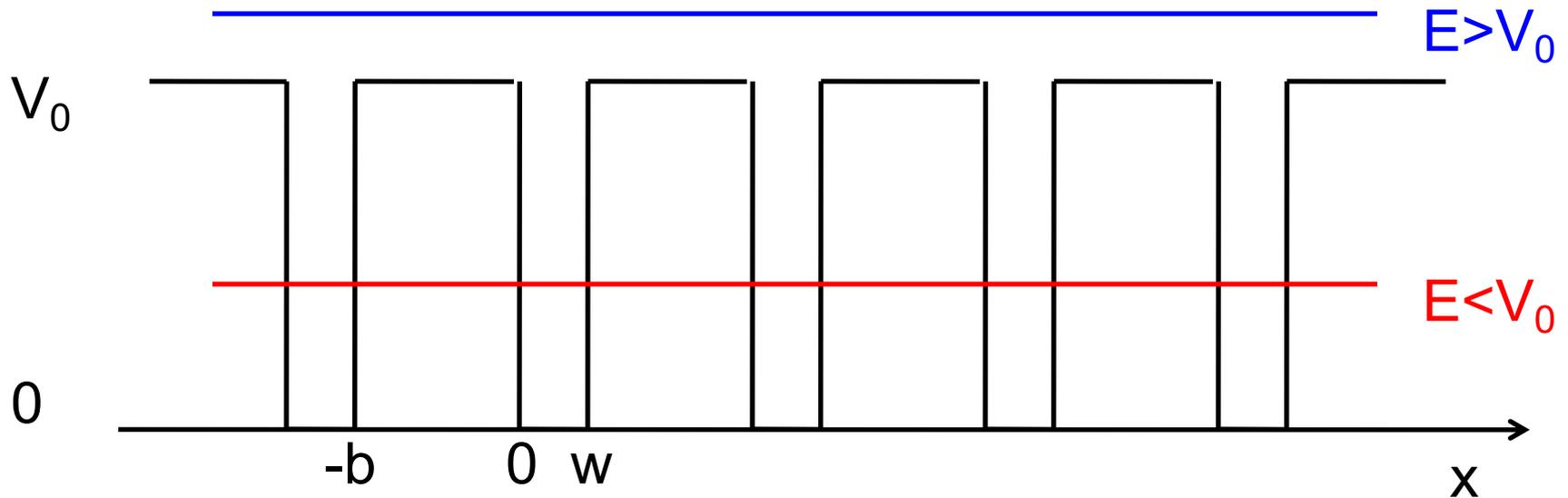
$$\psi(\mathbf{x}) = \mathbf{u}_k(\mathbf{x})e^{ikx}$$

- Condizione periodica al contorno:

$$\psi(\mathbf{Na}) = \psi(0) \rightarrow \mathbf{u}_k(\mathbf{Na})e^{ikNa} = \mathbf{u}_k(0) \rightarrow e^{ikNa} = 1$$

- Soddisfatta per  $k = \pm 2\pi n / (Na)$ ,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2 \rightarrow$  in tutto N stati nella prima zona di Brillouin
- Multipli di N stati si ottengono grazie alle molteplici bande E-k
- Nota: N in un cristallo reale è almeno pari a 100 (30 nm)  $\rightarrow$  la discretizzazione è molto fine, la trattiamo come un continuo

# Interpretazione fisica



- Bande e gap previsti dal modello di Kronig-Penney per
  - Stati confinati  $E < V_0$
  - Stati non confinati  $E > V_0$
- I due casi sono spiegati fisicamente dai modelli di tight-binding ( $E < V_0$ ) e weak-binding ( $E > V_0$ )

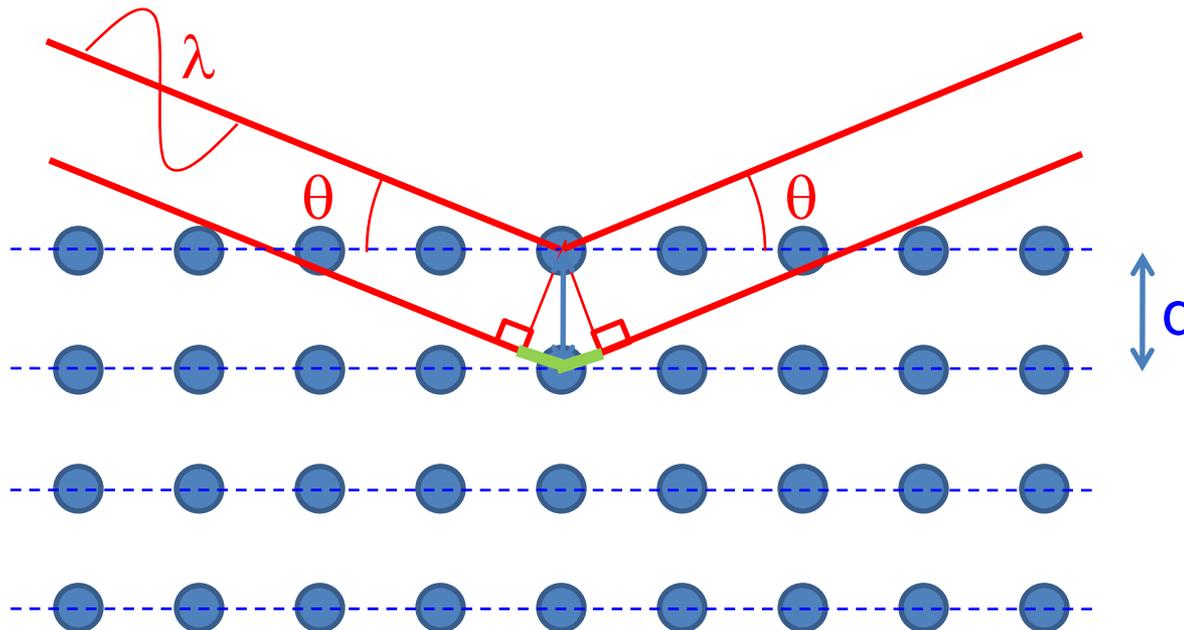
- Teorema di Bloch
- Modello di Kronig-Penney
- Bande di energia
- Condizioni periodiche al contorno
- Approssimazione di weak binding
- Approssimazione di tight binding
- Conclusioni

# Interpretazione: riflessione di Bragg

- Si consideri un'onda piana che si propaga in un reticolo di potenziale: ad ogni nodo del reticolo parte dell'onda viene riflessa indietro
- Se  $a \neq n\lambda/2$ , le riflessioni saranno tutte sfasate e si cancelleranno reciprocamente
- Se  $a = n\lambda/2$ , le riflessioni sono tutte in fase  $\rightarrow$  riflessione di Bragg (coincide con la condizione di Bragg  $n\lambda = 2a \sin\theta = 2a$  e con il bordo zona di Brillouin  $k = n\pi/a$ , dove sono collocati i gap)
- Le regioni proibite di energia sono conseguenza della riflessione di onde piane causata dal potenziale periodico

# Teoria di Bragg

- L'approccio più semplice è quello della teoria di Bragg: assumiamo che i piani cristallini riflettono le onde secondo le leggi di Snell (angoli di incidenza e riflessione  $\theta$  uguali)
- Per interferenza costruttiva, serve  $2d\sin\theta = n\lambda$

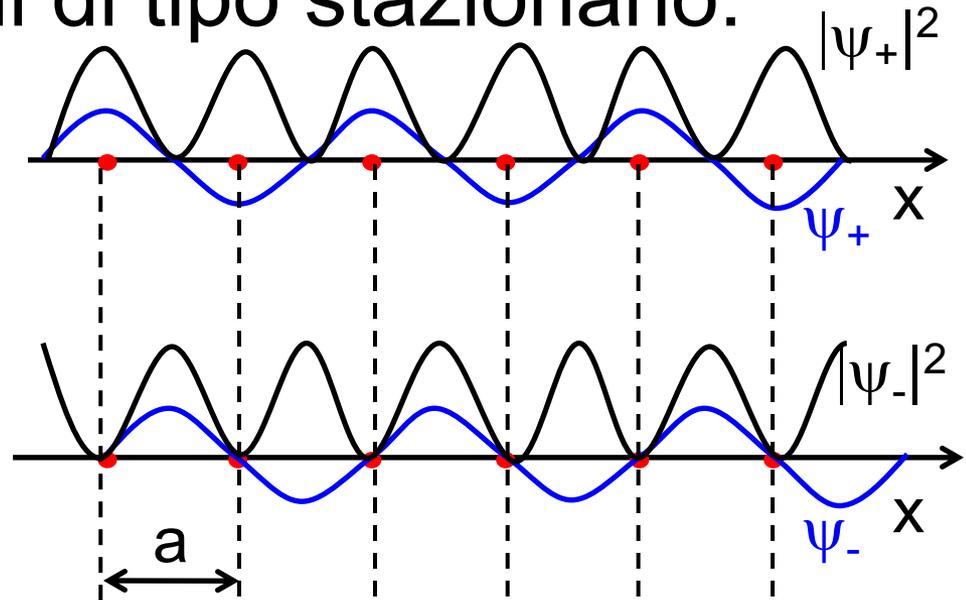


# Onde stazionarie

- La composizione dell'onda incidente e di quella riflessa per  $k = \pi/a$  dà luogo a due diverse autofunzioni di tipo stazionario:

$$\psi_+(\mathbf{x}) = e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \cos\frac{\pi}{a}x$$

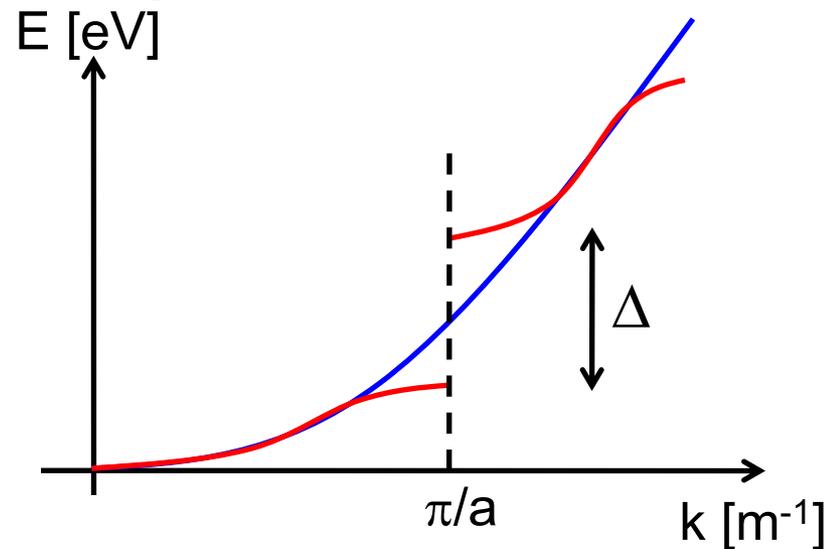
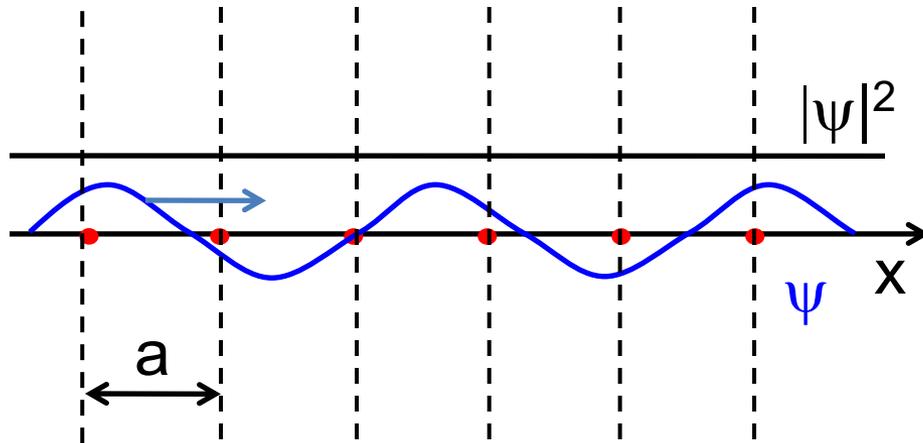
$$\psi_-(\mathbf{x}) = e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \sin\frac{\pi}{a}x$$



- $\psi_+$  è centrata sulle buche di potenziale  $\rightarrow$  minore energia, mentre  $\psi_-$  è centrata sulle barriere  $\rightarrow$  maggiore energia

# Onde viaggianti

- Sulle onde viaggianti  $\psi(\mathbf{x}) = e^{ikx}$  (modulo quadro costante) non c'è una significativa interazione con il potenziale periodico



- la riflessione di Bragg e la conseguente interazione col reticolo delle onde stazionarie inducono splitting delle energie a bordo zona

# Weak binding

- Per stimare questo splitting, calcoliamo il valore d'aspettazione dell'energia secondo la formula operatoriale (notare l'approssimazione: uso la funzione imperturbata ma l'operatore energia completo)

$$\langle \mathbf{E}_+ \rangle = \int_0^L \psi_+^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \mathbf{V}_c \right) \psi_+ dx$$

- Dove il potenziale periodico del cristallo è dato dalla serie di Fourier:

$$\mathbf{V}_c(\mathbf{x}) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \mathbf{V}_m e^{i \frac{2\pi}{a} m \mathbf{x}}$$

- E l'autofunzione è

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

# Termine cinetico

- Consideriamo dapprima il termine cinetico:

$$\langle E_{+0} \rangle = \int_0^L \psi_+^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi_+ dx = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 \int_0^L \psi_+^* \psi_+ dx = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2$$

- Questa è la parte 'imperturbata', prevedibile dal modello a elettroni liberi
- La parte di potenziale invece si calcola notando che vige l'ortonormalità tra onde piane (L = multiplo del periodo):

$$\frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} e^{ik'x} dx = \delta_{k,k'} \quad \begin{array}{l} \delta_{k,k'} = 1 \quad (\mathbf{k} = \mathbf{k}') \\ \delta_{k,k'} = 0 \quad (\mathbf{k} \neq \mathbf{k}') \end{array}$$

# Termine potenziale

- Nella sommatoria scartiamo il termine  $V_0$  (valor medio del potenziale) che dà solo uno shift verticale uguale per tutti gli autostati
- Per il termine  $V_1$  si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{2V_1}{L} \int_0^L \frac{e^{-i\frac{\pi}{a}x} + e^{i\frac{\pi}{a}x}}{2} e^{i\frac{2\pi}{a}x} \frac{e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}}{2} dx = \\ & = \frac{V_1}{2L} \int_0^L \left( 2 + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + e^{i\frac{2\pi}{a}x} \right) e^{i\frac{2\pi}{a}x} dx = \frac{V_1}{2L} \int_0^L \left( 2e^{i\frac{2\pi}{a}x} + 1 + e^{i\frac{4\pi}{a}x} \right) dx = \frac{V_1}{2} \end{aligned}$$

- Analogamente per il termine  $V_{-1}$ :

$$\begin{aligned} & \frac{2V_{-1}}{L} \int_0^L \frac{e^{-i\frac{\pi}{a}x} + e^{i\frac{\pi}{a}x}}{2} e^{-i\frac{2\pi}{a}x} \frac{e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}}{2} dx = \\ & = \frac{V_{-1}}{2L} \int_0^L \left( 2 + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + e^{i\frac{2\pi}{a}x} \right) e^{-i\frac{2\pi}{a}x} dx = \frac{V_{-1}}{2L} \int_0^L \left( 2e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + e^{-i\frac{4\pi}{a}x} + 1 \right) dx = \frac{V_{-1}}{2} \end{aligned}$$

# Ordini superiori

- Per il termine  $V_2$  si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{2V_2}{L} \int_0^L \frac{e^{-i\frac{\pi}{a}x} + e^{i\frac{\pi}{a}x}}{2} e^{i\frac{4\pi}{a}x} \frac{e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}}{2} dx = \\ & = \frac{V_2}{2L} \int_0^L \left( 2 + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + e^{i\frac{2\pi}{a}x} \right) e^{i\frac{4\pi}{a}x} dx = \frac{V_2}{2L} \int_0^L \left( 2e^{i\frac{4\pi}{a}x} + e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{i\frac{6\pi}{a}x} \right) dx = 0 \end{aligned}$$

- Analogamente per tutti gli altri termini di ordine superiore. Quindi:

$$\langle \mathbf{E}_+ \rangle = \langle \mathbf{E}_{+0} \rangle + \mathbf{V}_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 + \mathbf{V}_1$$

- Se  $V_c$  è attrattivo per gli elettroni,  $V_1 < 0$ , quindi la perturbazione diminuisce  $E_+$

# Onda stazionaria dispari

- Si può operare similmente anche con  $\psi_-$ , ottenendo:

$$\langle E_- \rangle = \int_0^L \psi_-^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_{m=-\infty}^{\infty} V_m e^{i\frac{2\pi}{a}mx} \right) \psi_- dx$$

- Dove l'autofunzione è

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

- Il termine cinetico è lo stesso di  $\psi_+$

- Il termine potenziale è:

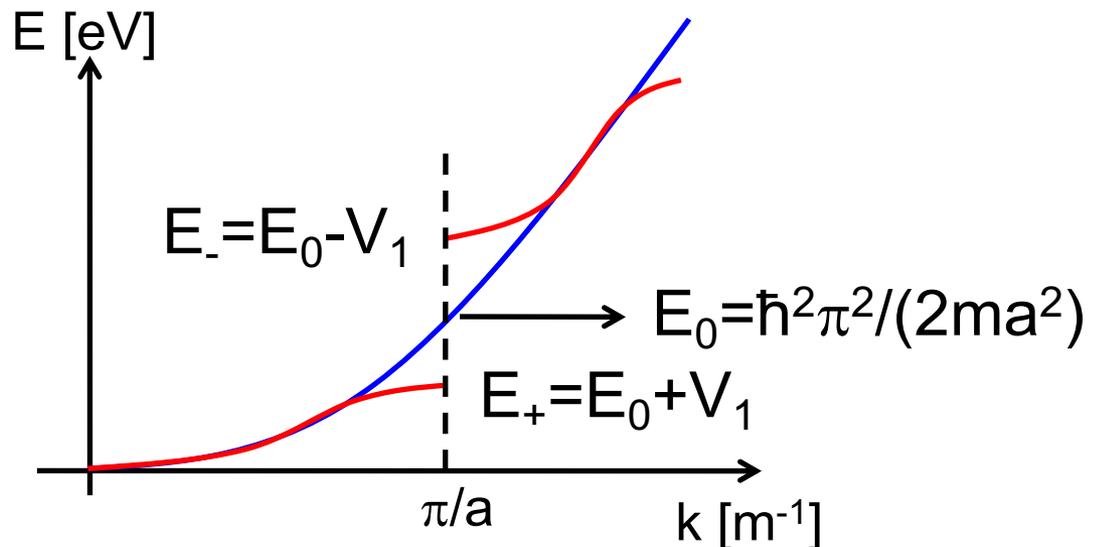
$$\frac{2V_1}{L} \int_0^L \frac{e^{-i\frac{\pi}{a}x} - e^{i\frac{\pi}{a}x}}{2} e^{i\frac{2\pi}{a}x} \frac{e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x}}{2} dx = \frac{V_1}{2L} \int_0^L \left( 2 - e^{-i\frac{2\pi}{a}x} - e^{2i\frac{\pi}{a}x} \right) e^{i\frac{2\pi}{a}x} dx$$

da cui si ricava  $-V_1/2$ , che sommato a  $-V_1/2$  dà

$$\langle E_- \rangle = \langle E_{-0} \rangle - V_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 - V_1$$

# Splitting di energia

- Apertura del gap = splitting di livelli energetici dovuti all'interazione di onde stazionarie (a bordo banda per riflessione di Bragg) con il potenziale periodico del reticolo
- Approssimazione accettabile per deboli interazioni elettrone-cristallo, e.g. metalli alcalini



# Bordi-zona di ordine superiore

- Ripetendo il conto per  $k=\pm 2\pi/a$ , si trova uno splitting  $\pm V_2$
- In  $k=\pm 3\pi/a$ , lo splitting è  $\pm V_3$ , etc.
- Al crescere dell'ordine di bordo zona, lo splitting diminuisce (serie di Fourier di potenziale periodico), fino a tendere al limite dell'elettrone libero

# Bande di energia

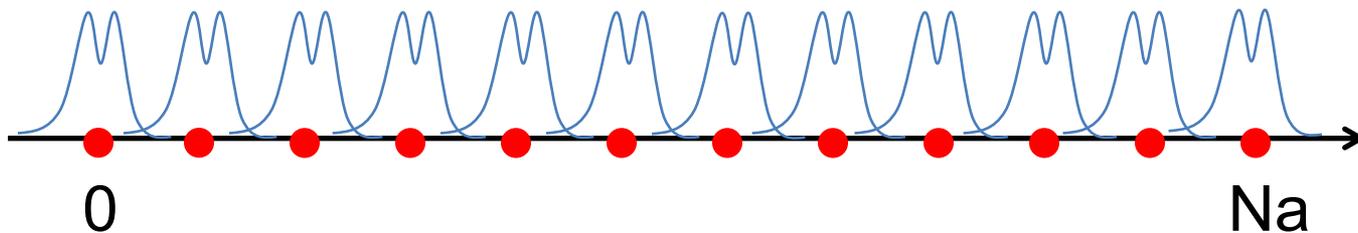
- A bordo zona l'effetto della perturbazione è massimo. A centro zona le onde sono pure viaggianti e non vi sono perturbazioni. In prossimità del bordo zona c'è una riflessione di Bragg non trascurabile e la banda è perturbata
- Ciò dà luogo a bande di energia separate da gap di energia, dati dalle trasformate di Fourier del potenziale perturbativo periodico
- La rappresentazione di zona ridotta, ottenuta ripiegando nella IZB ( $-\pi/a < k < +\pi/a$ ) tutta la relazione di dispersione, è preferita
- Le varie bande si distinguono introducendo un indice di banda  $n = 1, 2, 3$  etc.

- Teorema di Bloch
- Modello di Kronig-Penney
- Bande di energia
- Condizioni periodiche al contorno
- Approssimazione di weak binding
- Approssimazione di tight binding
- Conclusioni

# Tight binding

- In altri casi si preferisce l'approccio tight binding: le autofunzioni del cristallo si costruiscono come combinazione lineare di autofunzioni dell'atomo isolato  $\rightarrow$  equivale all'LCAO (linear combination of atomic orbitals) in chimica

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \mathbf{c}_j \phi(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j)$$

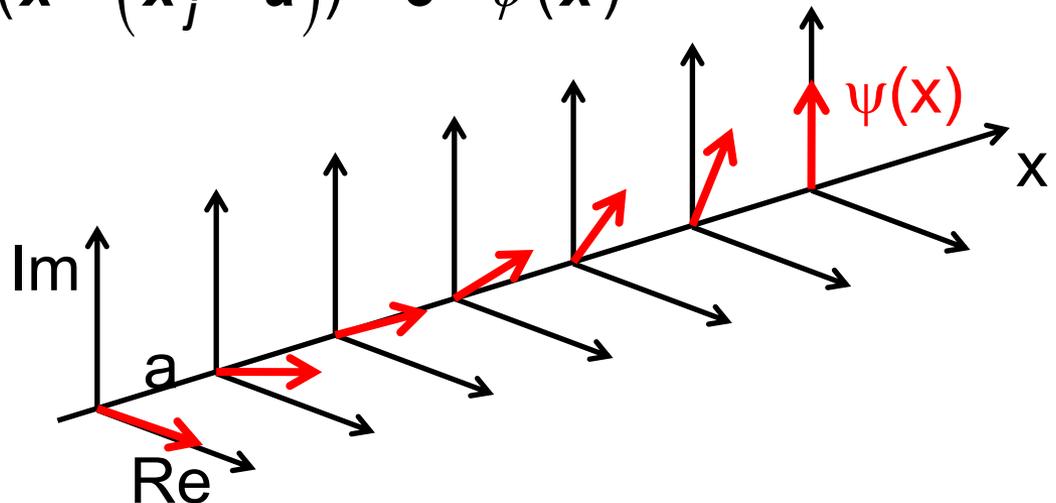


- $\phi(\mathbf{x})$  può essere vista come funzione di atomo isolato

# Fattori esponenziali

- La funzione deve rispettare il teorema di Bloch:  $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}\psi(\mathbf{x})$
- A tale scopo i coefficienti possono essere presi esponenziali  $\mathbf{c}_j = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_j}$  infatti:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_j} \phi(\mathbf{x} + \mathbf{a} - \mathbf{x}_j) = \\ &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}_j - \mathbf{a})} \phi(\mathbf{x} - (\mathbf{x}_j - \mathbf{a})) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \psi(\mathbf{x})\end{aligned}$$



# Autovalori

- Gli autovalori possono essere calcolati come per il weak binding:

$$\langle \mathbf{E}_k \rangle = \int_0^L \psi_k^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \mathbf{V}_c \right) \psi_k dx$$

$$\langle \mathbf{E}_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j,n=1}^N \int_0^L e^{-ikx_n} \phi^*(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \mathbf{V}_c \right) e^{ikx_j} \phi(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) dx$$

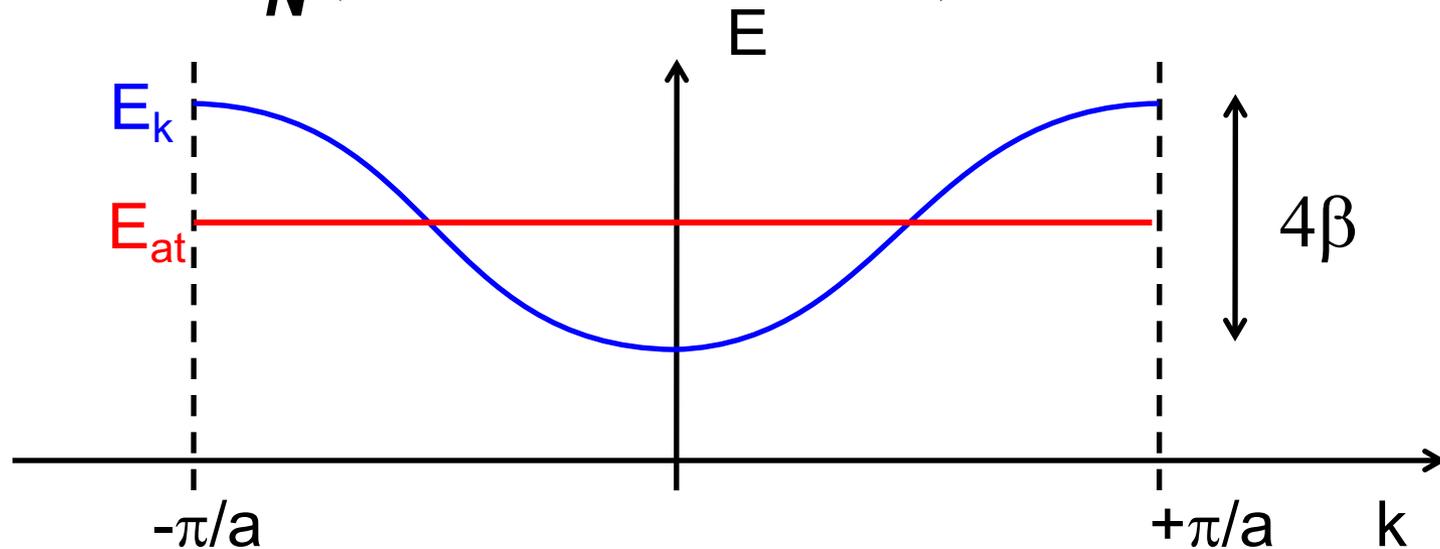
- Ipotesi: solo interazioni tra primi vicini:

$$\begin{aligned} \int_0^L \phi^*(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \mathbf{V}_c \right) \phi(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) dx &= \mathbf{E}_{at} & n = j \\ &= -\beta & n = j \pm 1 \\ &= 0 & \text{altri } n \end{aligned}$$

# Banda di energia

- Si ottiene:

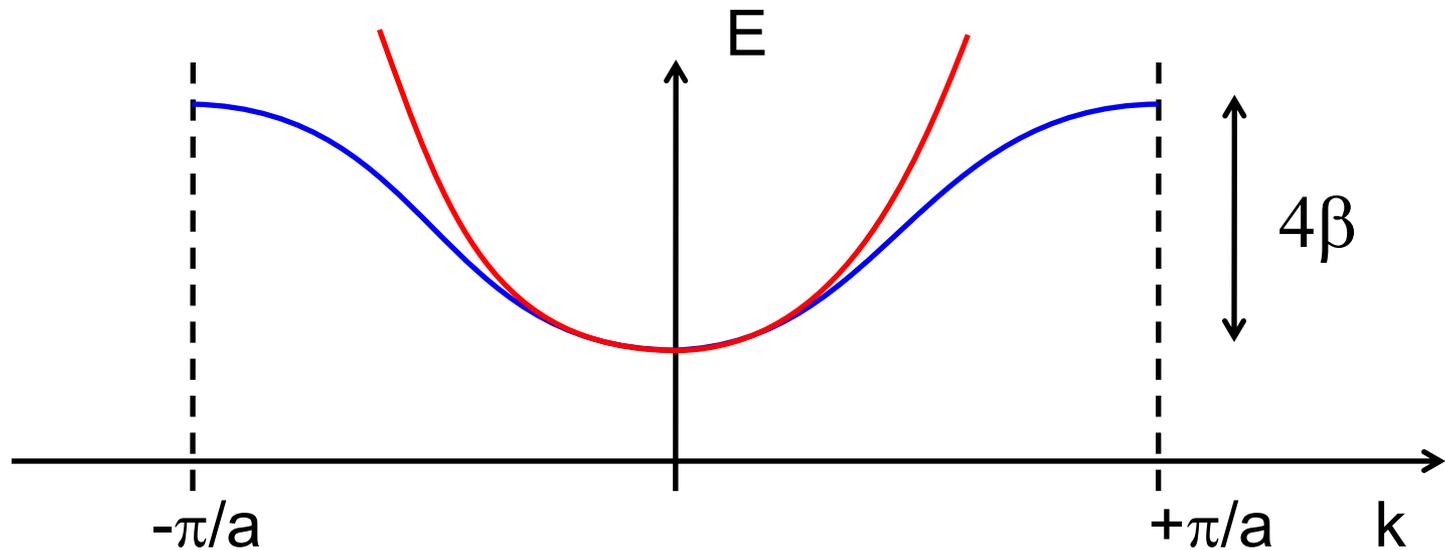
$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{N} \left( NE_{at} - N\beta \left( e^{ika} + e^{-ika} \right) \right) = E_{at} - 2\beta \cos ka$$



- Il termine  $\beta$  indica la forza di interazione tra primi vicini: più è forte l'interazione, maggiore l'ampiezza della banda

# Massa efficace

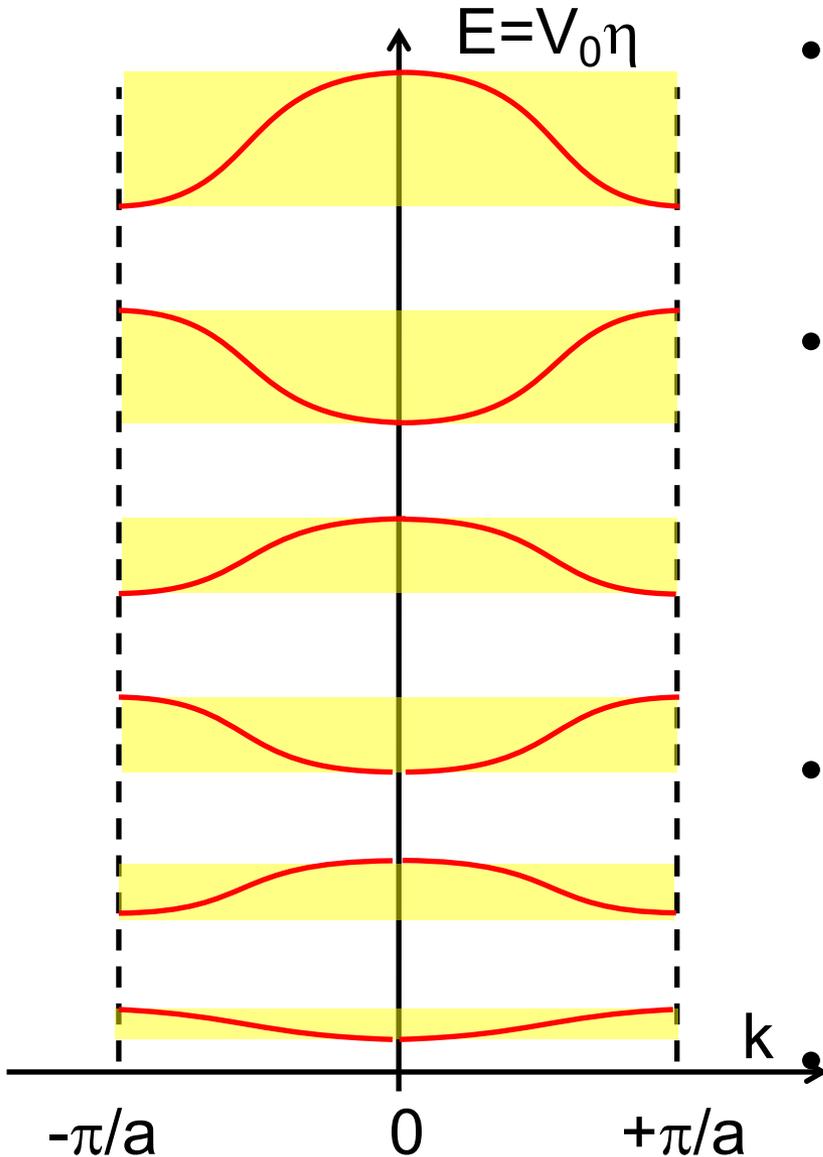
- Nell'intorno di ogni massimo/minimo di energia a  $k=k_0$ , è possibile sviluppare in serie la formula della banda per ottenere:



$$E_k = E(k_0) + \left. \frac{dE}{dk} \right|_{k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2E}{dk^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2 = E(k_0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_0)^2$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left. \frac{d^2E}{dk^2} \right|_{k_0}}$$

# Bande d'energia



- Condizioni periodiche al contorno  $\rightarrow$   $N$  valori di  $k$  in una banda \* fattore spin 2 (up/down) =  $2N$  stati per banda
  - DISPARI elettroni per atomo = (e.g. Li, Na, K)  $\rightarrow$  metallo (solo metà banda occupata, l'elettrone è libero di occupare stati adiacenti con l'energia data dal campo)
  - PARI elettroni per atomo = (e.g. C, Si, Ge)  $\rightarrow$  semiconduttore (banda interamente occupata/vuota)
- Eccezione: sovrapposizione tra bande (e.g. Ca, Be, Ba, e molti metalli di transizione)

# Conclusioni

- Il concetto di banda di energia emerge naturalmente quando si considerano i livelli di energia permessi ad un elettrone in un potenziale periodico (modello di Kronig-Penney)
- L'apertura del gap si può anche interpretare come perturbazione del moto di elettroni liberi ad opera di un potenziale periodico (modello di weak-binding) oppure come risultato della combinazione lineare secondo Bloch di autostati atomici nel reticolo (modello di tight-binding)
- Per i nostri scopi, l'elettrone in un metallo/semiconduttore è trattabile come un elettrone libero, a patto di associargli una massa efficace che descrive la sua interazione col reticolo