

# Introduzione di fisica dello stato solido

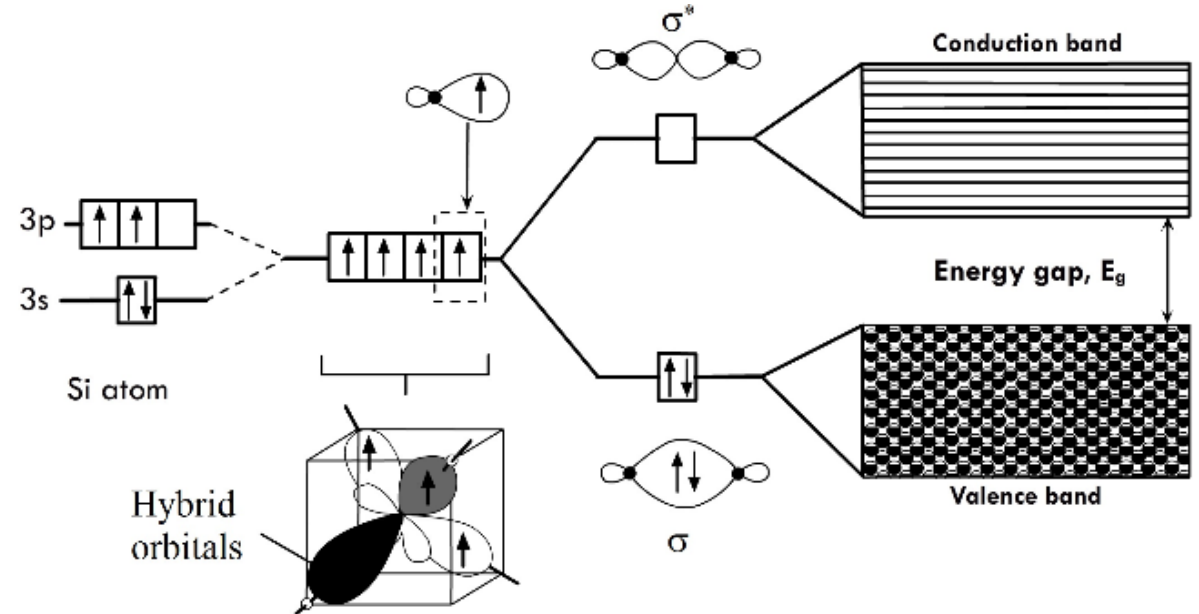
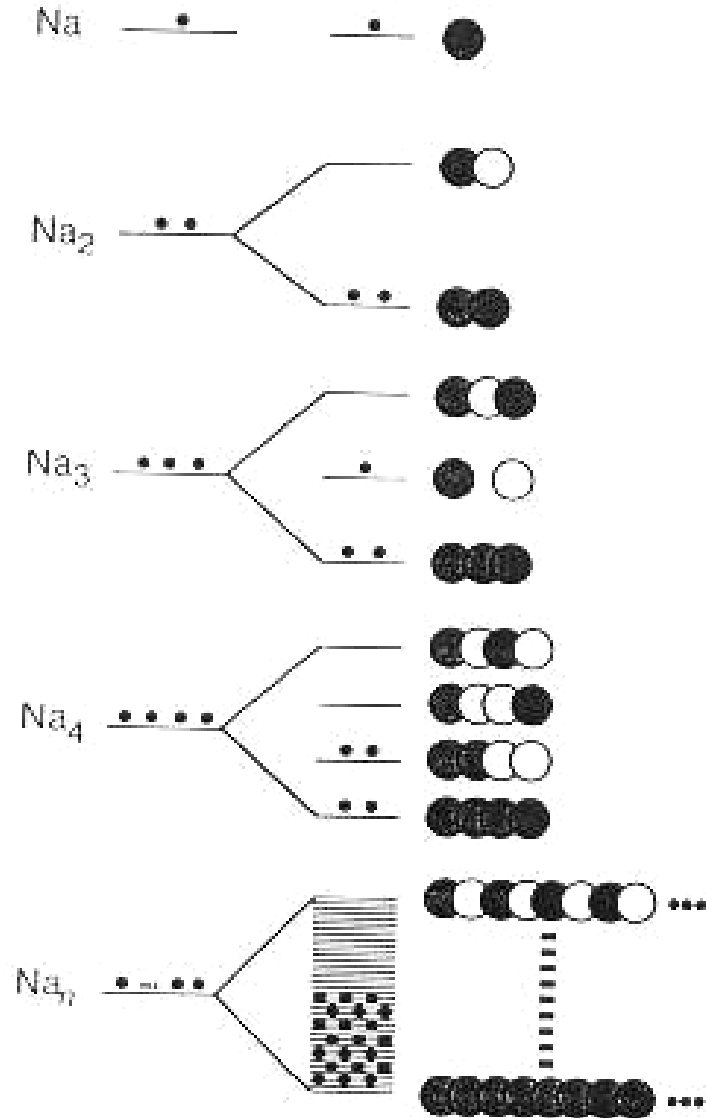


Figure 4: Formation of energy bands in Si. (a) Si atom with 4 electrons in outer shell form (b) 4  $sp^3$  hybrid orbitals. (c) The hybrid orbitals form  $\sigma$  and  $\sigma^*$  orbitals. (d) These orbitals overlap in a solid to form the valence and conduction band. Adapted from *Principles of Electronic Materials* - S.O. Kasap.

# Introduzione di fisica dello stato solido

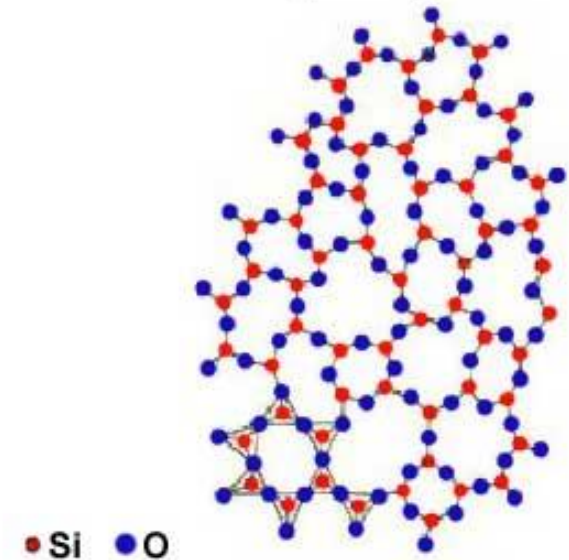
I solidi sono tipicamente: **Cristalli, Policristalli o Amorfi**

**Amorfi:** Un solido amorfo è un solido in cui non c'è ordine a lungo raggio nelle posizioni degli atomi o delle molecole che lo costituiscono (vetroso o gommoso). Lo stato amorfo corrisponde a una condizione termodinamica di liquido sottoraffreddato.

**Policristalli:** I materiali policristallini sono solidi composti di molti piccoli cristalli, spesso microscopici, detti cristalliti, di varie dimensioni e orientazioni

**Cristalli:** un cristallo (dal greco κρύσταλλος, krýstallos, ghiaccio) è una struttura solida costituita da atomi, molecole o ioni aventi una disposizione geometricamente regolare, che si ripete indefinitamente nelle tre dimensioni spaziali, detta reticolo cristallino o reticolo di Bravais.

Amorphous SiO<sub>2</sub>  
(Glass)



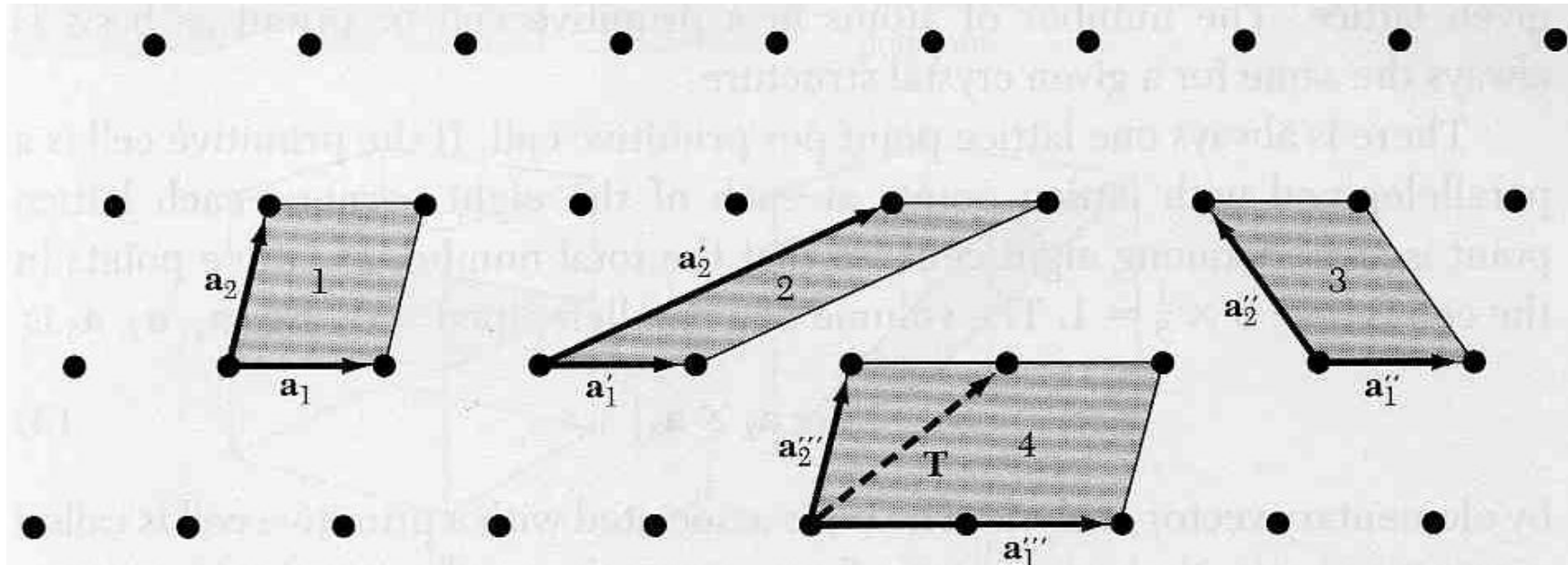
# Reticolo di Bravais e la struttura cristallina

Un reticolo cristallino ideale in tre dimensioni è costituito dalla ripetizione di gruppi identici di atomi (chiamato **Base**).

Il set di punti matematici che descrivono la ripetizione è chiamato **Reticolo (lattice)** ed è descritto da tre vettori:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

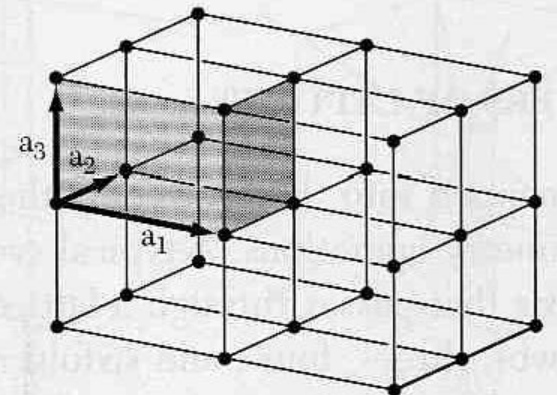
Tutti i punti di un reticolo di Bravais possono essere generati dai vettori primitivi:



Nota1:  $\mathbf{a}_i''$  non è primitiva

Nota2: L'area delle scelte possibili è la stessa.

In 3D



# Reticolo di Bravais e la struttura cristallina

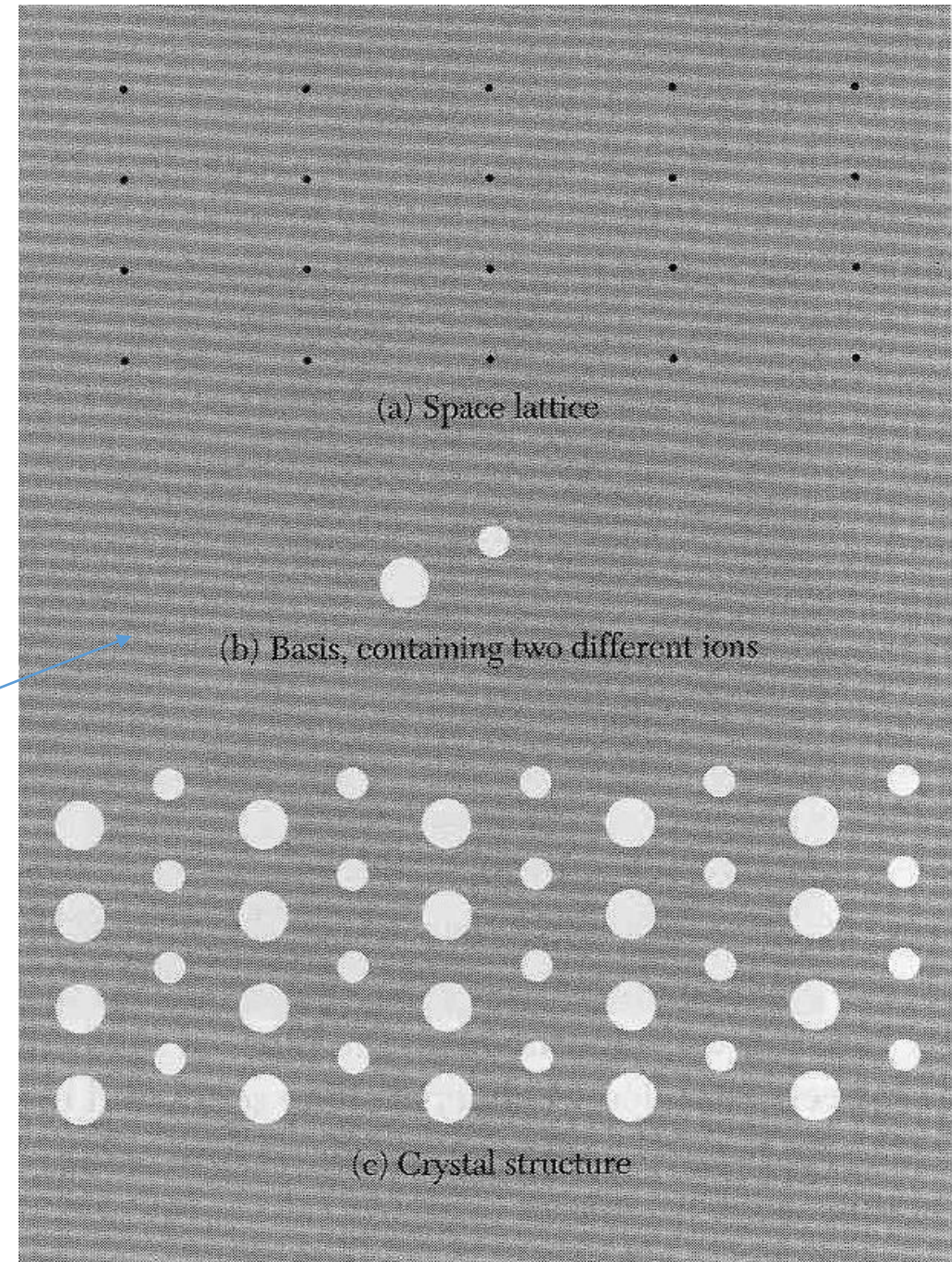
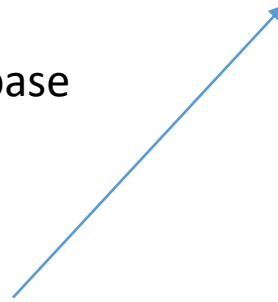
Un reticolo cristallino è costituito in generale da un **reticolo di bravais** più una **base** (l'unità che ripetuta mi da il cristallo).

La base può contenere uno o più atomi (reticolo con base o senza base)

Reticolo

Base

Struttura  
Cristallina

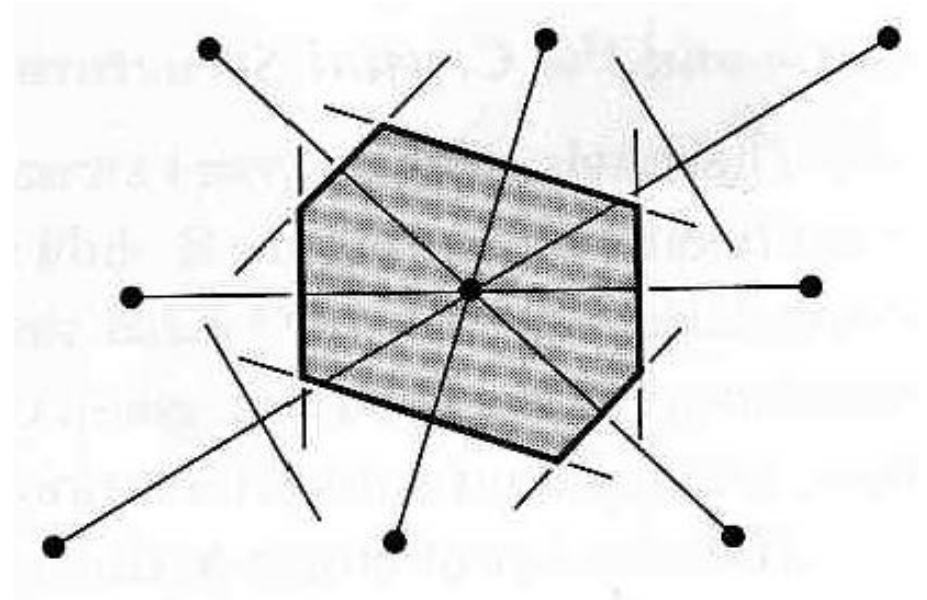
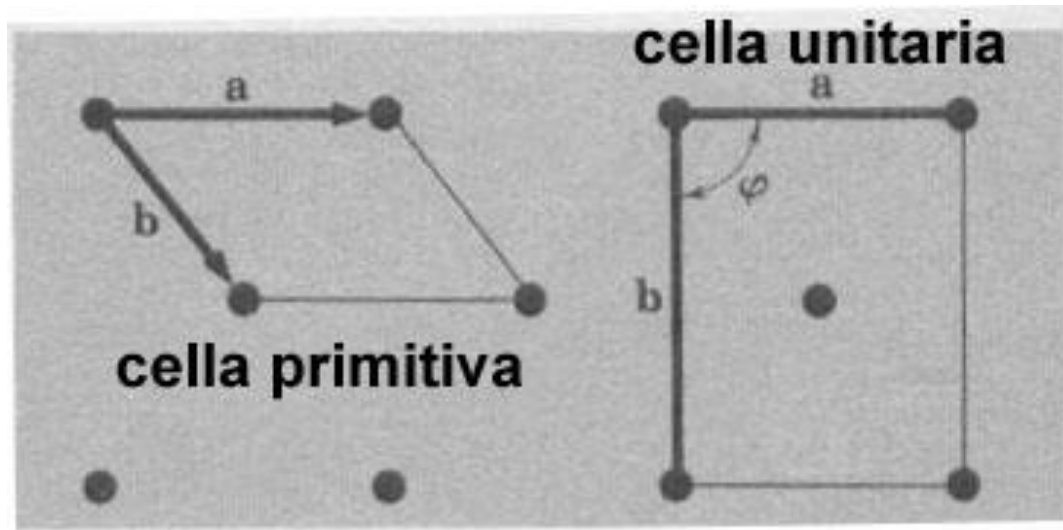


## La cella primitiva

La Cella primitiva è «il volume di spazio che traslato di tutti i vettori del reticolo di Bravais riempie tutto lo spazio».

La costruiamo connettendo tutti i punti di un reticolo di bravais e prendendo il volume definito dalle intercette ortogonali nel punto mediano.

Può capitare che convenga utilizzare celle più grandi (non primitive) che chiamiamo cella unitaria:



# Le simmetrie del reticolo cristallino:

Un cristallo può avere simmetrie rotazionali diverse ( $2\pi$ ,  $2\pi/2, 2\pi/4, 2\pi/6$ )  
ma non generico (no  $2\pi/5, 2\pi/7$ )

Esempi 2d:

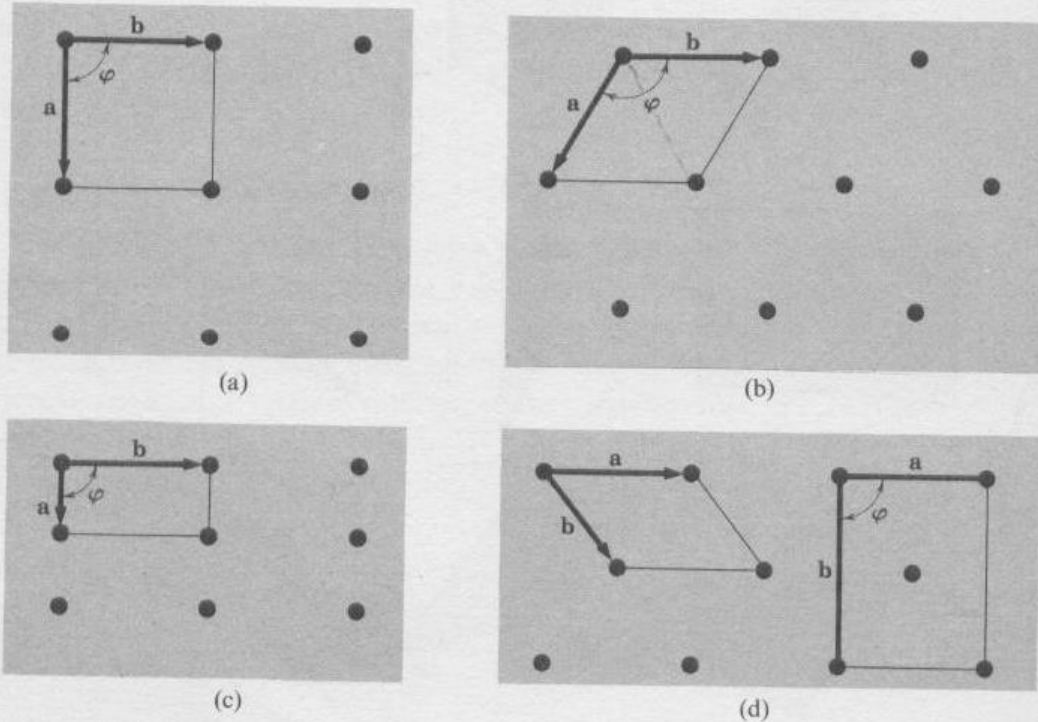
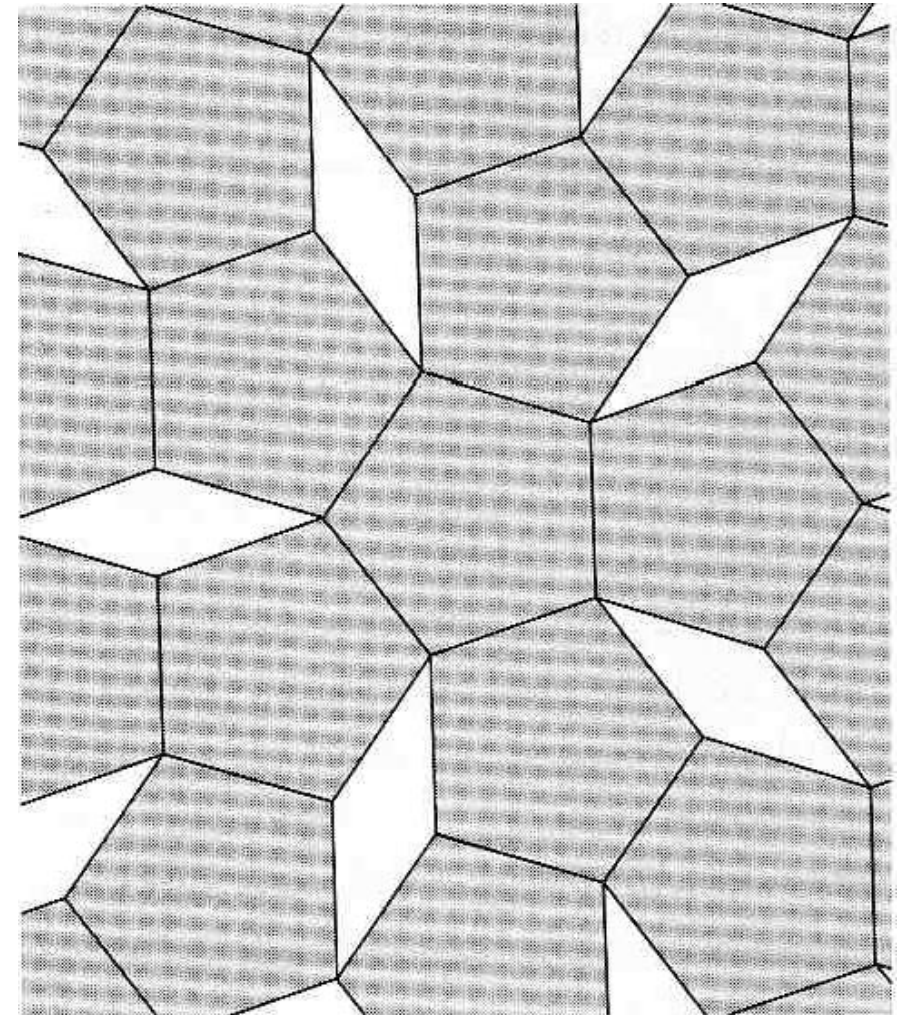


Figura 13 (a) Reticolo quadrato:  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ; (b) reticolo esagonale:  $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$ ,  $\varphi = 120^\circ$ ; (c) reticolo rettangolare:  $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ; (d) reticolo rettangolare centrato, sono indicati gli assi della cella primitiva e quelli della cella unitaria rettangolare, per cui  $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$ ,  $\varphi = 90^\circ$ .

Con una simmetria  $2\pi/5$  non copro tutto lo spazio con un set di vettori (quasi-cristalli)



### Esempi 3d :

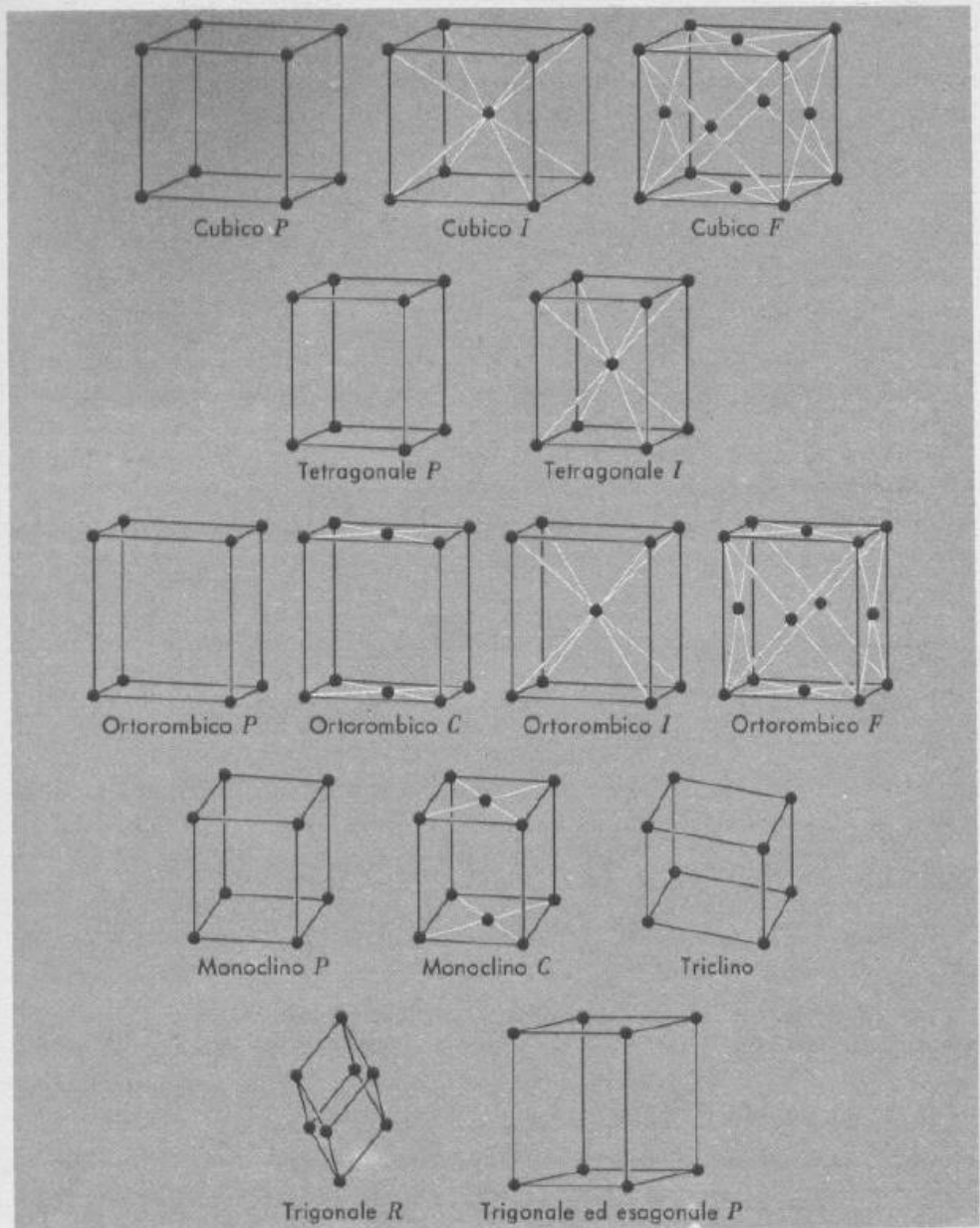


Figura 14 I quattordici reticoli di Bravais o reticoli spaziali. Le celle rappresentate sono le celle unitarie convenzionali che non sono sempre le celle primitive.

Ci sono 14 gruppi di simmetria puntuale (point symmetry groups)

**Table 1 The 14 lattice types in three dimensions**

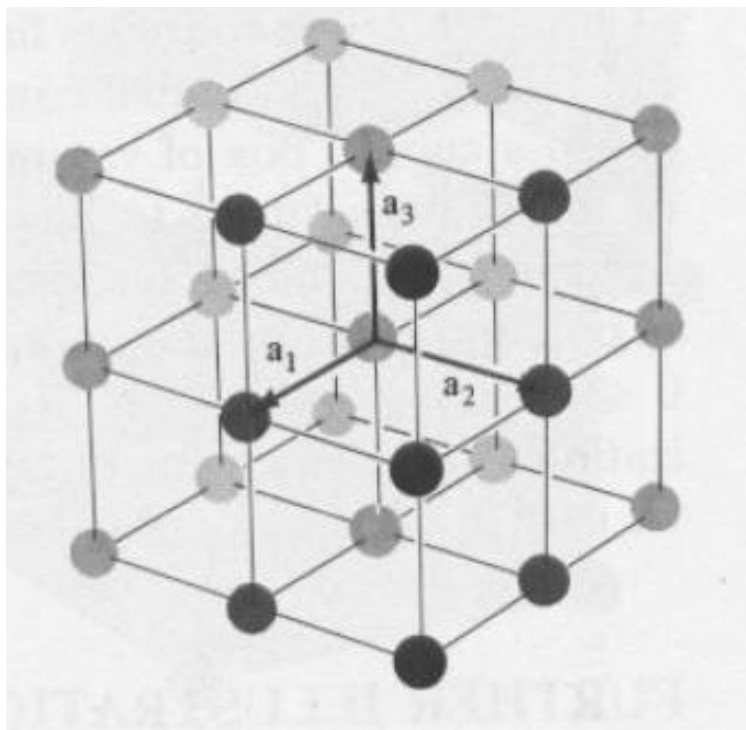
System	Number of lattices	Restrictions on conventional cell axes and angles
Triclinic	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinic	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Orthorhombic	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cubic	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Required symmetries of point group	Bravais lattices	Lattice system
None	1	Triclinic
1 twofold axis of rotation or 1 mirror plane	2	monoclinic
3 twofold axes of rotation or 1 twofold axis of rotation and 2 mirror planes	4	Orthorhombic
1 fourfold axis of rotation	2	Tetragonal
1 threefold axis of rotation	1	Rhombohedral
1 sixfold axis of rotation	1	Hexagonal
3 fourfold axes of rotation	3	Cubic
<b>Total</b>	<b>14</b>	<b>7</b>



## Reticoli Comuni: Reticoli cubici

### Reticolo cubico semplice:

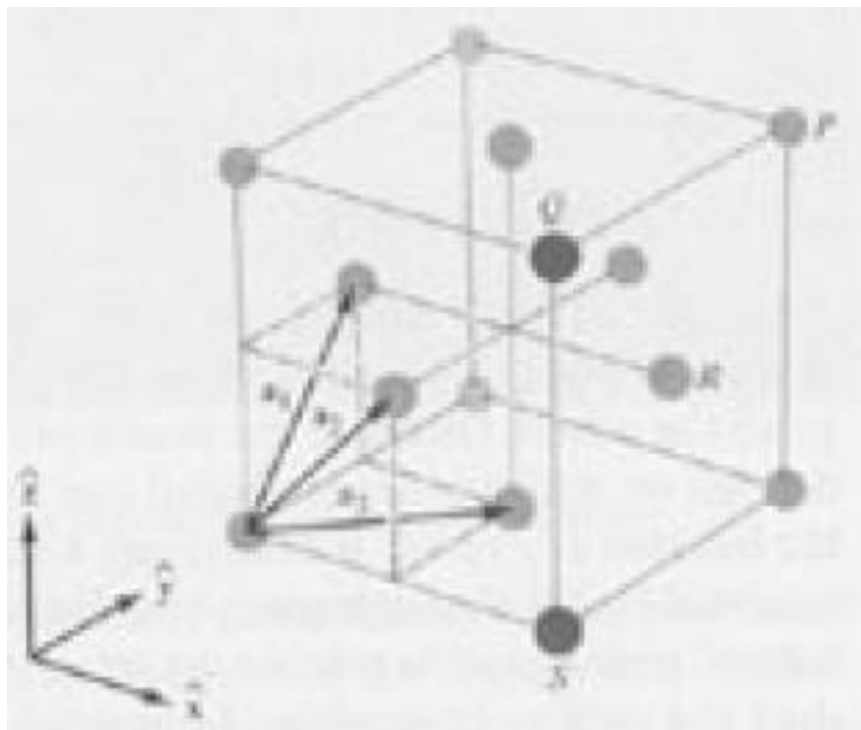


E i vettori primitivi sono vettori che connettono atomi

$$\mathbf{a}_1 = a \hat{x}; \mathbf{a}_2 = a \hat{y}; \mathbf{a}_3 = a \hat{z}$$

La cella di Wigner-Seitz è un Cubo

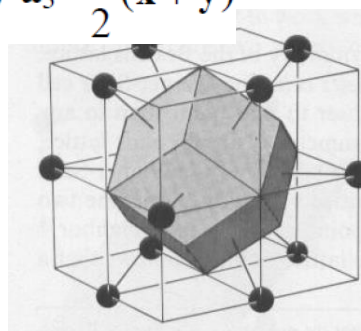
### Cubico a Facce centrate



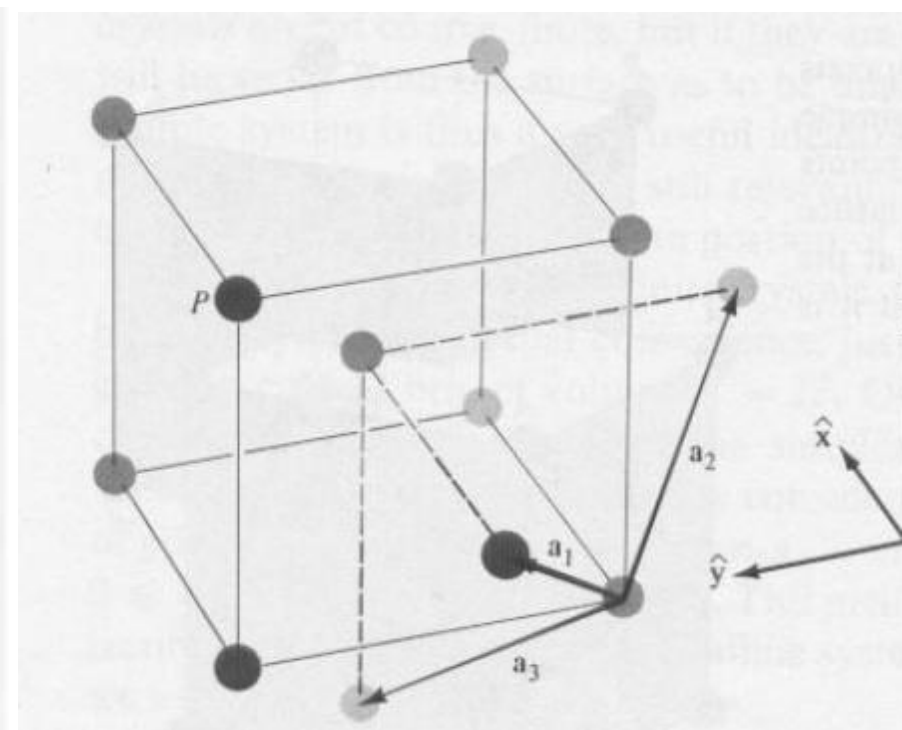
E i vettori primitivi sono vettori che connettono atomi come in figura

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z}); \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x}); \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y})$$

La cella primitiva «Rombododecaedro»



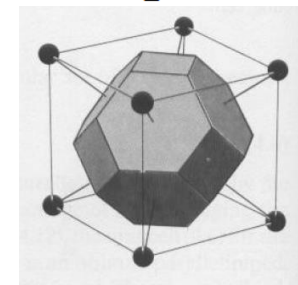
### Cubico a corpo centrato



E i vettori primitivi sono vettori che connettono atomi come in figura

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}); \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}); \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

La cella primitiva è un «ottaedro-troncato»



# La diffrazione da un reticolo cristallino

I solidi cristallini sono di solito studiati con diffrazione di fotoni (RaggiX), elettroni o neutroni

La legge che regola lo scattering è **la legge di Bragg**:

Interferenza costruttiva per:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

Nota1: Scattering Elastico (En. Fotone conservata)

Nota2: la legge di Bragg non riflette la composizione della base ma la composizione della base determina l'intensità relativa tra i picchi di Bragg.

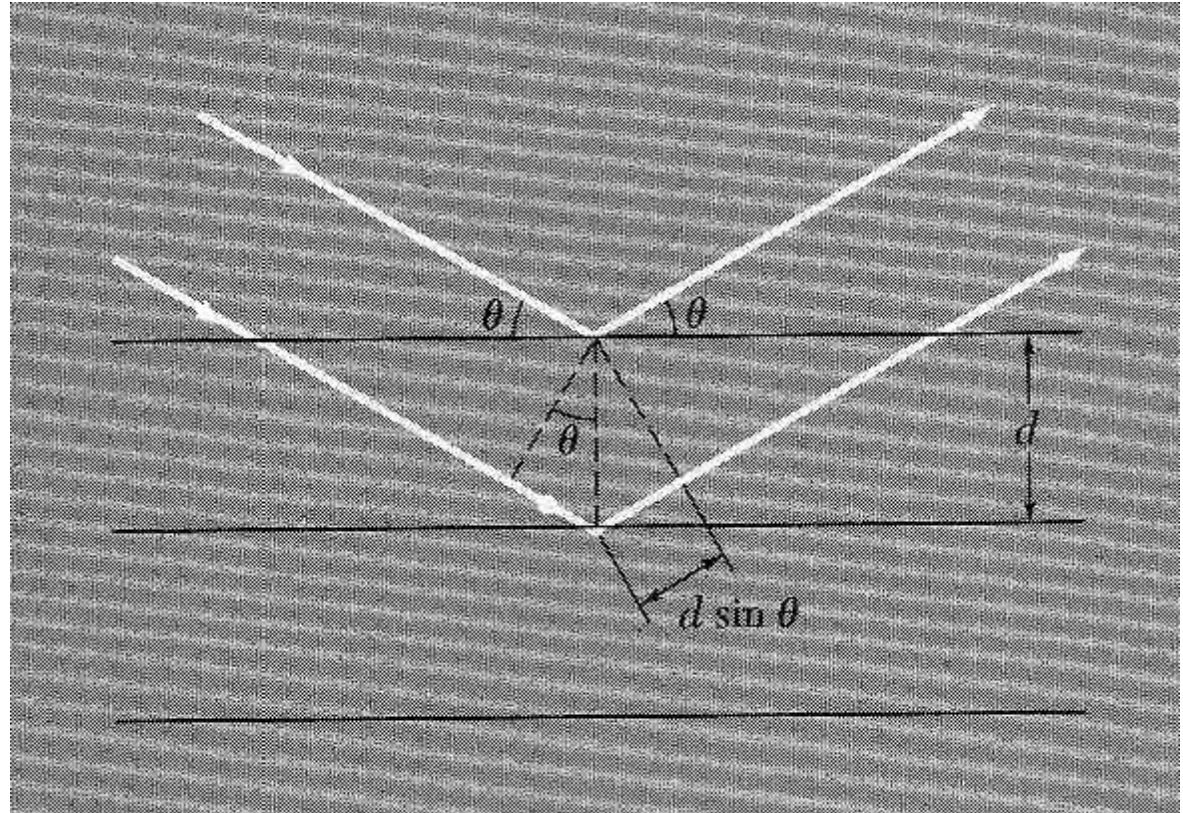
Il cristallo è invariante per traslazioni del tipo:

$$\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3,$$

Con  $u_i$  interi e  $\mathbf{a}_i$  gli assi cristallini.

Consideriamo ad esempio la densità di elettroni:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r})$$



# Il reticolo Reciproco

Possiamo definire un reticolo reciproco nello spazio  $\mathbf{k}$

Il reticolo reciproco (nello spazio  $\mathbf{k}$ ) individua i vettori  $\mathbf{G}$  per i quali per ogni  $\mathbf{R}$  (vettore del reticolo diretto):  $e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

Corrisponde all'insieme dei vettori d'onda  $\mathbf{G}$  che hanno la periodicità del reticolo diretto.

Qualsiasi funzione della posizione  $f(\mathbf{r})$  per cui  $f(\mathbf{r})=f(\mathbf{r}+\mathbf{R})$  può essere espansa in serie di Fourier:  $f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

Possiamo esprimere i un qualsiasi vettore di  $\mathbf{G}$  con:  $\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$

con  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  vettori del reticolo reciproco.

Possiamo costruire i vettori del reticolo reciproco con:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

Note: 1) I vettori del reticolo reciproco sono ortogonali a due assi del reticolo diretto

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

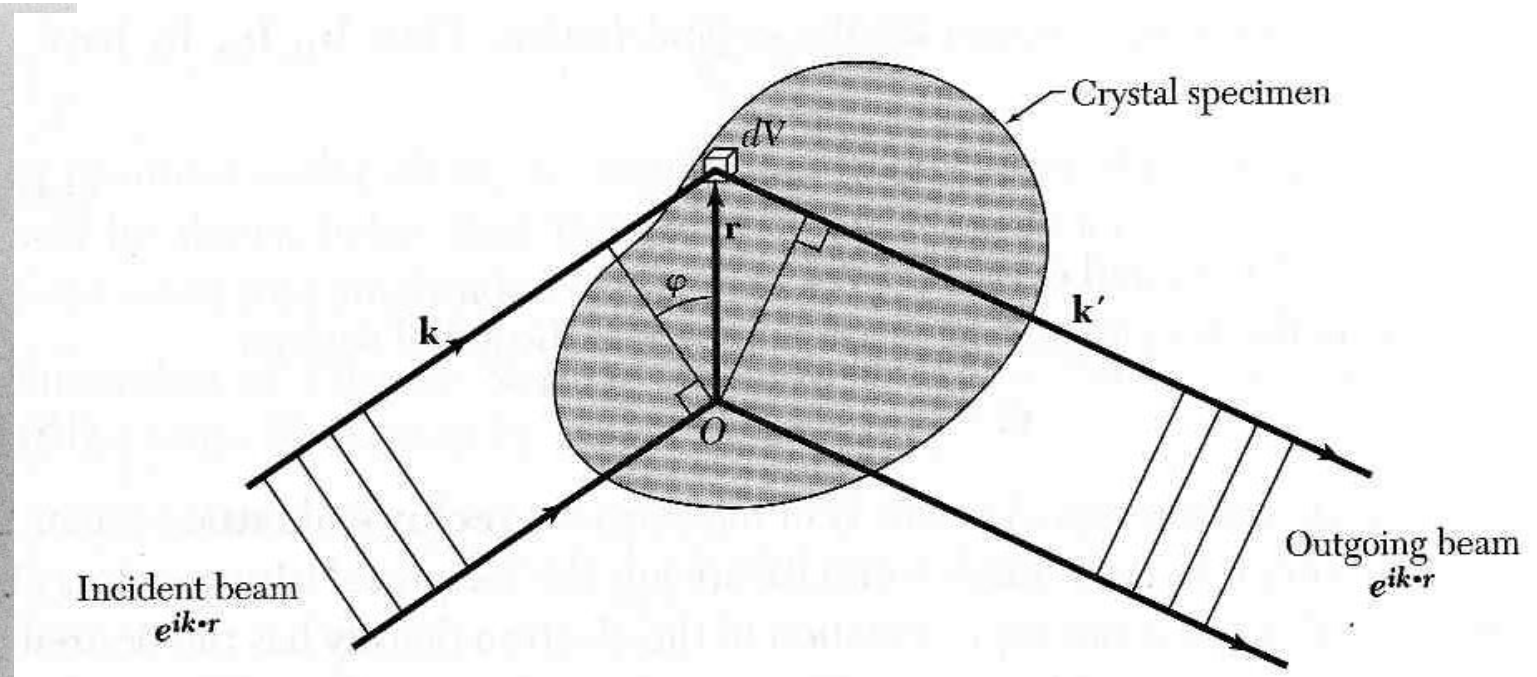
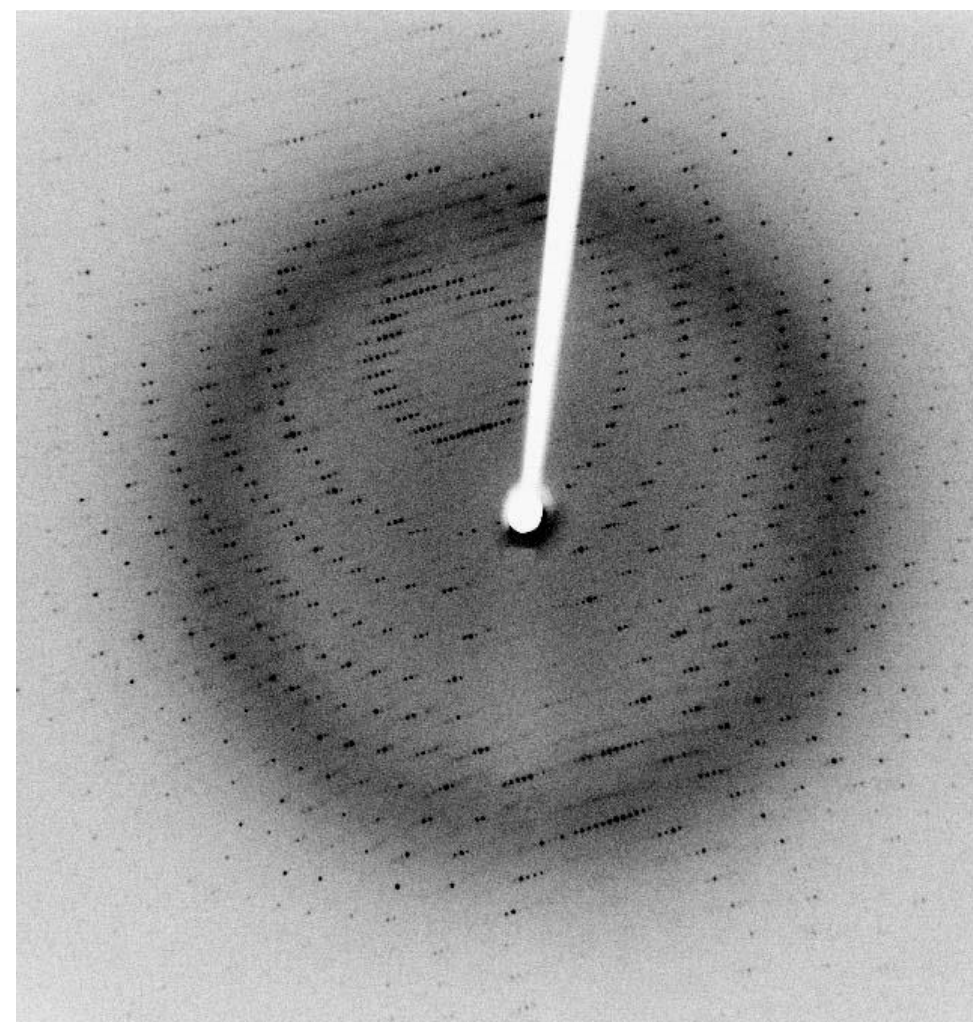
2)  $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{T}} = 1$

3) Reticolo nello spazio reale e dei momenti sono collegati (ruoto uno ruoto anche l'altro)

4) I distanza tra due punti nello spazio reale  $\rightarrow$  1/l distanza tra due punti nello spazio  $\mathbf{k}$

# La diffrazione di raggi X e il reticolo reciproco

Si illumina un cristallo e la radiazione scatterata (elasticamente) si accumula in punti definiti dello spazio identificando delle direzioni preferenziali di scattering



**Figure 6** The difference in path length of the incident wave  $\mathbf{k}$  at the points  $O$ ,  $\mathbf{r}$  is  $r \sin \varphi$ , and the difference in phase angle is  $(2\pi r \sin \varphi)/\lambda$ , which is equal to  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ . For the diffracted wave the difference in phase angle is  $-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$ . The total difference in phase angle is  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}$ , and the wave scattered from  $dV$  at  $\mathbf{r}$  has the phase factor  $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$  relative to the wave scattered from a volume element at the origin  $O$ .

# La diffrazione di raggi X e il reticolo reciproco

L'insieme dei vettori del reticolo reciproco determinano le possibili condizioni di riflessione per raggi X

L'ampiezza della luce scatterata in direzione  $k'$  è proporzionale al fattore di fase moltiplicato per la carica  $n(\mathbf{r})dV$

Questo mi dà una ampiezza di scattering:

$$F = \int dV n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$$

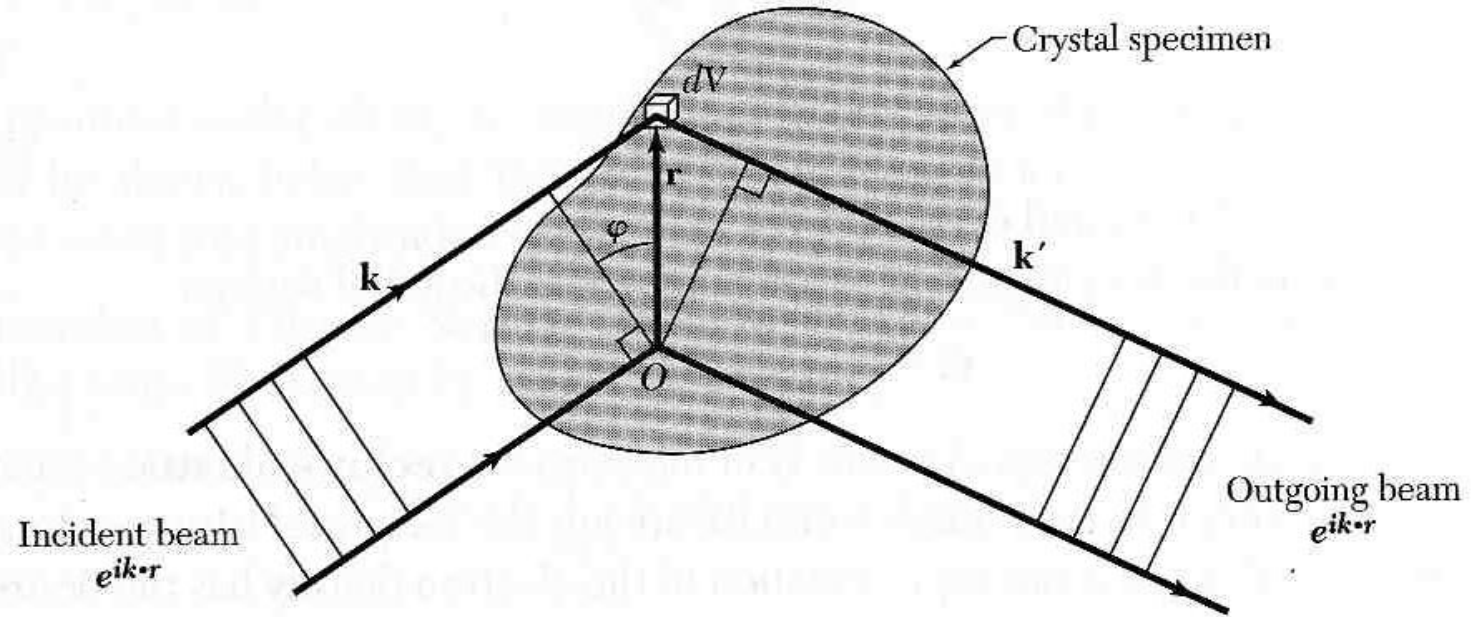
Che sostituendo la densità di carica espressa nelle componenti di Fourier e  $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = -\Delta\mathbf{k}$  mi dà:

$$F = \sum_{\mathbf{G}} \int dV n_{\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]$$

L'ampiezza di scattering va a zero a meno che:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$$

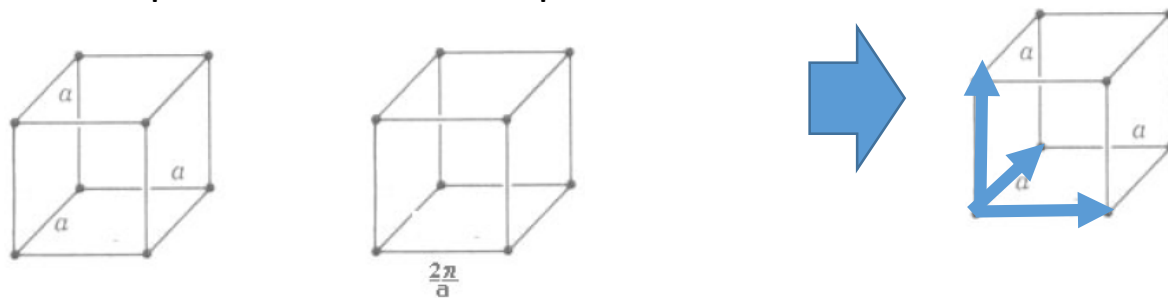
Condizione di scattering!



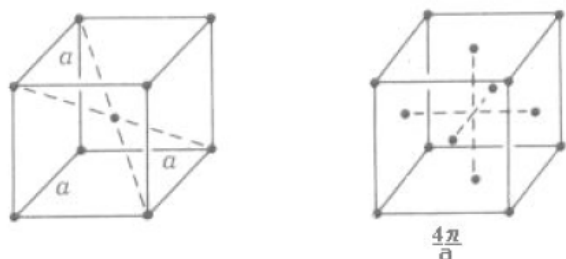
**Figure 6** The difference in path length of the incident wave  $\mathbf{k}$  at the points  $O$ ,  $\mathbf{r}$  is  $r \sin \varphi$ , and the difference in phase angle is  $(2\pi r \sin \varphi)/\lambda$ , which is equal to  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ . For the diffracted wave the difference in phase angle is  $-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$ . The total difference in phase angle is  $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}$ , and the wave scattered from  $dV$  at  $\mathbf{r}$  has the phase factor  $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$  relative to the wave scattered from a volume element at the origin  $O$ .

# Esempi di reticolo reciproco

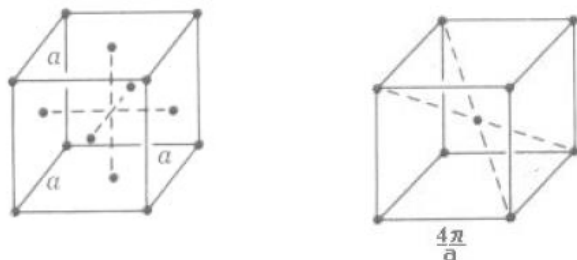
Cubico Semplice → Cubico Semplice



Cub. Corpo Centrato → Cubico facce centrate



Cubico facce centrate → Cub. Corpo Centrato



## Reticolo Cubico Semplice

Lo costruisco con i vettori primitivi nello spazio Reale

$$\mathbf{a}_1 = a \hat{x}; \quad \mathbf{a}_2 = a \hat{y}; \quad \mathbf{a}_3 = a \hat{z}$$



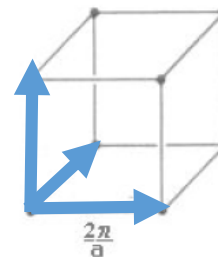
$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

## Reticolo Reciproco di cubico semplice

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a) \hat{x}; \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a) \hat{y}; \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/a) \hat{z}$$



Il reciproco di un Cubico è cubico

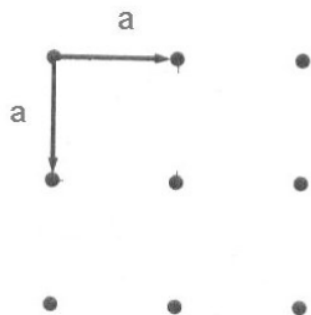
# La Zona di Brillouin (i.e. La Wigner Seitz nel reticolo reciproco)

La Wigner-Seitz nel reticolo reciproco viene chiamata Zona di Brillouin.

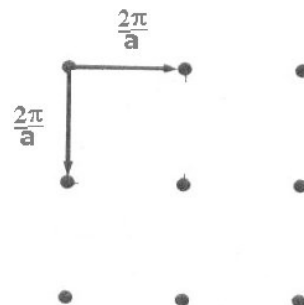
La costruzione è analoga alla costruzione della W-S nello spazio dei momenti.

## Esempi 2D

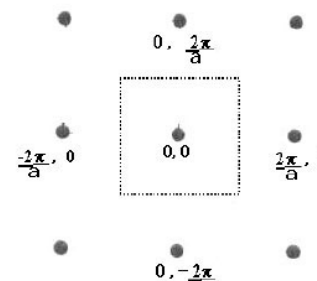
Reticolo diretto quadrato



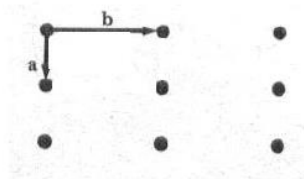
reticolo reciproco



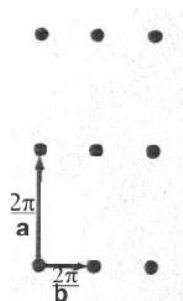
I zona di Brillouin



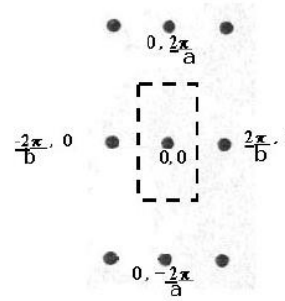
reticolo diretto rettangolare



reticolo reciproco

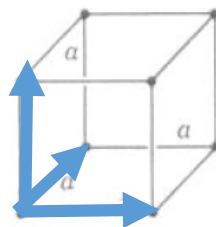
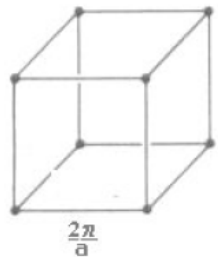
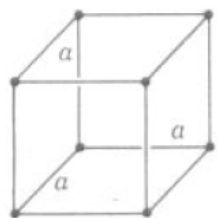


I zona di Brillouin



# Esempi di reticolo reciproco

Cubico Semplice  $\rightarrow$  Cubico Semplice



## Reticolo Cubico Semplice

Lo costruisco con i vettori primitivi nello spazio Reale

$$\mathbf{a}_1 = a \hat{x}; \quad \mathbf{a}_2 = a \hat{y}; \quad \mathbf{a}_3 = a \hat{z}$$



$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

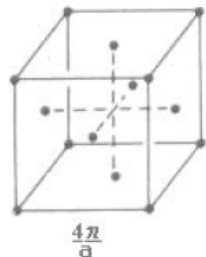
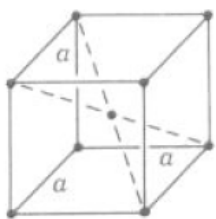
$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

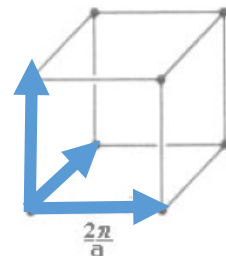
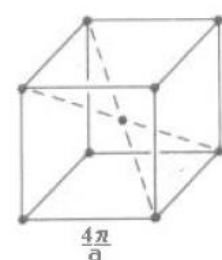
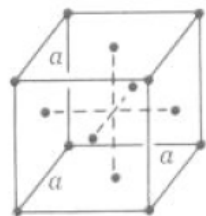
## Reticolo Reciproco di cubico semplice

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a) \hat{x}; \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a) \hat{y}; \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/a) \hat{z}$$

Cub. Corpo Centrato  $\rightarrow$  Cubico facce centrate



Cubico facce centrate  $\rightarrow$  Cub. Corpo Centrato

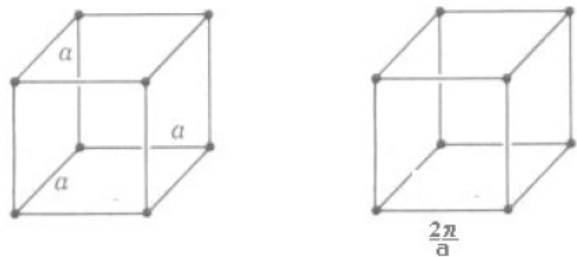


Il reciproco di un Cubico è cubico  
**La Brollouin Zone di un cubico semplice è un cubo di volume  $(2\pi/a)^3$**

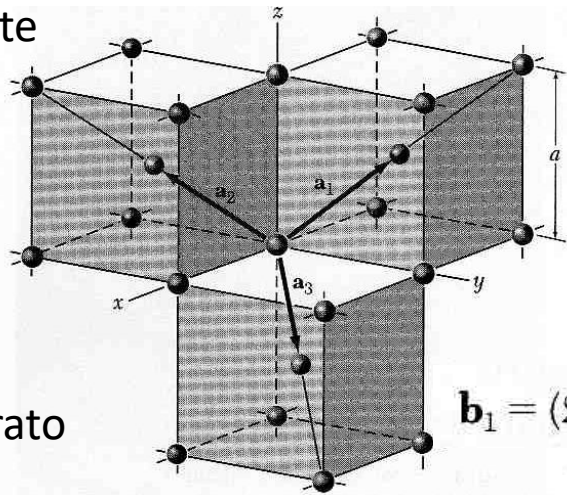
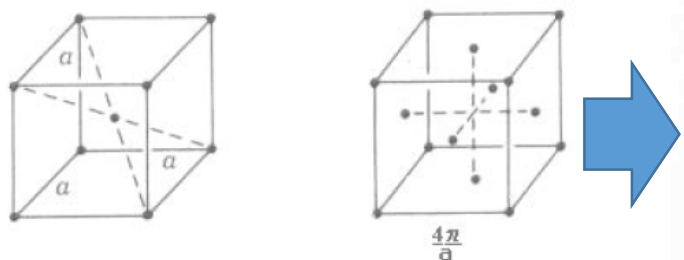


# Esempi di reticolo reciproco

Cubico Semplice → Cubico Semplice



Cub. Corpo Centrato → Cubico facce centrate



## Reticolo Corpo Centrato

Lo costruisco con i vettori primitivi nello spazio Reale

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) ; \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) ; \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$



$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

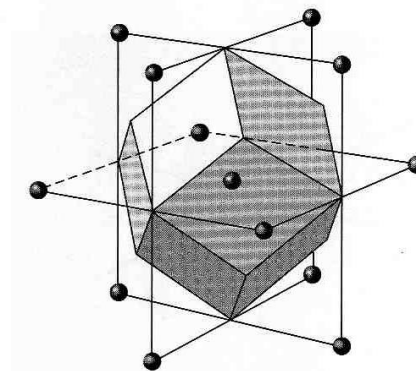
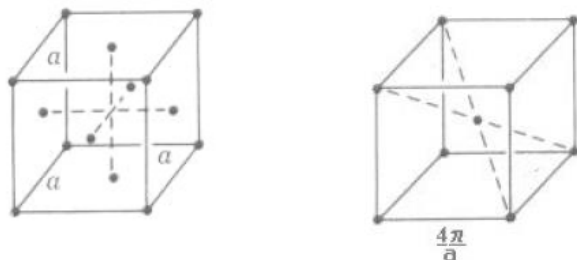
$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

## Reticolo Reciproco facce centrate

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(\hat{y} + \hat{z}) ; \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{z}) ; \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y})$$

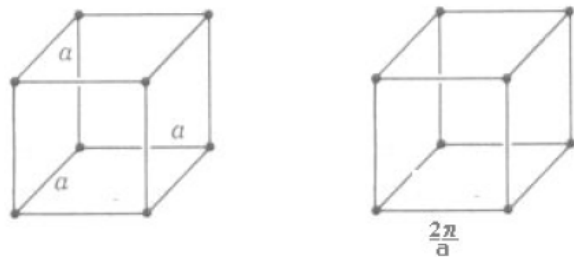
Cubico facce centrate → Cub. Corpo Centrato



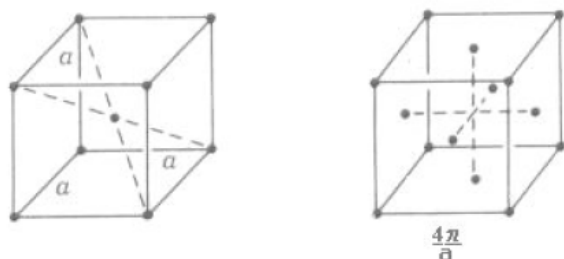
La zona di Brollouin  
è un dodecaedro  
regolare romboide

# Esempi di reticolo reciproco

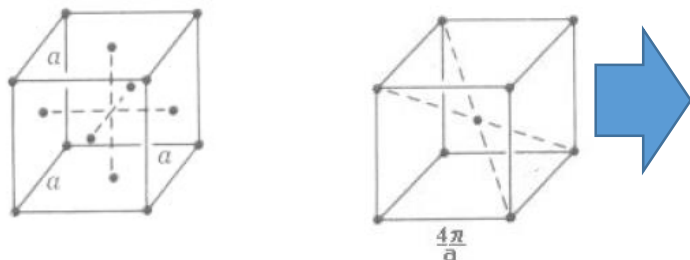
Cubico Semplice → Cubico Semplice



Cub. Corpo Centrato (Bcc) → Cubico facce centrate (Fcc)



Cubico facce centrate (Fcc) → Cub. Corpo Centrato (Bcc)



## Reticolo Cubico Facce Centrate

Lo costruisco con i vettori primitivi nello spazio Reale

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}) ; \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}) ; \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y})$$



$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

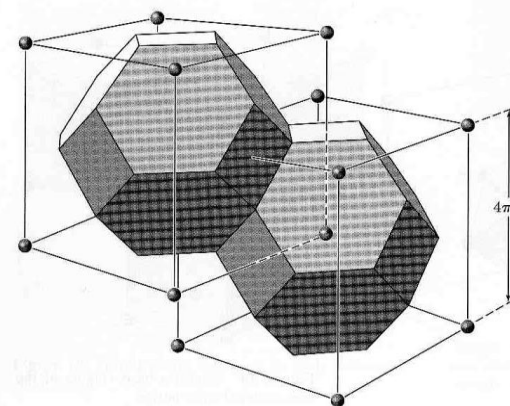
$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

## Reticolo Reciproco Cubico Corpo centrato

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) ; \quad \mathbf{b}_2 = (2\pi/a)(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) ;$$

$$\mathbf{b}_3 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) .$$



La zona di Brollouin  
è un ottaedro  
troncato

# Elettroni in un potenziale periodico (Struttura a Bande)

Quando tanti atomi sono uniti a formare un solido i livelli energetici sono suddivisi in bande di energia.

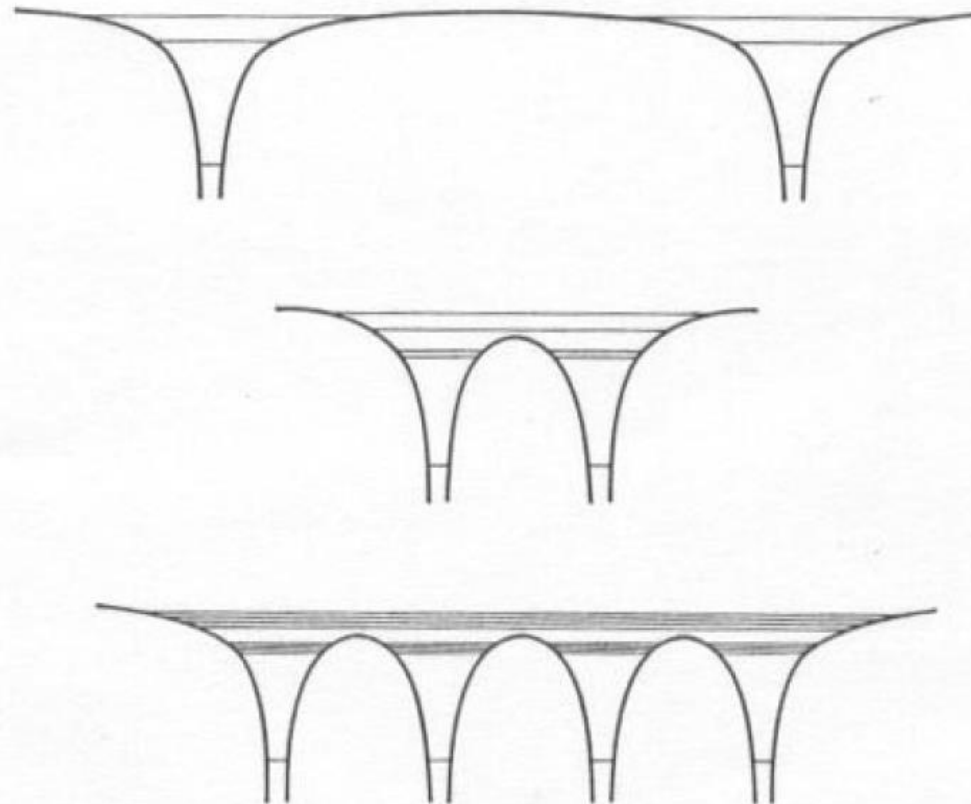
-Avvicinando gli atomi i livelli energetici (degeneri con i due atomi separati) si separano quando abbiamo sovrapposizione delle funzioni d'onda.

-Se avvicino 3 atomi questi danno origine a 3 livelli energetici ogni livelli atomico....

-Con N atomi il livello si divide in N livelli energetici

-La distanza tra il livello più basso e quello più alto (**Larghezza di banda**) dipende dalla distanza tra gli atomi ma non molto dal num. Di atomi

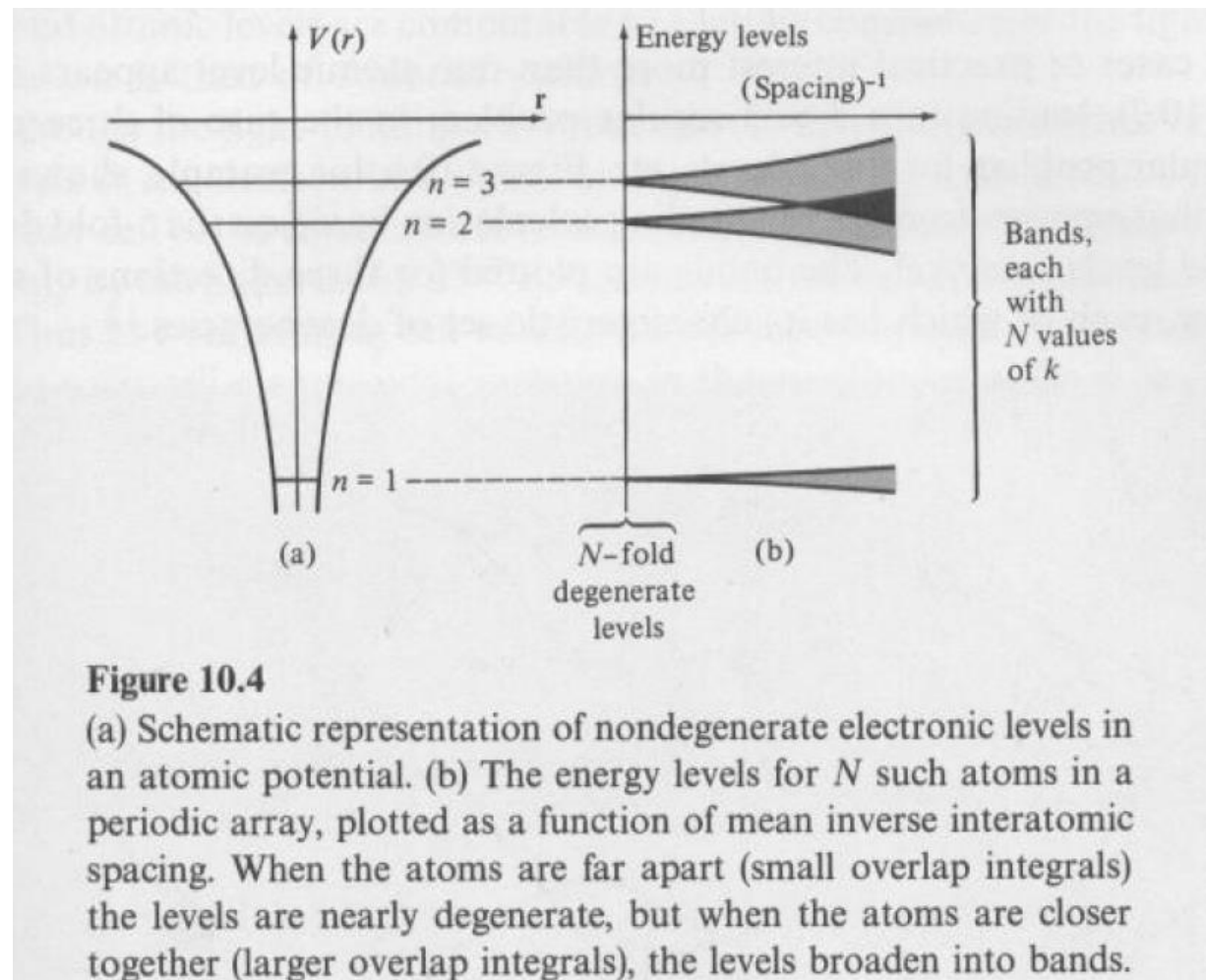
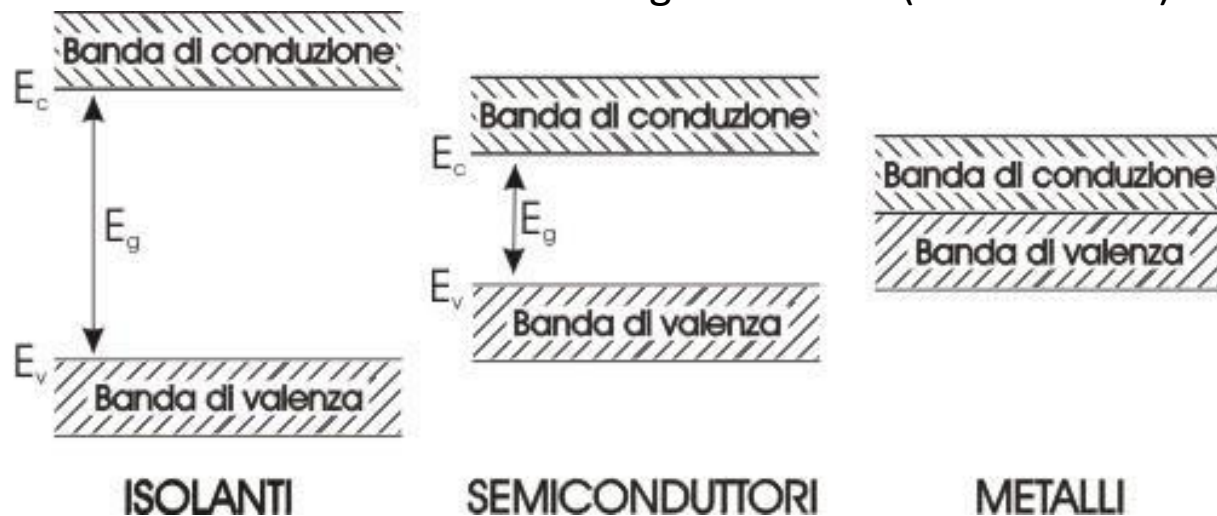
→ Aggiungendo atomi infittisco la banda (non la allargo) e con cristalli macroscopici ho un continuo (**Banda**)!



**Figure 13-2** *Top:* Energy-level scheme for two isolated atoms. *Middle:* Energy-level scheme for the same two atoms in a diatomic molecule. *Bottom:* Energy-level scheme for four of the same atoms in a rudimentary one-dimensional crystal. Note that the lowest lying levels are not split appreciably because the atomic eigenfunctions for these levels do not overlap significantly.

# Elettroni in un potenziale periodico (Struttura a Bande)

- In un cristallo ho tante bande quanti livelli energetici atom.
- Le bande sono separate da **Gap di energia**; i.e. Regioni di energia in cui non ci sono livelli energetici
- A parità di distanza i livelli energetici di più bassa energia si separano meno (le loro funzioni d'onda non si sovrappongono)
- Quando gli atomi si avvicinano le bande si allargano al punto da sovrapporsi e la descrizione a singola banda (costruita con un singolo orbitale atomico) non è più adeguata
- Gli elettroni interni sono legati ai nuclei e le proprietà fisiche dei sistemi sono determinate dagli e- esterni (e- di valenza)



-La struttura a bande determina se un sistema è un **metallo, semiconduttore o isolante**

# Il legame cristallino

Cosa tiene unito un cristallo?

-**Cristalli di metalli nobili** (interazioni di van der Waals), interazioni di dipolo dipolo

Pot. Lennard Jones:

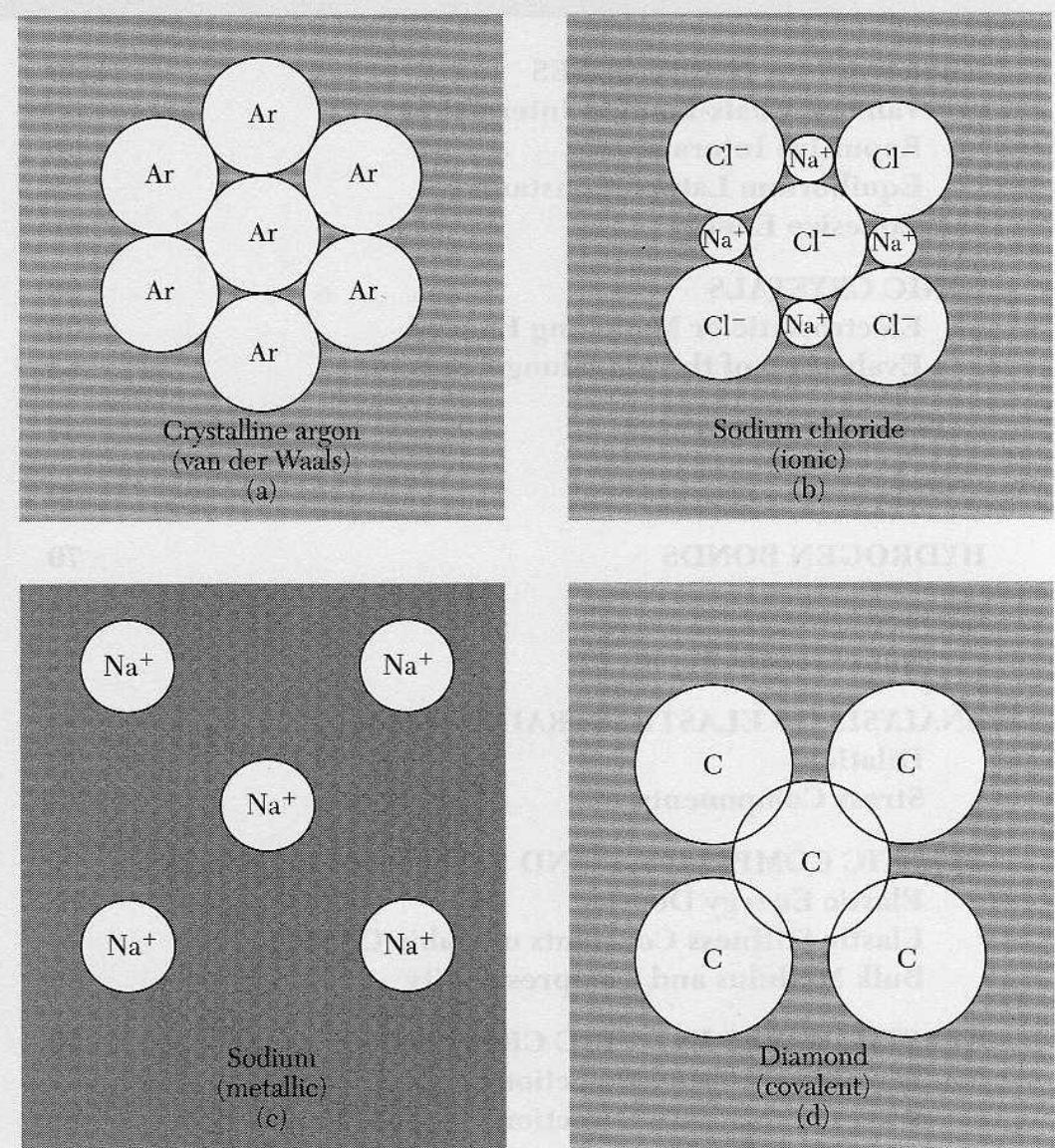
$$U(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

-**Cristalli ionici**: interazioni elettrostatiche, legami ionici (Madelung potential)

$$U_{ij} = \lambda \exp(-r_{ij}/\rho) \pm q^2/r_{ij}$$

-**Legami covalenti** (diamante o H<sub>2</sub>). Hanno una forte direzionalità e sono determinati come abbiamo descritto in fisica molecolare da energia di scambio e principio di esclusione di Pauli.

-**Metalli** hanno elettroni delocalizzati e liberi di muoversi. Tipicamente i metalli hanno energie di legame minori ed i legami non sono fortemente direzionali (e- delocalizzati) e di conseguenza cristallizzano in strutture ad alto impacchettamento (fcc e bcc)



**Figure 1** The principal types of crystalline binding. In (a) neutral atoms with closed electron shells are bound together weakly by the van der Waals forces associated with fluctuations in the charge distributions. In (b) electrons are transferred from the alkali atoms to the halogen atoms, and the resulting ions are held together by attractive electrostatic forces between the positive and negative ions. In (c) the valence electrons are taken away from each alkali atom to form a communal electron sea in which the positive ions are dispersed. In (d) the neutral atoms are bound together by the overlapping parts of their electron distributions.

# Elettroni liberi

## Il Gas di Fermi

Descrive il moto di una particella libera in una «scatola» con condizioni al contorno. In queste cond. Le soluzioni all'eq. di Schroedinger per una particella libera

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

Sono  $\psi_{n_x n_y n_z}(\mathbf{r}) = C \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$

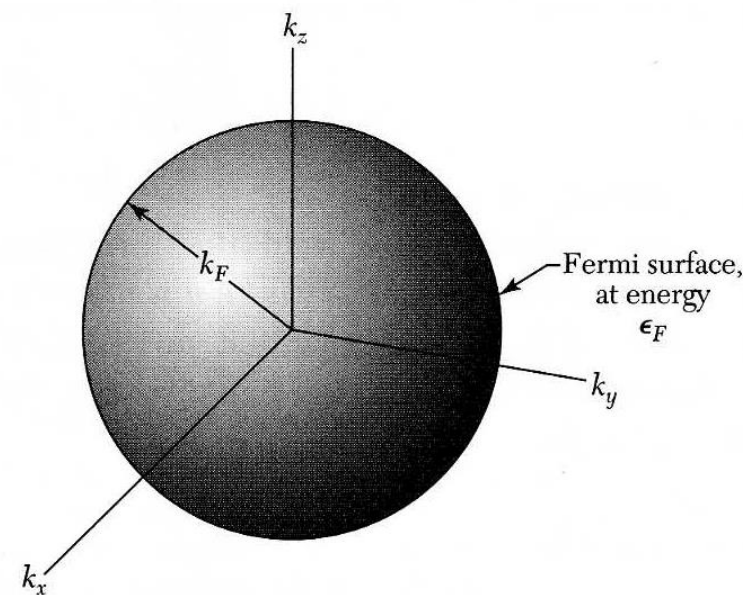
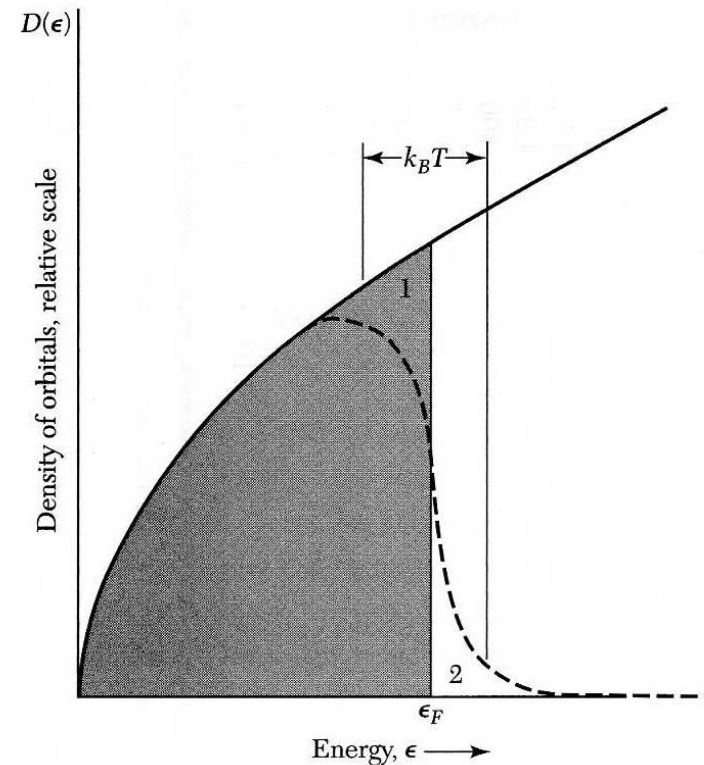
con autovalori di energia  $E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

Densità degli stati permessi  $D(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \epsilon^{1/2}$

Che ci da una energia di Fermi:  $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}$

Con velocità di Fermi  $v_F = \left(\frac{\hbar k_F}{m}\right) = \left(\frac{\hbar}{m}\right) \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$

Che definisce un vettore di Fermi:  $k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$



# Elettroni (quasi-liberi) in un potenziale periodico

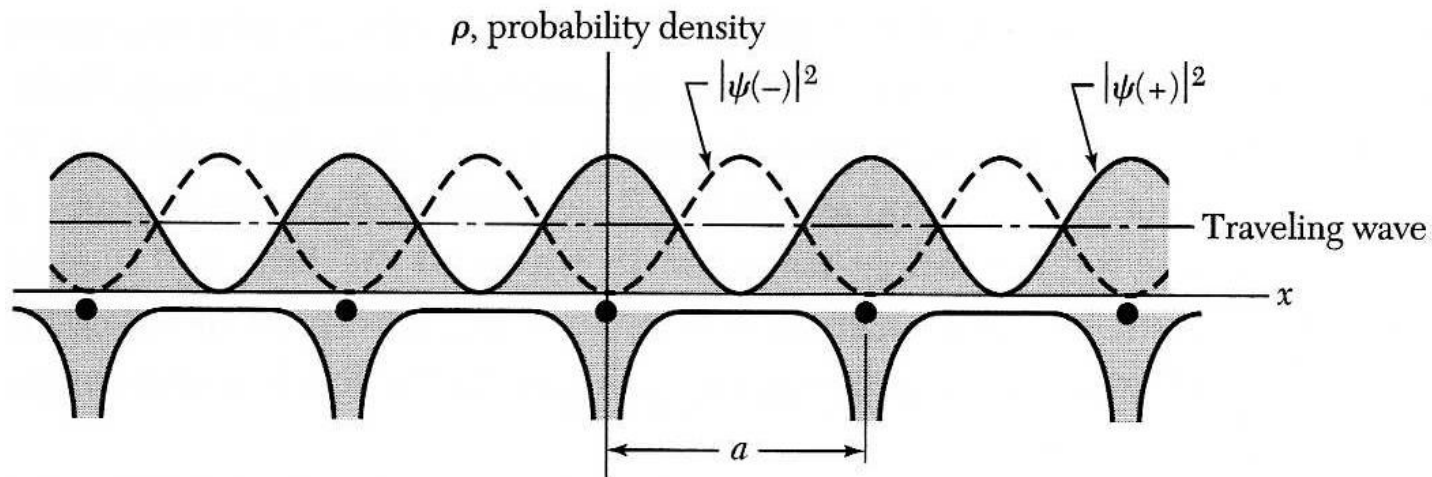
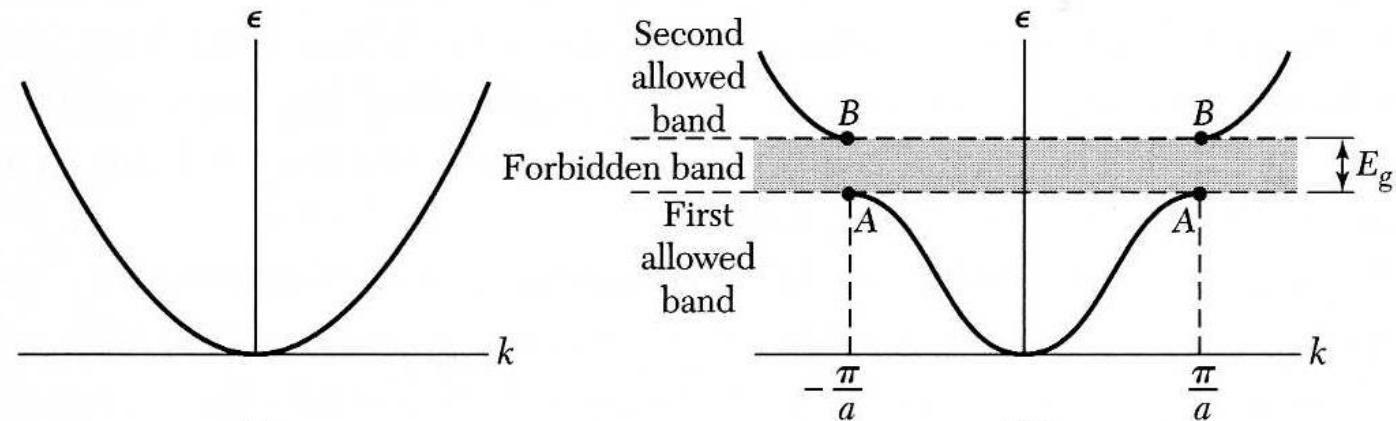
In una cavita senza potenziale (Onda piana): energia  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$  con  $k_x, k_y, k_z = 0 ; \pm \frac{2\pi}{L} ; \pm \frac{4\pi}{L} ; \dots$

E la funzione d'onda è un  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  che rappresenta un e- che viaggia con momento  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$

Scattering dagli ioni fa sì che onde con momento angolare corrispondente alla zona di Brillouin non si propagano e in termini di standing wave danno:

$$\psi(+)=\exp(i\pi x/a)+\exp(-i\pi x/a)=2\cos(\pi x/a)$$

$$\psi(-)=\exp(i\pi x/a)-\exp(-i\pi x/a)=2i\sin(\pi x/a)$$



Le due standing wave hanno diversa interazione coulombiana con il potenziale dei nuclei e la gap  $E_g$  corrisponde (approx.) alla componente di Fourier del potenziale cristallino.

# Funzioni di Bloch

Proposizione: La soluzione di un'equazione di Schroedinger per un elettrone che si muove in un potenziale periodico ha la forma di un'onda piana moltiplicata per una funzione periodica.

i.e.  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  con  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  periodica on la periodicit  del reticolo (  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$  )

Nota: Le funzioni di Bloch sono autostati dell'operatore di traslazione T ed abbiamo:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{Per ogni R del reticolo}$$

Ed esprimendo  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$  in serie di Fourier  $\rightarrow \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$

Il potenziale periodico mescola onde che differiscono di un vettore del reticolo reciproco

Dimostrazione: dall'eq. di Sch. Con pot. Periodico  $[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}x}] \psi(x) = E \psi(x)$  con  $\psi(x) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}x}$

Otengo equazioni accoppiate per i coefficienti che per un dato k differiscono di un vettore del reticolo reciproco

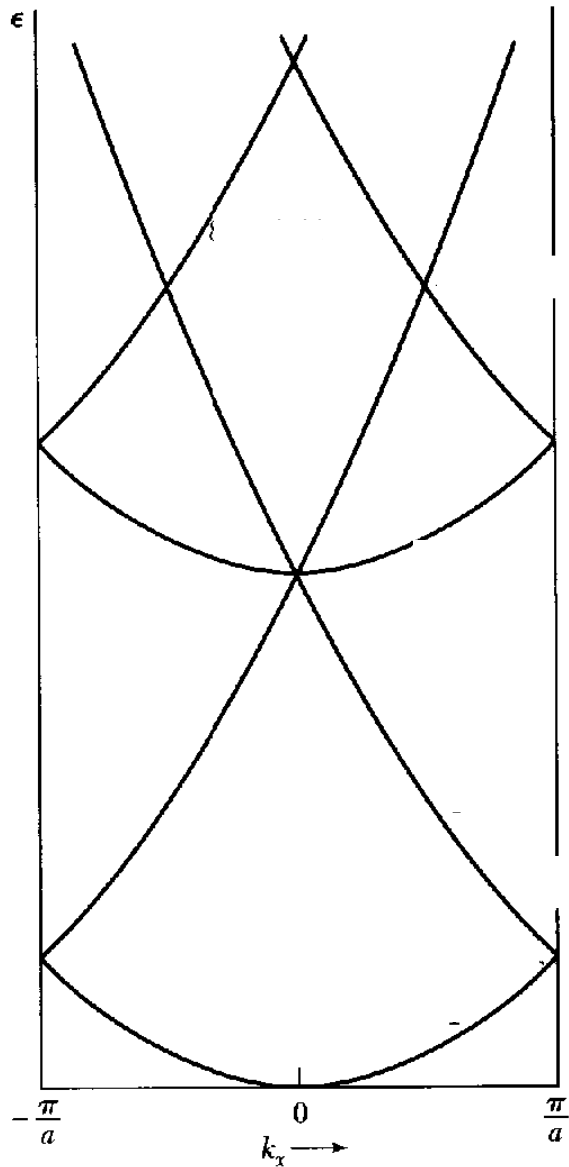
Imponendo che il det. del sistema sia nullo otteniamo  $E_n(\mathbf{k})$  (con n= indice di banda) e autofunzioni  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{x})$

K viene chiamato momento cristallino dell'elettrone (vettore d'onda dell'e- di Bloch). E' conservato nei proc. di scattering

Nota: Se  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$    una costante  $\rightarrow$  onda piana



# Funzioni di Bloch e struttura a bande



Struttura a bande per un elettrone libero in un reticolo cristallino mappata nella prima zona di Brillouin

Con interazione con potenziale periodico apro una gap nel sistema elettronico

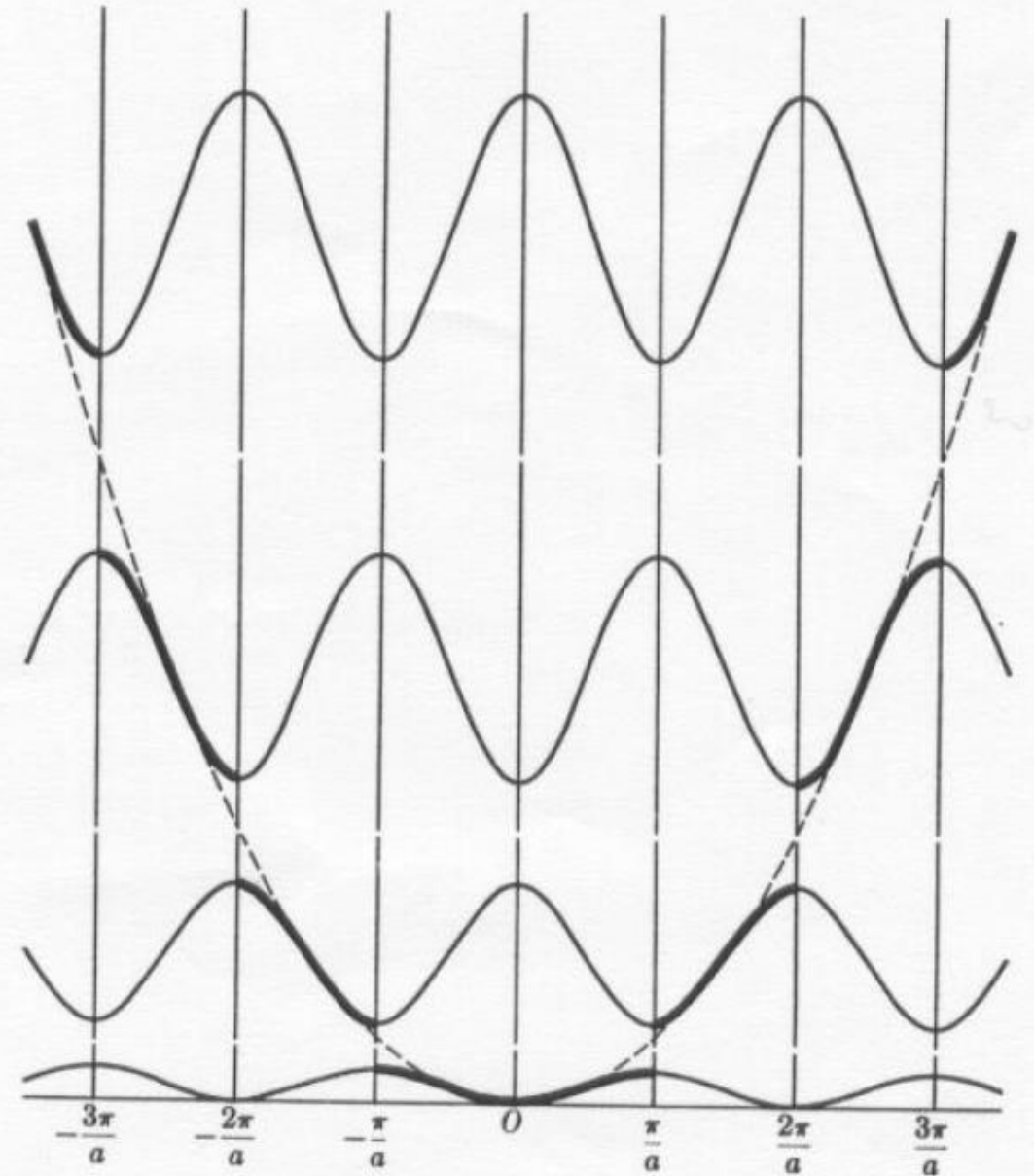


Fig. 6-33. Allowed energies in the tight-binding approximation.

## Determinazione delle bande di energia – Metodo del legame forte (estensione del metodo LCAO)

Reticolo monoatomico di N atomi in posizioni  $\mathbf{R}_n$

La funzione d'onda è del tipo:  $\psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_s^n \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  con  $\varphi_s$  soluzione del prob. atomico  $[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = E_s \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$

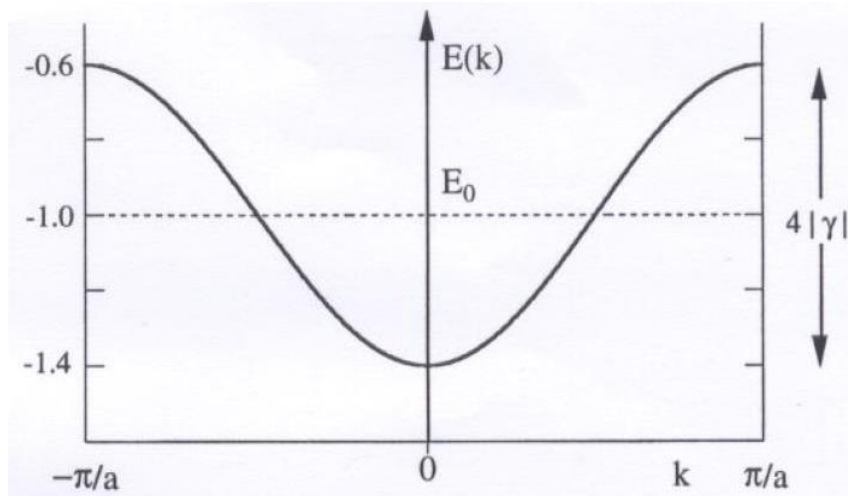
Con i coefficienti  $c_s^n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}$  le autofunzioni sono funz. di Bloch

Possiamo decomporre il potenziale in un pot. atomico e non:  $U(\mathbf{r}) = U_{at}(\mathbf{r}) + \Delta U(\mathbf{r})$ ; e conseguentemente  $H_{at} + \Delta U(\mathbf{r})$

Sostituendo nell'H la funzione d'onda otteniamo (con  $R_{pv}$  distanza primi vicini):

$$E_s(\mathbf{k}) = E_s + \underbrace{\int \varphi_s^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\text{Shift energia}} + \sum_{R_{pv}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{pv}} \underbrace{\int \varphi_s^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{pv}) d\mathbf{r}}_{\text{Int. di trasferimento}} = E_s - \beta - \sum_{pv} \gamma(\mathbf{R}_{pv}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{pv}}$$

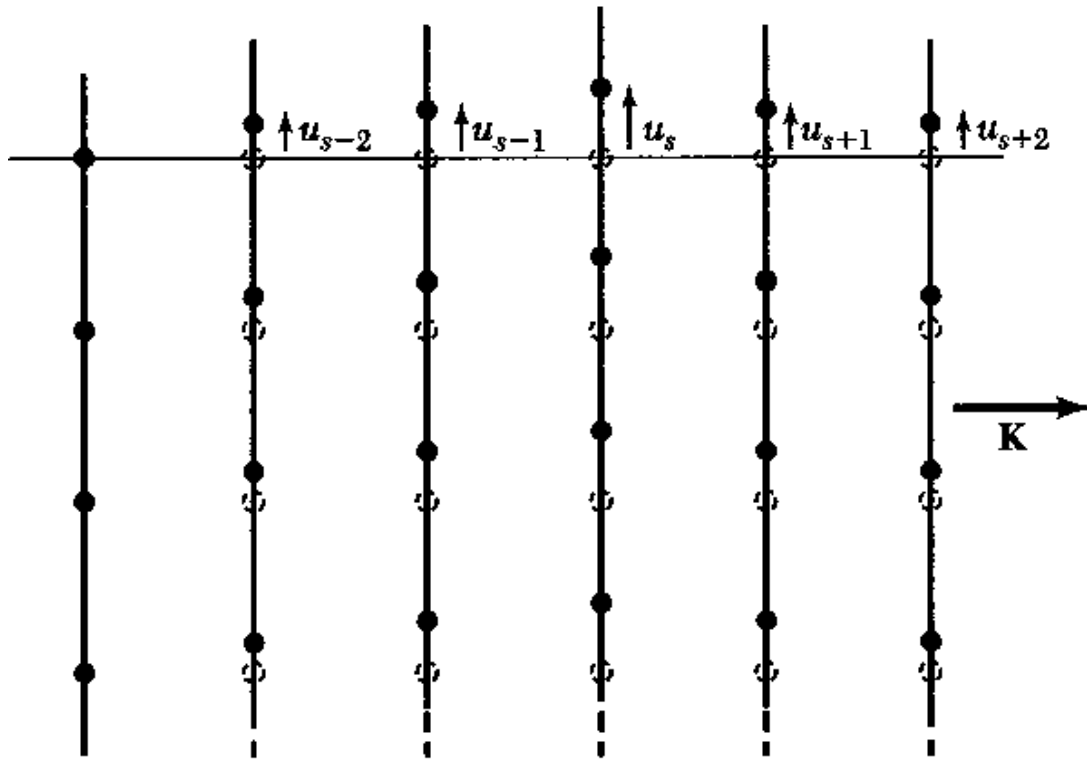
**Esempio: Catena di atomi** (distanza a  $\mathbf{R}_n = na \hat{x}$ )  $\rightarrow E(k_x) = E_s - \beta - \gamma(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) = E_s - \beta - 2\gamma \cos(k_x a) = E_0 - 2\gamma \cos(k_x a)$  con  $E_0 = E_{1s} - \beta$



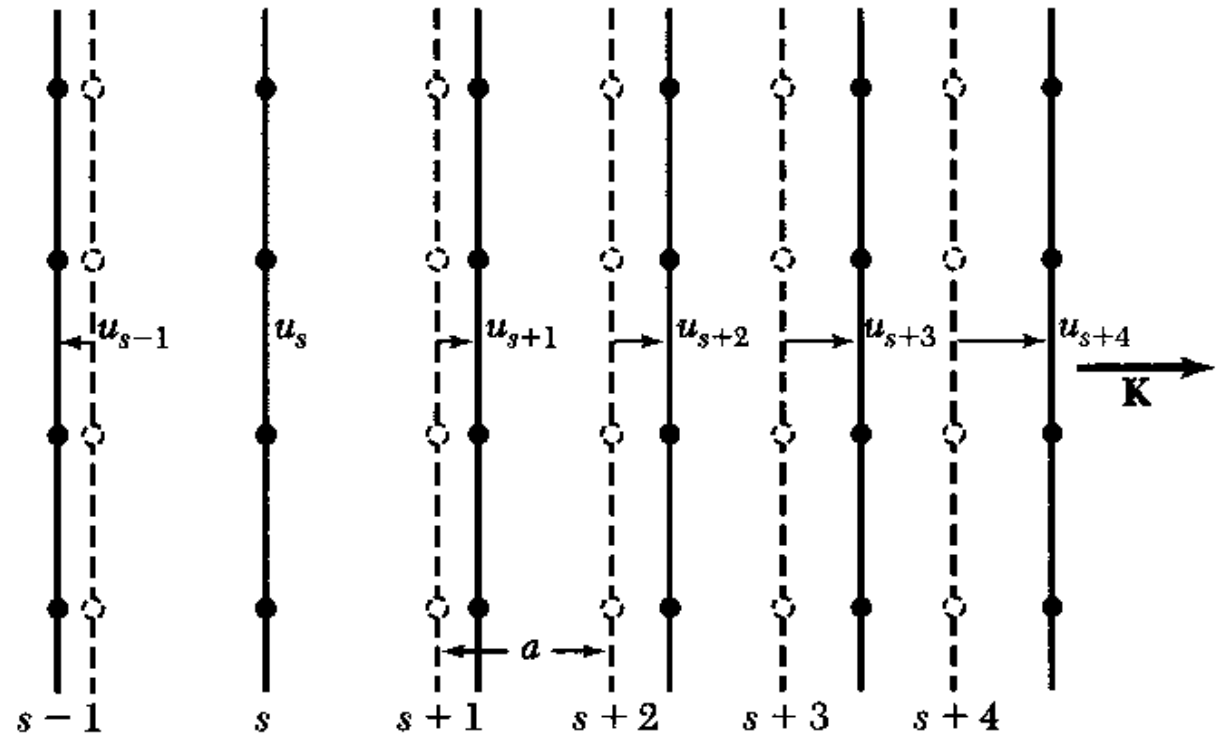
- 1) L'ampiezza della banda è l'int. di sovrapposizione ( $\gamma = -\int d\mathbf{r} \varphi_s^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r} - a \hat{x})$ ) che dipende dalla distanza tra primi vicini (L'ampiezza ci dice quanto sono localizzati gli elettroni nel solido)
- 2)  $E(k+G) = E(k) \rightarrow$  basta risolvere nella prima zona di Brillouin.
- 3) Nella banda ho N valori permessi di k (2N elettroni): aumentando il numero di atomi nel cristallo aumento il num. di stati non la larghezza di banda
- 4)  $E(k) = E(-k)$

# Eccitazioni vibrazionali: Fononi in un Reticolo Semplice (monoatomico)

Modi trasversi



Modi longitudinali



A differenza della fisica molecolare qui abbiamo un cristallo «infinito» con condizioni al contorno periodiche e quindi delle eccitazioni vibrazionali possono essere propaganti (al contrario nelle molecole erano localizzati spazialmente)

# Eccitazioni vibrazionali: Fononi in un Reticolo Semplice (monoatomico)

Eccitazioni del campo elastico analogo alla fisica molecolare: a differenza della fisica molecolare ho condizioni periodiche al contorno.

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s)$$

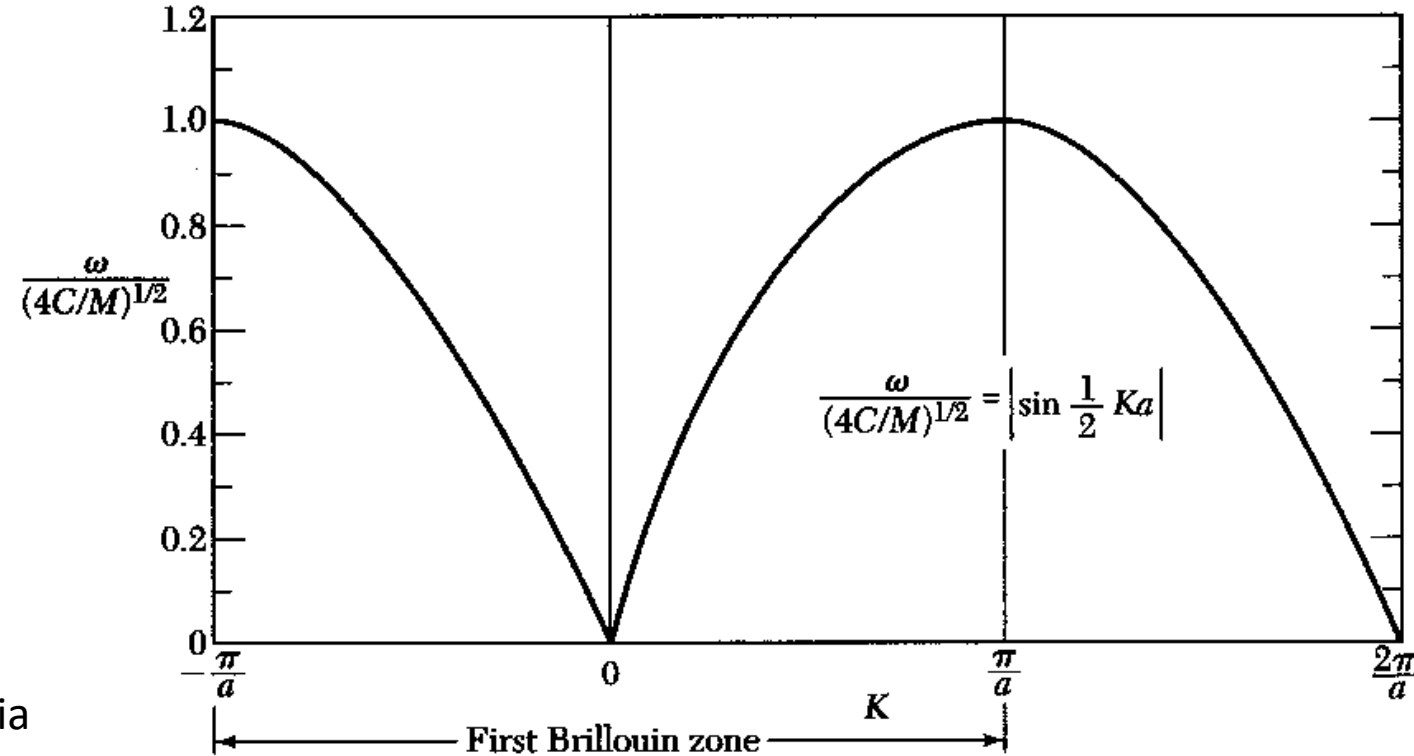
E quindi l'eq. Del moto di un atomo è:

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

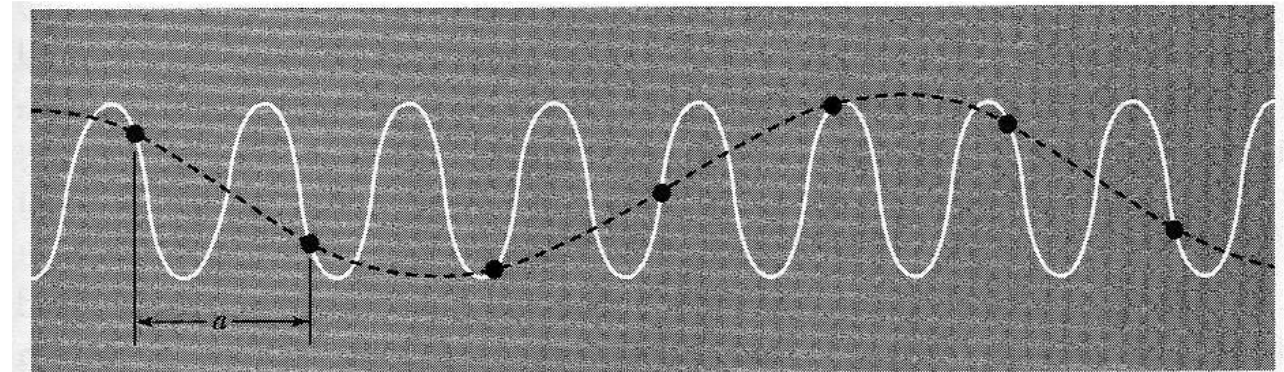
Ed otteniamo una legge di dispersione che lega energia e momento dei fononi

$$\omega = (4C/M)^{1/2} \left| \sin \frac{1}{2} Ka \right|$$

L'unico range in cui  $K$  è significativo è con  $K$  nella Brillouin Zone (periodicità maggiori sono riconducibili ad eccitazioni nella prima zona)



**Figure 4** Plot of  $\omega$  versus  $K$ . The region of  $K \ll 1/a$  or  $\lambda \gg a$  corresponds to the continuum approximation; here  $\omega$  is directly proportional to  $K$ .



# Eccitazioni vibrazionali: Fononi in un Reticolo Semplice (monoatomico)

Velocità di propgazione di un onda è:  $v_g = d\omega/dK$

A bassa frequenza ( $Ka \ll 1$ ) posso stimare la costante di accoppiamento studiando la **velocità del suono** in un materiale:

$$\omega^2 = (C/M)K^2a^2$$

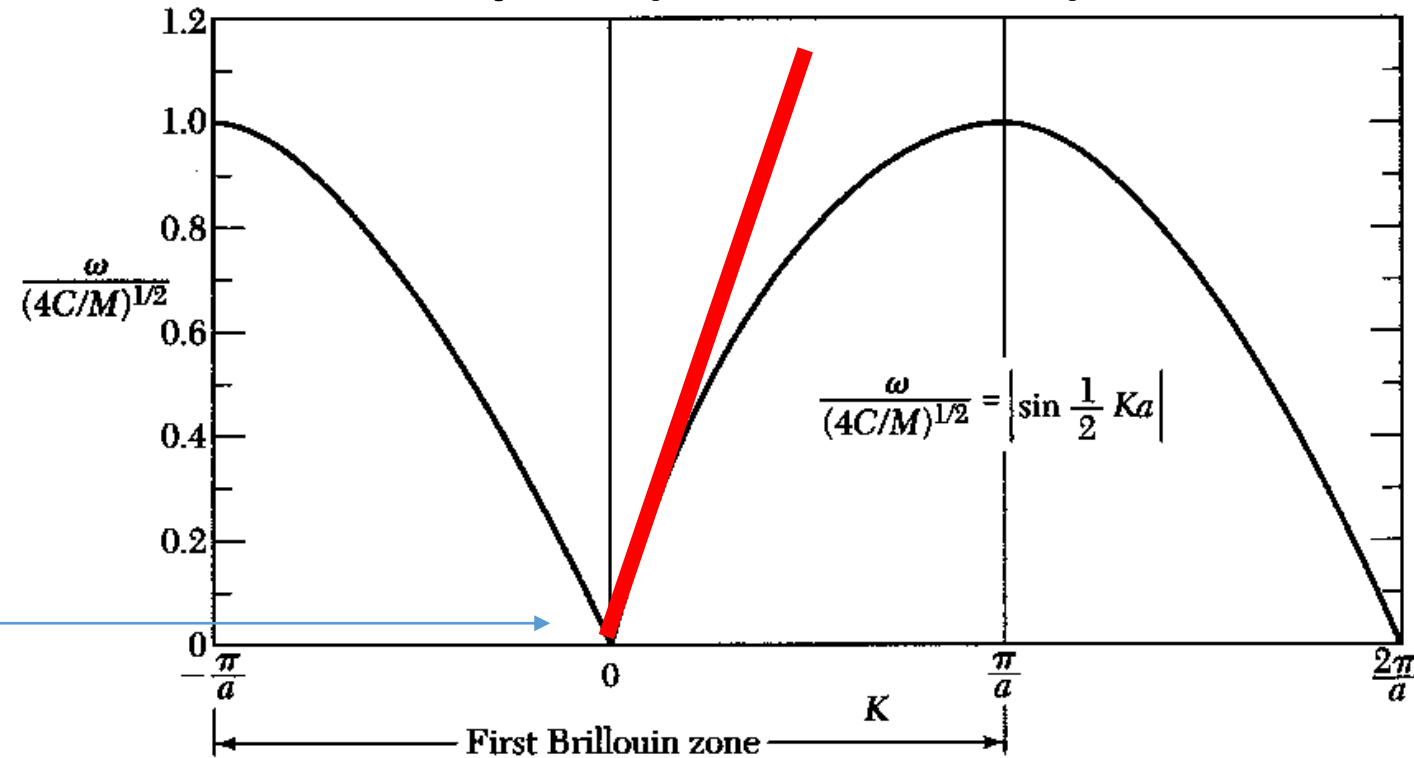
$$v = \omega/K$$

Velocità del suono tipiche dei materiali sono

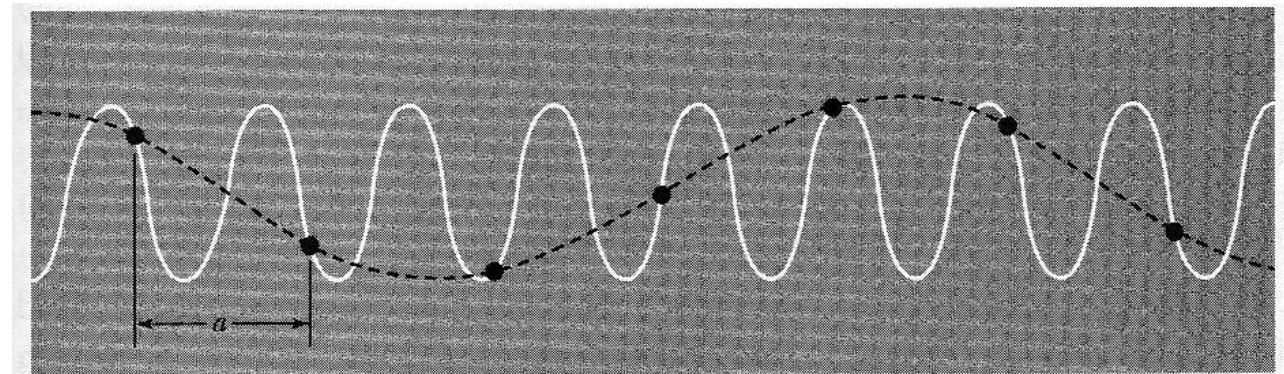
Oro: 3240m/s

Alluminio: 6320m/s

**Fononi acustici**



**Figure 4** Plot of  $\omega$  versus  $K$ . The region of  $K \ll 1/a$  or  $\lambda \gg a$  corresponds to the continuum approximation; here  $\omega$  is directly proportional to  $K$ .



# Fononi: Reticolo con base

Due eq. Del moto

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s)$$

Cerchiamo sol. Del tipo

$$u_s = u \exp(isKa) \exp(-i\omega t) ; \quad v_s = v \exp(isKa) \exp(-i\omega t)$$

Otengo un sistema di eq. per u e v che ha sol. con il det.=0

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C[1 + \exp(iKa)] \\ -C[1 + \exp(iKa)] & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Che mi da un eq.  $M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0$

2 Soluzioni

Per  $Ka \ll 1 \rightarrow \cos(Ka) = 1 - 0.5k^2 a^2$

$$\omega^2 \cong 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$$

$$\omega^2 \cong \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2$$

2 Soluzioni

Per  $Ka \approx \pm\pi \rightarrow \cos(Ka) = 0$

$$\omega^2 = 2C/M_2$$

$$\omega^2 = 2C/M_1$$

Modo ottico ( $E \neq 0$  per  $k=0$ )

Modo acustico ( $E=0$  per  $k=0$ )

