

Introduzione super-rapida per chi non ha fatto un'introduzione alla fisica dei solidi cristallini.

Un cristallo è un materiale solido i cui costituenti (atomi, molecole o ioni) sono disposti in un ordine periodico nello spazio. Un cristallo tridimensionale infinito può essere costruito prendendo un'unità chiamata base (che può essere costituita anche da un solo atomo) e replicandola dopo averla traslata di

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$$

dove \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} sono 3 vettori non complanari e n_1 , n_2 e n_3 sono tutti i numeri interi positivi e negativi. I vettori \mathbf{R} definiscono un reticolo di Bravais, i vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} sono i vettori primitivi del reticolo.

Il cristallo appare esattamente lo stesso visto da un punto \mathbf{r} o da un punto $\mathbf{r} + \mathbf{R}$. I vettori \mathbf{R} definiscono le operazioni di traslazioni che mandano il cristallo in se stesso (o per le quali il cristallo è invariante).

Gli atomi sono tenuti in quelle posizioni da un potenziale dovuto alle interazioni Coulombiane tra nuclei e nuclei, nuclei ed elettroni, elettroni ed elettroni. Per spostamenti piccoli rispetto alla distanza atomo-atomo il potenziale a cui è soggetto ogni atomo (o meglio ogni nucleo atomico) può essere approssimato a quello armonico. Voi sapete dalla meccanica quantistica che anche a 0 K un atomo in un potenziale (armonico o no) non può stare fermo. Sapete che in un oscillatore armonico quantistico nello stato fondamentale non si ha $x=0$, anche se il valor medio di x è 0 (prendendo il minimo del potenziale a $x=0$). Per ora considereremo solo il valor medio delle posizioni degli atomi (dei loro nuclei). Sono questi valori medi che sono periodici nello spazio.

Un elettrone in un solido vede un potenziale periodico (diverso da quello che vedono i nuclei di cui si parlava sopra) dovuto ai costituenti atomici disposti periodicamente. Questo potenziale periodico influenza la propagazione dell'elettrone nel solido. Immaginate ad esempio elettroni che dall'esterno vengano inviati contro un solido lungo una particolare direzione con un'energia fissata. La loro funzione d'onda iniziale fuori dal solido è un'onda piana. Nel solido ogni atomo è un centro di scattering elastico per quest'onda piana. Da ciascun atomo parte un'onda sferica quando l'onda piana lo raggiunge. Queste onde diffuse a loro volta vengono diffuse da altri atomi e così via. Per certe direzioni iniziali ed energie le onde diffuse dai singoli atomi possono interferire costruttivamente lungo altre particolari direzioni. Quando questo succede il fascio iniziale di elettroni viene trasformato in altri fasci che si propagano in altre direzioni.

Si vede quindi che la propagazione di un elettrone in un solido cristallino non viene in genere impedita, ma viene modificata dallo scattering causato dai costituenti del cristallo.

Si hanno energie alle quali l'elettrone non può propagarsi, non può esistere in un cristallo infinito e perfetto, ed energie alle quali può propagarsi in modi ben definiti. Gli intervalli di energia nei quali gli elettroni non possono propagarsi si chiamano gap di energia.

(In un cristallo macroscopico ho un numero di elettroni e nuclei di un'ordine di grandezza simile circa a quello del numero di Avogadro, e ognuno di questi elementi interagisce con tutti gli altri. Tramite l'approssimazione di Born-

Oppenheimer posso separare le coordinate elettroniche da quelle nucleari, ma la funzione d'onda elettronica rimane a molti elettroni. Se faccio l'approssimazione di prendere la parte di potenziale che un elettrone vede a causa di tutti gli altri elettroni come un campo medio (mediando sulle fluttuazioni degli elettroni) posso ridurmi a risolvere il problema per elettroni singoli, e a un'equazione di Schrödinger per singolo elettrone.)

Negli intervalli di energie in cui l'elettrone si può propagare, a causa dello scattering multiplo generato dal potenziale periodico del cristallo, si dimostra che la funzione d'onda di un autostato dell'operatore Hamiltoniano per un elettrone del cristallo diventa del tipo

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

dove $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ è una funzione con la stessa periodicità spaziale del cristallo, n è un indice intero e \mathbf{k} è il vettore d'onda [teorema di Bloch]. Le $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sono delocalizzate sull'intero cristallo. Per ogni \mathbf{k} ci sono infinite autofunzioni corrispondenti ai vari n . Si dimostra che per \mathbf{k} ci si può limitare a quelli contenuti in un certo volume dello spazio \mathbf{k} detto prima zona di Brillouin

Nello spazio vuoto (potenziale costante) $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ diventa una costante e ritrovo le onde piane.

\mathbf{k} è un buon numero quantico

$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ è autofunzione dell'Hamiltoniana del cristallo con autovalore $E_n(\mathbf{k})$

L'energia $E_n(\mathbf{k})$ dipende da \mathbf{k} in modo diverso da come dipende per un'elettrone libero. I \mathbf{k} di interesse in un cristallo cadono in certa regione dello spazio \mathbf{k} (prima zona di Brillouin). Le funzioni $E_n(\mathbf{k})$ hanno almeno un minimo e un massimo in tale regione.

Ogni n definisce una diversa banda di energia $E_n(\mathbf{k})$.

In una zona di Brillouin ci sono tanti \mathbf{k} quante sono le celle elementari nel cristallo. In un sistema non magnetico in ogni banda per ogni \mathbf{k} possono esserci 2 elettroni (con spin opposto).

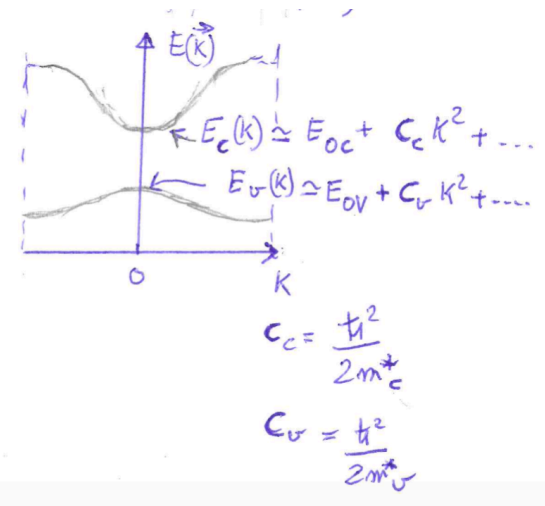
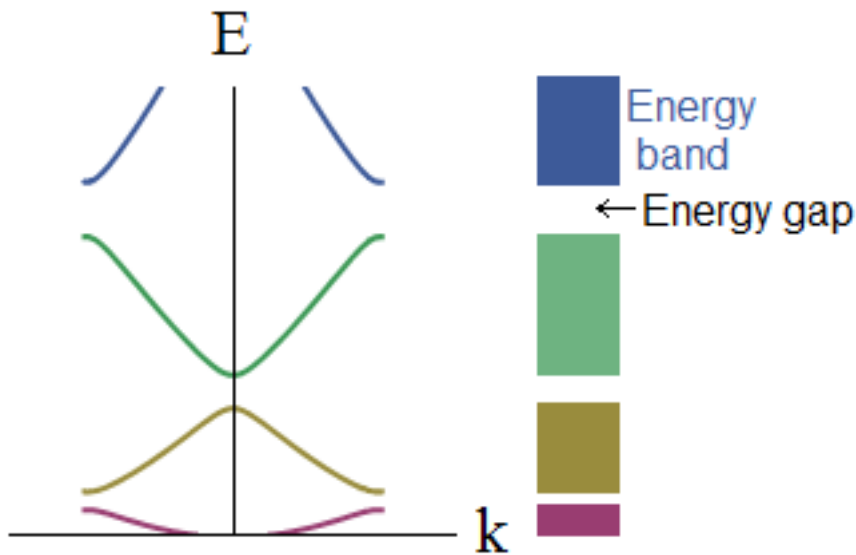


Fig. 1

In prossimità dei loro minimi o massimi le bande possono approssimativamente essere sviluppate in potenze di k . Per ora assumeremo che in vicinanza degli estremi l'energia non dipenda dalla direzione di \mathbf{k} , solo dal modulo k , e che possiamo fermarci al termine in k^2 .

Massa efficace definita da $1/m^* = 1/\hbar^2 \frac{\delta^2 E(k)}{\delta k^2}$

Velocità di un elettrone

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = 1/\hbar \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})$$

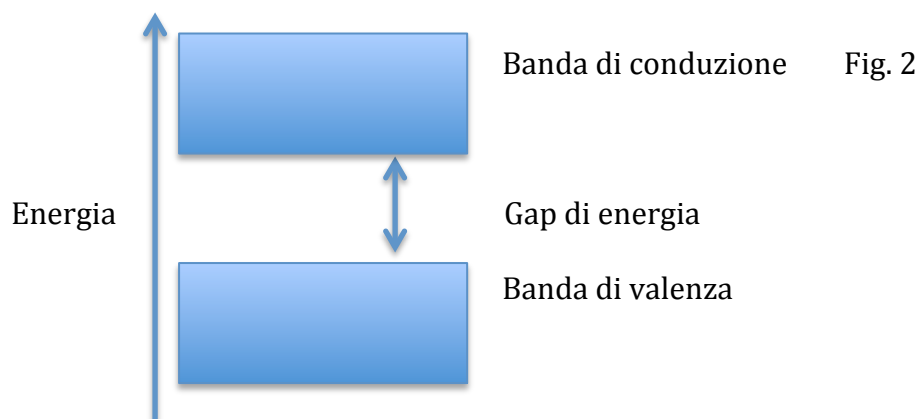


Fig. 2

In un isolante o un semiconduttore ideale (cioè senza impurezze, difetti,...) le bande sono o completamente occupate da elettroni o completamente vuote e il potenziale chimico μ è nella gap di energia tra la banda occupata di energia più alta (banda di valenza) e la banda vuota di energia più bassa (banda di conduzione).

Se invece il potenziale chimico cade all'interno di una banda (chiamata banda di conduzione) che quindi è parzialmente riempita di elettroni il materiale è un metallo. Si definisce livello di Fermi in un metallo l'energia che separa a $T=0$ K i livelli elettronici pieni da quelli vuoti (a $T=0$ K coincide con il potenziale chimico).

Diversi semiconduttori hanno bande diverse e gap diverse.

Eterostruttura

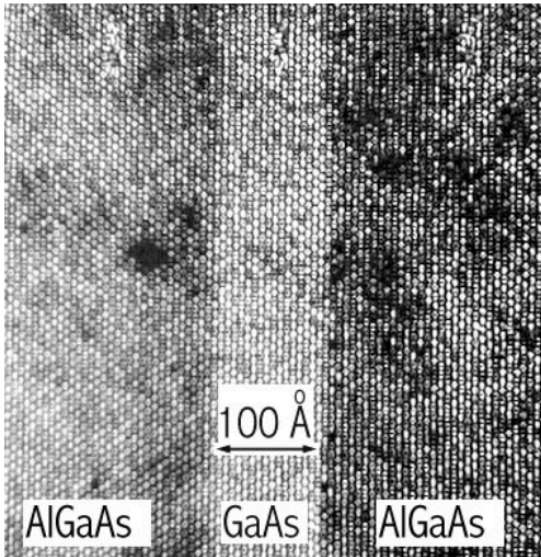
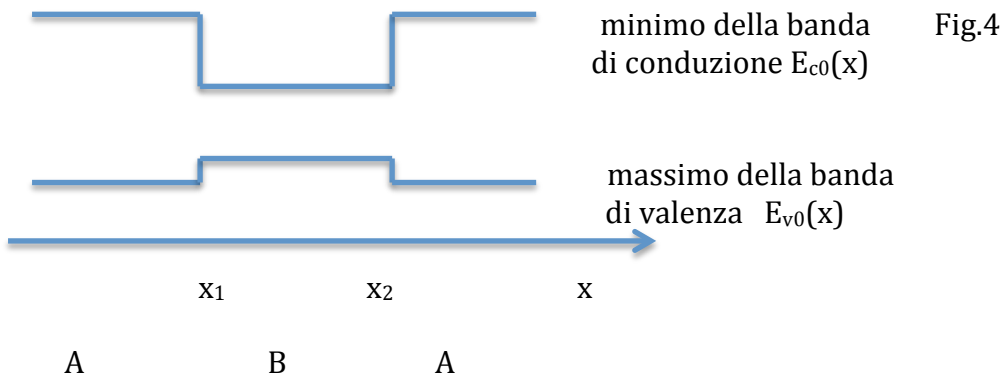


Fig. 3
Immagine in sezione di un pozzo quantico o buca quantica (quantum well) presa con un microscopio elettronico in trasmissione

Lungo la direzione x il cristallo cambia composizione mantenendo lo stesso reticolo cristallino, andando dal materiale A a quello B a x_1 e tornando ad A in x_2 , una fetta di materiale B spessa d tra due pezzi di materiale A che possiamo assumere semi-infiniti. Il sistema rimane periodico nelle direzioni y e z .



Il sistema non è un cristallo periodico, non c'è invarianza traslazionale nella direzione x , devo trovare approssimazioni che mi permettano di calcolare il comportamento di elettroni nel sistema quando c'è almeno un termine nel potenziale visto dagli elettroni nel solido che non è periodico.

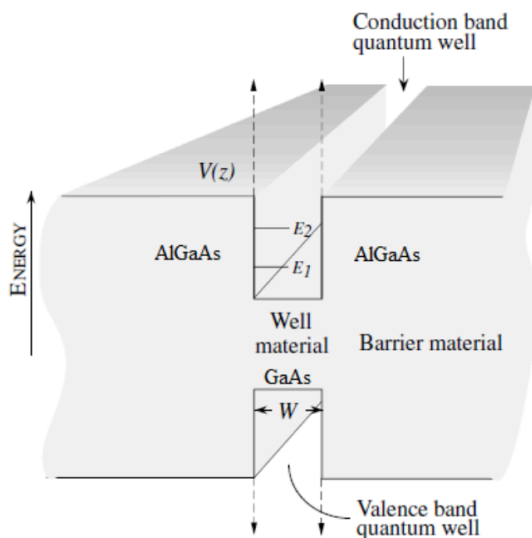
Approssimazioni della "envelope function" e della massa efficace.

Se la banda di conduzione non è degenera ed è molto separata in energia da altre bande, elettroni che si trovano in stati che derivano da stati molto vicini al minimo della banda di conduzione si comportano come particelle con massa efficace m_c^* che vedono lungo la direzione x un potenziale dato dal profilo del minimo della banda di conduzione in funzione di x $E_{c0}(x)$ (Approssimazione della massa efficace)

Elettroni possono trovarsi in banda di conduzione in un semiconduttore o perché eccitati da qualche perturbazione (fotoni,) da banda di valenza o perché donati da qualche impurezza (donatore).

Se la banda di valenza non è degenera ed è molto separata in energia da altre bande, elettroni in banda di valenza che si trovano in stati che derivano da stati molto vicini al massimo della banda di valenza si comportano come particelle con massa efficace m_v^* che vedono lungo la direzione x un potenziale dato dal profilo del minimo della banda di valenza in funzione di x $E_{v0}(x)$.

Lungo le direzioni y e z il cristallo è periodico, non c'è variazione dal potenziale periodico originale, e gli elettroni si comportano come in un cristallo infinito.



Consideriamo elettroni vicino al minimo della banda di conduzione (non degenera). Consideriamo il cristallo infinito perfetto A o B. Il reticolo cristallino e gli atomi della base determinano le bande e quindi E_{c0} e m_c^* per A e B. Le approssimazioni della "envelope function" e della massa efficace dicono che un elettrone vicino al minimo suddetto si comporta come una particella di massa m_c^* soggetta a un potenziale $V'(x) = V_{est}(x) + E_{c0}(x)$ dove $V_{est}(x)$ è un eventuale potenziale esterno applicato (per esempio dovuto a un campo elettrico applicato dall'esterno del cristallo) e $E_{c0}(x)$ indica come varia il fondo della banda di conduzione con x . Queste approssimazioni mi permettono di dividere il problema del comportamento di un elettrone in un solido con una perturbazione non periodica in due. Nella prima parte considero solo il potenziale cristallino periodico, calcolo le bande, le energie degli estremi delle bande, le masse efficaci. Nella seconda parte calcolo come si comporta una particella di massa m^* soggetta solo alla parte non periodica del potenziale, e per la quale lo zero dell'energia sia posto all'estremo della banda.

In un quantum well, senza un potenziale esterno $V_{est}(x)$ applicato, il suddetto elettrone in banda di conduzione si comporta come una particella di massa m_c^* soggetta a un potenziale dato solo da $E_{c0}(x)$. (Vedi Fig. 4)

Devo quindi risolvere un'equazione di Shroedinger per una particella di massa m_c^* soggetta al potenziale $E_{c0}(x)$ che dipende solo da x . L' Hamiltoniana è quindi separabile in una parte che dipende solo da x e un parte che dipende solo da y e z . La funzione d'onda totale sarà il prodotto di una funzione $g(x)$ di solo x e una funzione $h(y,z)$ di y e z .

La parte che dipende da x dà i livelli energetici in una buca di potenziale e funzioni $g(x)$ localizzate nella buca. La parte che dipende da y e z dà gli stati di una particella che si propaga liberamente in y e z (onde piane).