

Proprietà di conducibilità dei solidi

Introduzione

Vogliamo studiare come le proprietà di occupazione delle bande (energie permesse) degli elettroni (vedi) diano origine alle proprietà di conducibilità dei solidi (senza entrare nella questione del 'trasporto').

Il punto di partenza è la constatazione del fatto che gli stati di banda, cioè le funzioni d'onda di Bloch, consentono, al pari delle funzioni d'onda della particella libera, di definire un concetto di velocità, cioè di attribuire a ciascuno 'stato di banda' una velocità.

Evoluzione della particella libera

Richiamiamo come si definisce la velocità per una particella libera.

Per semplicità mettiamoci ad una dimensione (poi le cose possono essere generalizzate).

Le autofunzioni dell'Hamiltoniana di particella libera

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

sono

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

I corrispondenti autovalori sono

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{relazione di dispersione per particella libera})$$

in quanto si è posto

$$k = \frac{\sqrt{2m E}}{\hbar}.$$

Pacchetto d'onda

Utilizzando queste autofunzioni è poi possibile costruire un 'pacchetto d'onda', sovrapponendole attraverso una funzione $g(k)$ reale, e con un fattore di fase $\phi(k)$:

$$\psi(x) = \int g(k) e^{i k x} e^{i \phi(k)} dk.$$

E' dunque possibile, con un opportuna scelta di $g(k)$ e $\phi(k)$, costruire un pacchetto d'onda localizzato nello spazio, e poi seguirne il moto.

Per fare ciò torna utile il metodo matematico della fase stazionaria (vedi).

Ma prima di procedere scriviamo l'evoluzione nel tempo della funzione d'onda (possiamo pensare al propagatore)

:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int g(\mathbf{k}) e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \phi(\mathbf{k})]} e^{-i \frac{E}{\hbar} t} d\mathbf{k} = \int g(\mathbf{k}) e^{i \left[\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \phi(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m\hbar} t \right]} d\mathbf{k}.$$

Per sommi capi il metodo di fase stazionaria è basato sul fatto che al variare di \mathbf{k} varia l'argomento dell'esponenziale, e quindi questo fattore esponenziale oscilla.

Questa oscillazione fa sì che si abbiano contributi uguali e opposti all'integrale, che quindi globalmente non danno contributo.

Secondo questo ragionamento, i valori di \mathbf{k} che danno contributo sono quelli per cui l'argomento dell'esponenziale è costante (stazionario), cioè la sua derivata rispetto a \mathbf{k} si annulla :

$$\mathbf{x} - \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} t + \frac{d \phi(\mathbf{k})}{d \mathbf{k}} = 0.$$

Otteniamo dunque una relazione tra \mathbf{x} e \mathbf{k} .

Per ogni fissata coppia 'posizione \mathbf{x} e tempo t ', il valore di \mathbf{k} che soddisfa questa relazione è quello che rende la fase stazionaria, e quindi quello che dà il massimo contributo all'integrale.

Ma si può fare anche il discorso inverso!

Cioè, fissato un certo valore di \mathbf{k} , le coppie posizione-tempo che soddisfano quella relazione sono quelle che danno il maggior contributo all'integrale, e dunque sono quelle per cui per lo più la $\psi(\mathbf{x}, t)$, funzione d'onda che rappresenta il pacchetto, è non nulla.

Dunque, fissato \mathbf{k} , la funzione

$$\mathbf{x}(t, \mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} t - \frac{d \phi(\mathbf{k})}{d \mathbf{k}}$$

la possiamo considerare come la *legge oraria del pacchetto*.

Vediamo che questa legge oraria descrive un moto uniforme con velocità

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}$$

(e posizione iniziale $-\frac{d \phi(\mathbf{k})}{d \mathbf{k}}$).

D'altra parte per il concetto stesso di pacchetto la ψ è non nulla per i valori di \mathbf{k} per cui la g è non nulla.

In altre parole possiamo scrivere

$$\psi(\mathbf{x}, t) = g[\mathbf{k}(\mathbf{x}, t)]$$

dove $\mathbf{k}(\mathbf{x}, t)$ è la relazione che abbiamo trovato prima.

Se dunque la funzione $g(\mathbf{k})$ è molto localizzata attorno ad un valore \mathbf{k}_0 (questo significa che costruiamo il

pacchetto utilizzando solo poche autofunzioni raggruppate attorno ad una energia, o addirittura con un'unica autofunzione), possiamo concludere che il pacchetto descrive una particella che si muove di moto uniforme con velocità

$$v = \frac{\hbar k_0}{m} \quad (\text{velocità di gruppo di particella libera}).$$

(nota : già da questo si può cominciare a vedere che a k può essere dato impropriamente il significato di momento lineare del pacchetto, vedi oltre)

Evoluzione della funzione di Bloch

Fin qui abbiamo parlato di particella libera.

Trasportiamo quanto visto per la particella libera al caso di un elettrone che si muove in un potenziale periodico (elettrone nel solido).

Abbiamo visto che la funzione d'onda di un tale elettrone è una funzione di Bloch (vedi).

In altre parole una funzione di Bloch è un'autofunzione dell'Hamiltoniana dell'elettrone in un reticolo.

Nel caso unidimensionale, ha la forma :

$$u(x; k) e^{ikx}.$$

E' costituita da una u che è periodica in x , con periodicità pari al passo del reticolo, e che dipende anche da k . Il valore di k , tramite la relazione di dispersione (vedi), determina l'autovalore dell'energia corrispondente :

$$E = E(k).$$

Possiamo poi costruire un 'pacchetto di funzioni di Bloch', la cui evoluzione nel tempo sarà data da :

$$\psi(x, t) = \int g(k) u(x; k) e^{i\left(kx + \left(k - \frac{E(k)}{\hbar}\right)t\right)} dk.$$

Procedendo, allo stesso modo che con la particella libera, col metodo della fase stazionaria, otteniamo la legge oraria :

$$x(t, k) = \frac{dE(k)}{dk} \frac{1}{\hbar} t + \frac{d}{dk} \left(k \right)$$

e dunque la velocità di gruppo

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}.$$

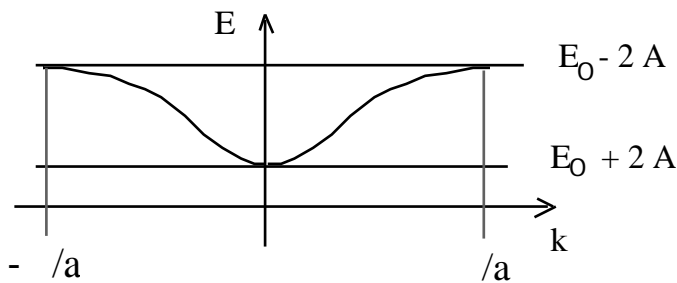
La differenza col caso della particella libera sta soprattutto nella relazione di dispersione, che qui non è quella di particella libera, ma è la $E(k)$, che è poi quella che definisce la banda.

Se allora costruiamo il pacchetto con una $g(k)$ molto localizzata attorno ad un valore k_0 , scelto tra quelli

‘permessi’ dalle condizioni al contorno, possiamo concludere che la velocità dello ‘stato di banda’ corrispondente è

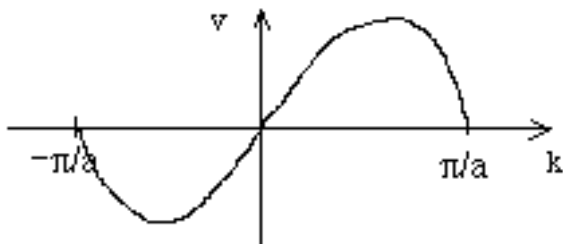
$$v = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{d E(\mathbf{k})}{d \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \quad (\text{velocità di gruppo di stato di banda}).$$

Per fissare le idee con un esempio, possiamo considerare la $E(\mathbf{k})$ che abbiamo trovato con l'approssimazione dell'elettrone fortemente legato (vedi) :



$$E(\mathbf{k}) = E_0 - 2 A \cos k a$$

e dunque la velocità, in funzione di \mathbf{k} , cioè per ciascuno stato di banda con un certo valore di \mathbf{k} scelto tra quelli permessi dalle condizioni al contorno, è



$$v(\mathbf{k}) = 2 A \sin k a.$$

Dunque la velocità è anch'essa una funzione periodica di \mathbf{k} .

Questo concetto di velocità diventa particolarmente utile per quei valori di \mathbf{k} per i quali la relazione di dispersione $E(\mathbf{k})$ è all'incirca a tangente orizzontale (il prof dice «parabolica rispetto a \mathbf{k} », ma per quello che segue, credo di aver ragione, a meno che non è la stessa cosa).

Questo succede in tre punti, e cioè per $\mathbf{k} = 0, \pm \pi/a$.

In questi punti se sviluppo la relazione di dispersione in serie, e tronco lo sviluppo al second'ordine, ottengo una relazione di dispersione quadratica in \mathbf{k} , in quanto il termine del prim'ordine, in cui compare la derivata prima, si annulla.

Infatti :

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{d k^2} \right)_{k=k_0} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 \quad \text{con } \mathbf{k}_0 = 0, \pm \pi/a.$$

Questo per la banda del modello dell'elettrone fortemente legato (tight bounding), in una dimensione, per il quale c'è una sola banda.

Se prendiamo il modello di Krönig e Penney c'è un susseguirsi di bande, ed in questi punti \mathbf{k}_0 , c'è un susseguirsi di massimi e

minimi.

Se poi andiamo a tre dimensioni le cose si complicano, ma il discorso è lo stesso.

Dunque, per questi valori o nei loro pressi, la relazione di dispersione ha la stessa dipendenza da \mathbf{k} di quella di particella libera

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}.$$

Massa efficace

Ricapitolando, stiamo studiando il moto degli elettroni nei solidi.

Stiamo adoperando un modello di singolo elettrone che si muove in un potenziale dovuto agli ioni del reticolo cristallino e all'effetto medio dell'interazione con gli altri elettroni.

Usando il teorema di Bloch, gli autostati dell'energia degli elettroni sono i cosiddetti stati di banda.

Si tratta di funzioni di Bloch.

Per valori di \mathbf{k} tali che la derivata prima sia (quasi) nulla, abbiamo riconosciuto una similitudine tra la relazione di dispersione del nostro elettrone nel solido, con la relazione di dispersione di particella libera.

Per portare fino in fondo questa analogia, possiamo assegnare all'elettrone una 'massa efficace' :

$$m = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{d \mathbf{k}^2} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}.$$

Nel modello di elettrone fortemente legato, la relazione di dispersione è tale che le zone in cui è valida questa approssimazione sono quelle ai due bordi e al centro della prima zona di Brillouin.

Al centro la massa efficace è positiva, ai bordi è negativa.

Allontanandosi da queste zone il concetto di massa efficace comincia a perdere di significato.

Se passiamo a tre dimensioni, non è detto che gli estremi della banda si abbiano per valori al bordo della zona (cella) di Brillouin (ad es. per il silicio si hanno 6 minimi in 6 punti particolari dello spazio \mathbf{k}).

Nei sistemi tridimensionali può succedere anche che i coefficienti dello sviluppo di $E(\mathbf{k})$ possono essere diversi per le tre direzioni.

In tal caso si deve parlare di 'tensore di massa efficace', e quindi dovremo usare masse efficaci diverse in direzioni diverse.

Il 'quasi momento'

Avendo introdotto (nelle zone in cui è possibile) il concetto di massa efficace, possiamo usare un'approssimazione semi-classica, e descrivere l'elettrone come una particella classica.

Sotto certi aspetti posso supporre che l'Hamiltoniana (classica) di questa particella sia la funzione $E(\mathbf{k})$ (relazione di dispersione, è la funzione che esprime la 'forma di banda') :

$$\overline{H} = E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2.$$

Stiamo dunque seguendo l'analogia con la particella libera, usando un formalismo classico.

Se questa è un'Hamiltoniana, il secondo termine è un'energia cinetica a patto di considerare la quantità $\hbar \mathbf{k}$ come un momento cinetico.

In fisica dello stato solido questo viene chiamato 'quasi-momento'.

Quella che abbiamo scritto è in effetti la prima equazione di Hamilton - Jacobi del sistema, perché mi dà la \mathbf{dx}/dt del sistema, cioè la velocità ((?) non ho capito bene, perché non so bene la teoria di Hamilton - Jacobi... :-)).

Comportamento in presenza di campo elettrico

Dunque se trattiamo l'elettrone come una particella classica, con momento cinetico

$\hbar \mathbf{k}$ e la cui Hamiltoniana è la 'forma di banda', possiamo capire in maniera semplice cosa succede in presenza di un campo elettrico esterno, e quindi occuparci del 'trasporto di carica' all'interno dei solidi.

Infatti, la presenza di un campo elettrico esterno \mathcal{E} si può rappresentare aggiungendo un termine all'Hamiltoniana del sistema (la forma di banda) che diventa

$$\overline{H} = E(\hbar \mathbf{k}) - e \mathcal{E} x$$

questa consiste anche nella prima equazione di Hamilton - Jacobi del sistema, che fornisce la \mathbf{dx}/dt , cioè la velocità della particella.

La seconda equazione di Hamilton - Jacobi, cioè quella che fornisce la \mathbf{dp}/dt , ossia nel nostro caso il \mathbf{dk}/dt , è :

$$\hbar \frac{d \mathbf{k}}{d t} = -e \mathcal{E}.$$

Si tratta di un'equazione differenziale in $\mathbf{k}(t)$, che risolta integrando ambo i membri fornisce

$$\mathbf{k}(t) = - \frac{e \mathcal{E}}{\hbar} t.$$

Dunque se applichiamo un campo elettrico al cristallo, e vale l'approssimazione semi-classica che stiamo adoperando, il \mathbf{k} cresce linearmente nel tempo.

Comunque sappiamo che, poiché il valore di $\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{a}$ è del tutto equivalente al valore $\mathbf{k} = -\mathbf{a}$, quando \mathbf{k} crescendo (o decrescendo, a seconda del segno della carica) arriva al bordo della (prima) zona di Brillouin, effettua una 'riflessione alla Bragg', 'riapparendo' dall'altra parte della zona di Brillouin, e ricominciando a spazzarla.

Notiamo che man mano che il valore di \mathbf{k} cambia, assume valori per i quali perde di significato la 'massa efficace'. Inoltre abbiamo anche uno strano comportamento dell'Hamiltoniana, che non è più quadratica, ma contiene anche un termine lineare in \mathbf{p} .

Tuttavia, per una sorta di continuità, possiamo continuare ad adoperare l'analogia di particella libera semi-classica. Notiamo anche che la definizione di velocità di questa particella libera 'non dà problemi', perché rimane invece

definita per ogni valore di \mathbf{k} .

Potremmo in quei casi parlare di ‘pacchetto d’onda’, che si muove con una certa velocità.

Riempimento delle bande

Facciamo entrare ora in gioco il principio di Pauli.

Uno stato di banda può essere posseduto al più da due elettroni con spin opposto!

Quindi ogni valore di \mathbf{k} è due volte degenero.

D’altra parte il numero di stati di banda, all’interno di ogni banda, è pari al numero di atomi che formano il reticolo (lo abbiamo visto in particolare nel modello dell’elettrone fortemente legato, vedi).

Allora, se ogni atomo contribuisce con un elettrone, la banda è semipiena, cioè ognuno dei possibili stati di Bloch è occupato da un elettrone.

Se invece ogni atomo contribuisce con due elettroni, la banda è completamente piena.

Proposizione (sul trasporto di corrente)

Una banda completamente piena non può trasportare corrente, e quindi il trasporto di corrente può avvenire solo nell’altro caso, in cui la banda è semipiena.

Dimostrazione

Abbiamo visto (in uno schema semi-classico) che l’applicazione di un campo elettrico ha l’effetto di far cambiare i valori di \mathbf{k} di ogni stato di banda.

Supponiamo che la catena di atomi sia indefinita, e quindi ci siano infiniti stati di banda.

Se applico un campo elettrico, quello che succede è che gli stati ‘saltano’ l’uno nell’altro.

Vediamo ora qual’è la *velocità media* degli stati nei tre casi di assenza di campo elettrico esterno, campo elettrico con banda piena e campo elettrico con banda semipiena.

- assenza di campo

Se non c’è nessun campo elettrico esterno, a causa della simmetria della relazione di dispersione rispetto a \mathbf{k} , indipendentemente dal fatto se la banda è piena o semipiena, per ogni stato con un certo valore di \mathbf{k} , ce n’è un’altro col valore opposto di \mathbf{k} ((?) bisogna aggiungere che gli stati di banda vengono occupati ‘uniformemente’ partendo dalle energie più basse e salendo, ma vorrei esserne sicuro).

Dunque la velocità media è nulla.

- banda piena

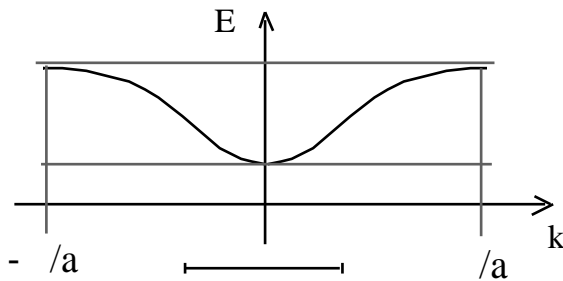
Se applichiamo il campo elettrico esterno ad un solido la cui banda è piena (cioè tutti gli stati permessi sono occupati), succede che ogni elettrone passa da uno stato al successivo, le cose rimangono praticamente immutate, e la velocità media rimane nulla.

Stiamo supponendo che il campo sia abbastanza debole da rendere impossibile il salto da uno stato di una banda ad uno stato di un’altra banda.

Dunque anche in questo caso la velocità media è nulla.

- banda semipiena

In questo caso abbiamo un insieme di stati occupati, corrispondente ad un segmento della zona di Brillouin, e non a tutta la zona :



(seguendo la mia supposizione che voglio verificare,) quando all'inizio non c'è ancora il campo, gli stati si dispongono al centro, occupando gli stati partendo dalle energie più basse alle più alte.

Quando si accende il campo elettrico esterno, per il modello che abbiamo sviluppato, il valore di k di ogni stato di banda si sposta, e quindi questo segmento trasla fino al bordo della zona di Brillouin. Arrivato al bordo si 'riflette', a causa della periodicità della relazione di dispersione (riflessione di Bragg).

Dunque in questo caso la velocità media non è nulla, ma oscilla, perché la distribuzione dei valori di k 'occupati' non è simmetrica.

(fine dimostrazione)

Questo modello in definitiva prevede che applicando un campo elettrico ad un reticolo cristallino con banda semipiena (conduttore) otteniamo una corrente alternata.

Frequenza della corrente alternata

Calcoliamo l'ordine di grandezza della *frequenza di oscillazione* di questa corrente alternata.

Dalla 'seconda equazione di Hamilton - Jacobi' abbiamo calcolato la $k(t)$, che è

$$k(t) = -\frac{e \mathcal{E}}{\hbar} t$$

e quindi l'ordine di grandezza della frequenza della corrente alternata è dato da

$$\frac{1}{t} = -\frac{e \mathcal{E}}{\hbar} k$$

L'ordine di grandezza di \hbar è 10^{-15} eV sec, mentre quello di k è quello di $2\pi/a$ e cioè quello dell'inverso del raggio di Bohr, che è 10^8 cm⁻¹.

Per $e \mathcal{E}$ posso considerare ordine di grandezza 1.

Otteniamo dunque una frequenza dell'ordine di 10^{-7} sec, e cioè di 10 MHz.

Questo non si osserva mai sperimentalmente, ma abbiamo la legge di Ohm. Quindi dobbiamo ritoccare il modello.

Modello più accurato

Il fatto è che il nostro modello non sta tenendo conto delle deformazioni del reticolo, considerandolo un reticolo perfetto, cioè tale che la distanza tra gli atomi a sia costante lungo tutto il reticolo.

In realtà il reticolo si deforma, e queste deformazioni sono di due tipi.

Primo tipo : deformazioni dovute ad imperfezioni del reticolo, che sono quindi deformazioni ‘statiche’, cioè costanti nel tempo.

Secondo tipo : deformazioni dovute alle vibrazioni termiche dello stesso, che sono quindi deformazioni che cambiano nel tempo.

Ma sugli elettroni l’effetto di entrambe queste deformazioni è lo stesso, ricordando che ‘vale’ l’approssimazione adiabatica.

Infatti questa prevede che gli elettroni ‘seguano’ fedelmente i movimenti dei nuclei (ioni) attorno a cui sono dislocati.

Una vibrazione del reticolo può poi sempre essere descritta con un modo normale di oscillazione, e cioè con un fonone che viaggia lungo il reticolo (vedi ‘vibrazioni elastiche dei reticoli’).

In entrambi i casi, spostandosi nel reticolo, quando l’elettrone (in astratto, lo stato di banda) incontra una deformazione, avviene un ‘urto’.

Se l’elettrone incontra una deformazione del reticolo dovuta alla vibrazione (termica o altro) possiamo descrivere la cosa come un urto tra lo stato di banda e un fonone.

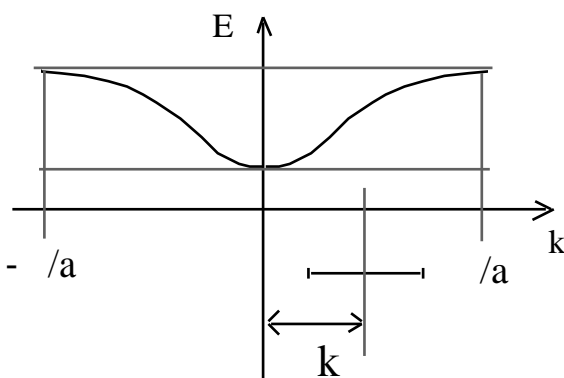
Si tratta di un’interazione in cui viene scambiata dell’energia, e lo stato di banda perde velocità (un fonone, alla stregua di un elettrone, trasporta e scambia energia).

dunque possiamo schematizzare questo come un urto perfettamente elastico.

La deformazione ‘statica’ dovuta ad un’imperfezione del reticolo (casuale o ottenuta artificialmente con un drogaggio) è invece come un ostacolo rigido, contro cui l’elettrone fa un urto anelastico, che non fa cambiare energia, ma fa cambiare momento cinetico.

A causa di questi fenomeni ‘dissipativi’, dopo un tempo caratteristico (molto breve) il segmento di valori di k ‘popolati’, sull’asse k del grafico della relazione di dispersione, si ferma, e quindi la velocità media degli elettroni raggiunge un valore finale che manterrà nel tempo.

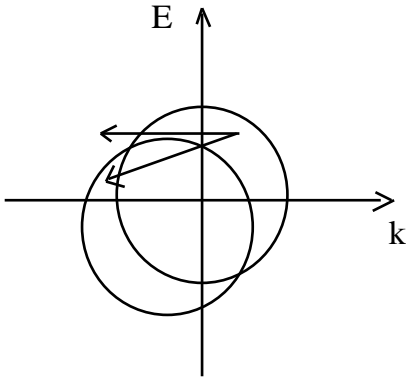
Per calcolare la dislocazione k del segmento



ricorriamo all'espressione della 'velocità di spostamento di \mathbf{k} ' :

$$\mathbf{k} = -\frac{e \mathcal{E}}{\hbar} .$$

A tre dimensioni, invece di un segmento sull'asse \mathbf{k} si ha una sfera nello spazio \mathbf{k} , detta 'sfera di Fermi' :



per collisioni con impurezze si ha una variazione del solo \mathbf{k} , mentre per collisioni con fononi si ha uno spostamento qualunque.

Corrente

Ogni elettrone, a regime (cioè dopo il transiente) ha variato in suo 'quasi-momento' di $\hbar \mathbf{k}$. Per ottenere la velocità dividiamo questa quantità per la massa efficace.

Poiché all'istante iniziale (senza campo esterno) la velocità (in media) era zero, questa rappresenta anche la velocità costante finale.

Se n è il numero di elettroni per unità di volume, la corrente è dunque

$$\mathbf{j} = n \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} e .$$

Sostituendo l'espressione di \mathbf{k} abbiamo

$$\mathbf{j} = n \frac{\hbar e \mathcal{E}}{\hbar m} e$$

$$\mathbf{j} = \frac{n e^2}{m} \mathcal{E}$$

che esprime piena coerenza con la legge di Ohm : proporzionalità tra corrente e campo applicato, tramite il fattore

$$= \frac{n e^2}{m}.$$