

#### **4.14 STATI ELETTRONICI NEI CRISTALLI: INTRODUZIONE ALLE BANDE DI ENERGIA**

Come già nel caso degli atomi e delle molecole, anche per i solidi cristallini il punto di partenza nello studio degli stati elettronici è costituito dall'adozione di uno **schema a particella singola**, ossia dalla riduzione del problema ad  $N$  elettroni ad un problema a particella singola, espresso dalla solita equazione di Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r}) \quad (60)$$

L'energia potenziale  $V(\vec{r}) \equiv -e\varphi(\vec{r})$  in questa equazione definisce il cosiddetto **potenziale del cristallo** che rappresenta il potenziale medio agente su un elettrone nello stato  $\psi(\vec{r})$ , derivante dall'interazione con tutti i nuclei e tutti gli altri elettroni. I modi in cui il problema ad  $N$  elettroni può essere ricondotto ad un'equazione del tipo (60) sono svariati (Hartree, Hartree-Fock, metodo del funzionale densità etc.) e procedono in maniera simile a quanto discusso nel caso di atomi e molecole. Qui non interessa questa discussione. Il nostro scopo qui è quello di discutere alcuni aspetti generali degli stati elettronici in un cristallo. Infatti, a prescindere dal metodo con cui si arriva a scrivere l'eq. (60) e dalla forma locale o meno del potenziale  $V$ , esso è caratterizzato dalla proprietà di essere **invariante per tutte le traslazioni del reticolo cristallino**:

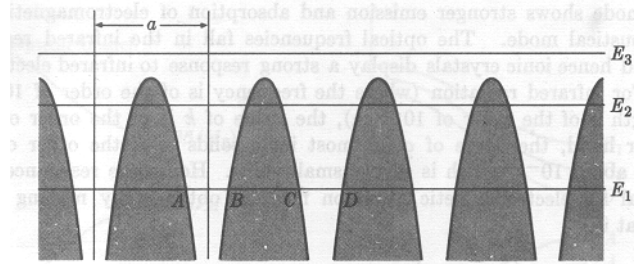
$$V(\vec{r} + \vec{\tau}) = V(\vec{r}) \quad , \quad \forall \vec{\tau} \in \{\vec{\tau}_i\} \quad (61)$$

$$\vec{\tau} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

dove  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  sono una terna di vettori primitivi del reticolo cristallino, ossia il potenziale  $V$  nella (60) ha la stessa periodicità del reticolo cristallino. Nel contesto della fisica dello stato solido, l'equazione (60) insieme con la proprietà di invarianza (61) del potenziale, definisce la cosiddetta **approssimazione a bande**.

Cominciamo analizzando alcune caratteristiche generali degli stati elettronici che derivano dal fatto di avere a che fare con un sistema *a)* composto da un grande numero di nuclei ed elettroni *b)* periodico. In fig.36 è schematizzato il potenziale  $V$  generato da una catena lineare di  $N$  nuclei dello stesso tipo, sovrapposizione quindi di  $N$  potenziali coulombiani centrati su ogni nucleo. Un elettrone con energia  $E_1$  da un punto di vista classico sarebbe confinato nelle regioni chiuse corrispondenti alla retta  $E = E_1$ . Tuttavia, anche se da un punto di vista quantistico ha una probabilità non nulla di saltare da una regione all'altra, la probabilità che questo effetto tunnel si verifichi è bassa finché la barriera è molto alta (cioè il livello  $E_1$  è molto profondo). Un elettrone nel livello  $E_2$ , è confinato da barriere molto più basse e più strette, quindi la sua probabilità di *tunneling* è alta. Infine un

elettrone nel livello  $E_3$  è completamente delocalizzato. In altri termini, la figura illustra in maniera qualitativa un aspetto importante degli stati elettronici nei cristalli: **l'esistenza di gradi di localizzazione molto diversa per i vari stati**. Si può dire che in generale in un cristallo esistono sia stati completamente localizzati attorno ai nuclei e che differiscono molto poco dagli stati di un atomo isolato, sia stati delocalizzati e, in certi materiali, completamente delocalizzati su tutto il cristallo.



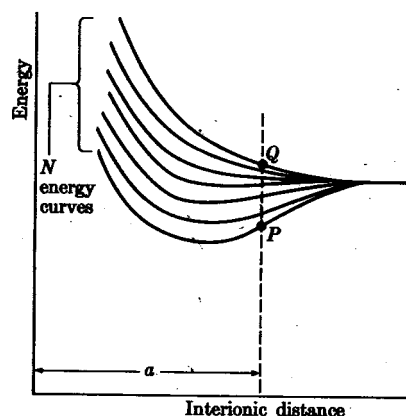
**Fig.36**

Schematizzazione dei livelli energetici in un reticolo cristallino lineare.

Questo discorso chiarisce in parte perché nei metalli esistono elettroni si comportino, con buona approssimazione, come particelle libere a dispetto dal fatto che si trovino in un reticolo di ioni carichi positivamente: il principio di Pauli e l'ortogonalità fra stati elettronici differenti costringono alcuni elettroni ad occupare stati di energia elevata in cui essi risultano delocalizzati e praticamente liberi. Ma un discorso così qualitativo non spiega ancora il perché di differenze così nette fra i diversi materiali.

Segniamo allora il processo di formazione di un solido a partire da un insieme di atomi a distanze infinite l'uno dall'altro. Studiando la molecola di  $H_2$  abbiamo visto che i due livelli energetici  $1s$ , presenti negli atomi isolati, danno origine, al diminuire della distanza interatomica, a due livelli di energia diversa (un altro comportamento simile lo abbiamo descritto nella molecola di butadiene partendo da quattro orbitali  $p_z$ ). In generale, se consideriamo un sistema di  $N$  atomi inizialmente a distanza  $R$  infinita l'uno dall'altro, ad ogni orbitale atomico  $\varphi_{nlm}(\vec{r}-\vec{r}_i)$  centrato sull'atomo  $i$ -esimo corrisponde un livello energetico  $\varepsilon_{nl}$  con degenerazione  $2(2l+1)$ .

Possiamo costruire  $N$  orbitali molecolari considerando  $N$  combinazioni lineari degli orbitali  $\varphi_{nlm}(\vec{r}-\vec{r}_i)$ ,  $i = 1,2,3,\dots,N$ . Per semplicità consideriamo stati  $s$  cioè con  $l = 0$ ; per  $R \rightarrow \infty$  tutti questi  $N$  orbitali molecolari hanno la stessa energia  $\varepsilon_{n,l=0}$ , cioè il livello  $\varepsilon_{n,l=0}$  è  $2N$  volte degenero (tenuto conto anche della degenerazione di spin). Al diminuire di  $R$  le energie di questi stati diventano diverse; infatti alcune combinazioni lineari, addensando la carica elettronica nelle regioni interioniche, risulteranno leganti ed altre, comportando un addensamento di carica in altre regioni, saranno antileganti. Pertanto ad  $R$  finito abbiamo  $N$  livelli due volte degeneri.

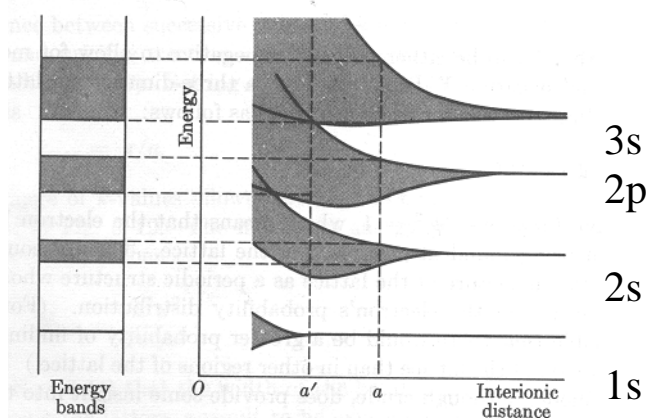


**Fig. 37**

Schematizzazione della separazione dei livelli energetici di  $N$  combinazioni lineari indipendenti di un dato orbitale atomico centrato su ognuno degli  $N$  atomi, in funzione della distanza interionica.

In un solido  $N \cong 10^{23}$  quindi questi  $N$  livelli discreti, separati da un'energia molto piccola, danno origine ad una distribuzione quasi - continua di livelli che viene indicata con il nome di banda elettronica o banda di energia elettronica e che può essere occupata quindi al più da  $2N$  elettroni. Tipiche larghezze di banda sono dell'ordine di 1-100 eV, quindi la separazione fra gli  $N$  livelli energetici è veramente molto piccola  $\delta\varepsilon \approx 10^{-20} \text{ eV}$ . Naturalmente ogni orbitale atomico dà origine ad una banda.

In figura 38 è schematizzata la situazione per un sistema di  $N$  atomi (per esempio di Na, numero atomico  $Z=11$  e configurazione elettronica  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ ). Le bande sono chiamate s,p,d a secondo degli stati atomici da cui provengono.



**Fig. 38**

Bande di energia.

Notiamo che:

1. Maggiore è l'energia dell'orbitale atomico da cui ha origine la banda, maggiore è in generale la larghezza della banda a parità di distanza internucleare. Infatti gli stati atomici di energia più elevata sono più

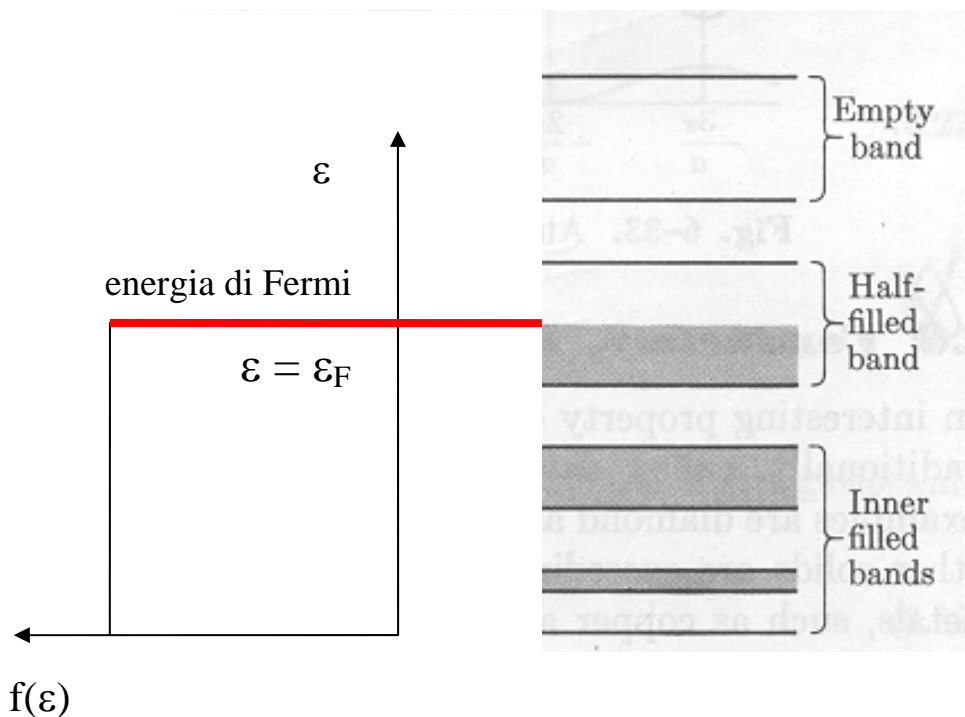
delocalizzati, quindi, a parità di  $R$ , presentano un overlap maggiore e quindi una maggiore separazione in energia (vedi  $H_2^+$  o  $H_2$ ). Per gli stati profondi, fortemente localizzati, l'energia rimane praticamente invariata al valore nell'atomo isolato, cioè a questi stati corrispondono delle bande piatte.

2. Se la distanza internucleare di equilibrio è sufficientemente piccola alcune bande si sovrappongono.

Siccome, nell'approssimazione di campo medio, gli elettroni sono indipendenti, e siccome il numero degli elettroni nel solido è molto grande, per descrivere l'occupazione degli stati possiamo utilizzare la **distribuzione statistica di Fermi - Dirac**, valida per un gas ideale di fermioni all'equilibrio alla temperatura  $T$ :

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (62)$$

$f(\varepsilon)$  è la probabilità di occupazione di uno stato con energia  $\varepsilon$ ,  $\mu$  è il potenziale chimico, che nel caso di un sistema fermionico prende il nome di livello di Fermi. Come è noto  $\mu = \mu(\bar{n}, T)$  dove  $\bar{n} = N_{el}/V$  è la densità elettronica media. Il valore del livello di Fermi per  $T=0$  individua la cosiddetta energia di Fermi:  $\mu(T=0) \equiv \varepsilon_F$ . La (62) fornisce un **andamento a gradino** per la funzione di distribuzione di Fermi a  $T=0$ . Di conseguenza per  $T=0$  tutti gli stati con energia  $\varepsilon < \varepsilon_F$  sono occupati mentre tutti gli stati con energia  $\varepsilon > \varepsilon_F$  sono vuoti.



**Fig. 39**  
Bande di energia in un conduttore.

Per  $T \neq 0$  gli stati con energia in un intervallo  $\Delta\varepsilon \approx k_B T$  nell'intorno del livello di Fermi subiscono una modifica della probabilità di occupazione, per cui esisteranno stati vuoti con  $\varepsilon < \varepsilon_F$  e stati occupati  $\varepsilon > \varepsilon_F$ .

Riconsideriamo l'esempio del sodio; siccome il numero atomico è 11, avremo  $11N$  elettroni distribuiti nel seguente modo: ( $2N$  in  $1s$ ) + ( $2N$  in  $2s$ ) + ( $6N$  in  $2p$ ) + ( $N$  in  $3s$ ). la banda  $3s$  è piena solo per metà e il livello di Fermi si trova a metà della banda.

In generale, se il livello di Fermi (il cui valore è determinato dalla densità elettronica media, come notato prima) si trova all'interno di una banda, allora questa viene detta **banda di conduzione**: in questo caso la banda è solo parzialmente occupata dagli elettroni. Se invece il livello di Fermi si trova nella regione proibita di energia allora l'ultima banda occupata si chiama **banda di valenza** e la prima banda vuota si chiama banda di conduzione. In entrambi i casi le successive bande vuote si chiamano anch'esse di conduzione.

Quando si verifica il primo caso ( $\varepsilon_F$  all'interno della banda di conduzione) il materiale si dice **conduttore**, quando invece siamo nel secondo caso il materiale si dice **isolante** oppure **semiconduttore** a seconda del valore del salto di energia proibita fra la banda di valenza e la prima banda di conduzione; questo salto è comunemente indicato come *energy gap*. Più precisamente si definisce **minimum energy gap**,  $E_g$ , la differenza di energia fra il più basso livello non occupato ed il più alto livello occupato (in assenza di campi esterni e a  $T = 0$ ).

Il perché di questi nomi si capisce subito in base alle seguenti considerazioni. È chiaro che la possibilità per gli elettroni all'interno di un materiale di condurre calore o elettricità è legata al fatto che essi siano o meno in grado di assorbire energia dall'esterno (da una sorgente di calore, da un campo elettrico, ecc.). Assorbire energia, in linguaggio quantistico significa compiere una transizione da uno stato di energia minore ad un altro di energia maggiore. Tuttavia, siccome gli elettroni sono fermioni, non possono compiere una transizione verso stati già occupati. Quindi gli elettroni sono in grado di assorbire energia solo se quest'ultima è sufficiente a portarli in stati vuoti.

Questo è quanto accade nei conduttori, dove anche a  $T \cong 0$  esistono stati vuoti molto vicini in energia; l'applicazione di un campo elettrico provoca l'acquisizione da parte degli elettroni di energia e quindi di una velocità media che genera una corrente. A temperature più elevate alcuni stati si svuotano, altri si riempiono, ma comunque in un conduttore esistono sempre stati vuoti disponibili. Dunque per la conducibilità elettrica  $\sigma$  non cambierebbe niente se non esistessero processi di scattering fra elettroni e fononi, i quali sono invece presenti e in numero crescente all'aumentare della temperatura. Questo riduce la velocità media degli elettroni e quindi riduce la conducibilità elettrica. Infatti la resistività elettrica,  $\rho = \sigma^{-1}$ , di un conduttore aumenta con la temperatura secondo la legge (valida per temperature non troppo basse):

$$\rho = \rho_0 [1 + a(T - T_0)]$$

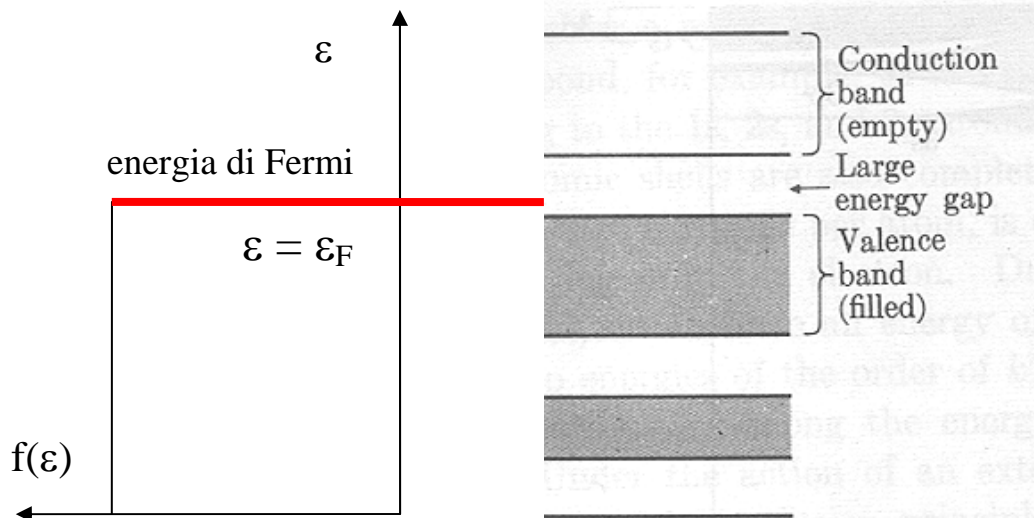
dove  $a$  è il coefficiente di temperatura e  $T_0$  la temperatura di riferimento.

Insulators	eV	Semiconductors	eV
Diamond	5.33	Silicon	1.14
Zinc oxide	3.2	Germanium	0.67
Silver chloride	3.2	Tellurium	0.33
Cadmium sulfide	2.42	Indium antimonide	0.23

**Tabella 2**

Valori di energy gap in eV per alcuni materiali.

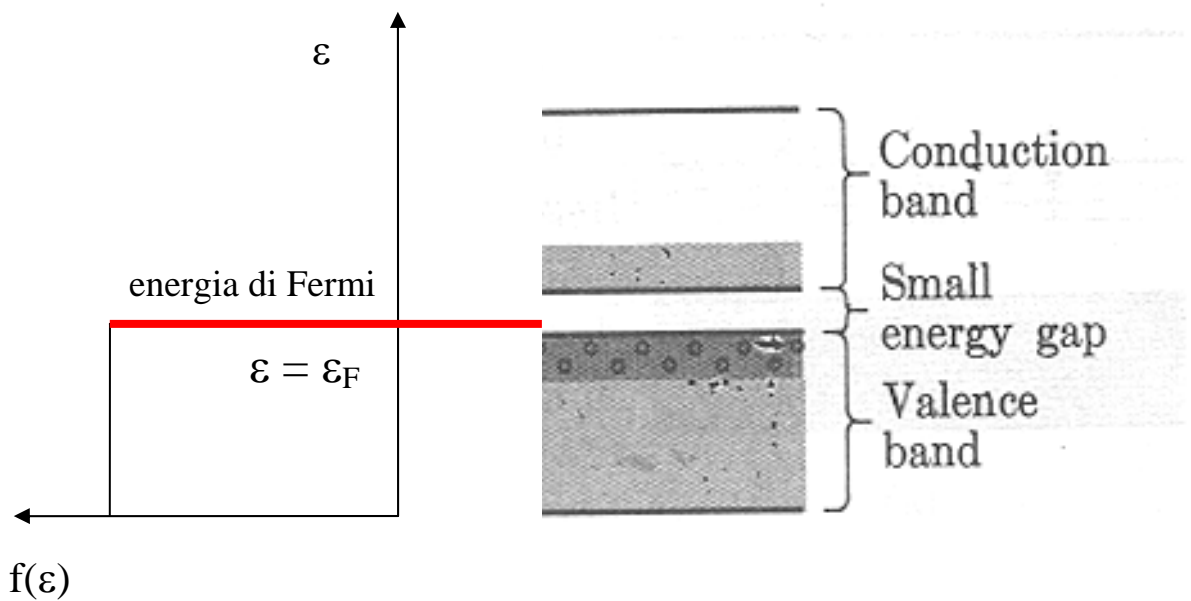
Negli isolanti e nei semiconduttori invece si ha una situazione del seguente tipo: a  $T = 0$  non ci sono stati vuoti sufficientemente prossimi in energia da essere eccitati per esempio con l'applicazione di un campo elettrico (a meno di non applicare campi eccezionalmente forti).



**Fig. 40**

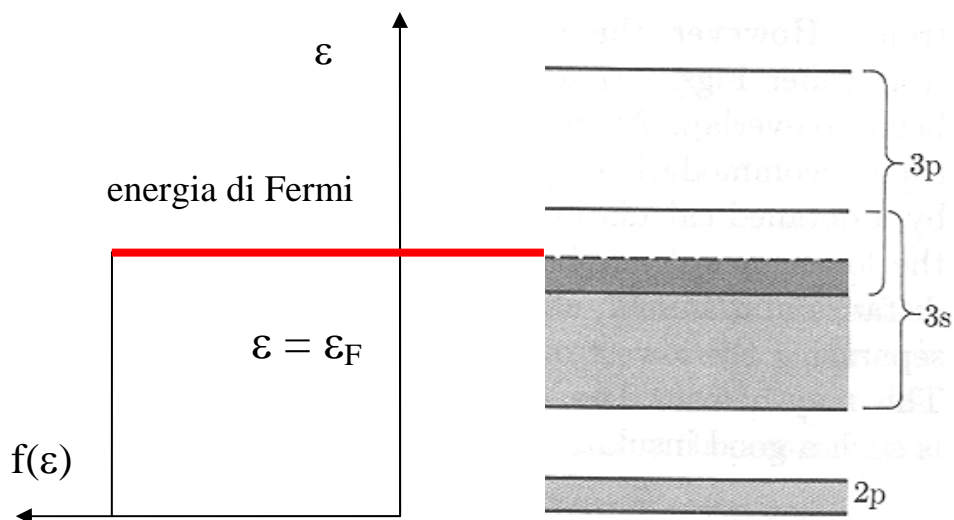
Bande di energia in un isolante.

La differenza fra isolanti e semiconduttori sta nella larghezza della “energy gap”: negli isolanti essa è talmente grande che la modifica della probabilità di occupazione dovuta alla temperatura è ininfluenza, quindi questi materiali non conducono neanche a temperature grandi. Nei semiconduttori invece il gap è piccolo, circa 2eV o minore, pertanto essi a  $T = 0$  si comportano come gli isolanti. Ma all'aumentare della temperatura, un numero via via crescente di stati della banda di conduzione si riempiono mentre quelli della banda di valenza si svuotano ed entrambi fanno aumentare la conducibilità elettrica e termica. Infatti in entrambe le bande esistono stati vuoti che possono essere occupati da elettroni eccitati dal campo elettrico.



**Fig. 41**  
Bande di energia in un semiconduttore

Una situazione un pò particolare è quella che si verifica nei cosiddetti **semimetalli** (attenzione, non confondere con semiconduttori). Per illustrarla consideriamo il caso del Magnesio di numero atomico 12 e configurazione elettronica  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$  allo stato atomico. Nel solido composto da  $N$  atomi abbiamo  $12N$  elettroni: ( $2N$  in  $1s$ ) + ( $2N$  in  $2s$ ) + ( $6N$  in  $6p$ ) + ( $2N$  in  $3s$ ). Quindi anche la banda  $3s$  dovrebbe essere completamente piena ed il materiale dovrebbe essere un isolante o un semiconduttore. Invece accade che le bande  $3s$  e  $3p$  (che corrispondono a livelli atomici molto prossimi in energia) si sovrappongono cosicchè, anche a  $T = 0$ , esistono stati consentiti, vuoti e con energia molto prossima, per cui questi materiali si comportano come i conduttori.



**Fig. 42**  
Bande di energia in un semimetallo.

#### **4.15 STATI ELETTRONICI IN UN POTENZIALE PERIODICO, STRUTTURA A BANDE, MOMENTO CRISTALLINO**

***Solid State Physics***, N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, Cap. **8**, paragrafi:

The periodic potential

Bloch's Theorem

The Born-von Karman boundary conditions

General remarks about Bloch's theorem

**Significato del momento cristallino, calcolo della struttura a bande ed esempi di strutture a bande:** vedi dispense non dattiloscritte (contattare il docente)