

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”**



**Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Area Didattica di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali**

Dipartimento di Fisica “Ettore Pancini”

Laurea Triennale in Fisica

**Struttura elettronica del grafene e del nitruro di
boro esagonale**

Relatori:

Prof. Carmine Antonio Perroni
Prof. Domenico Ninno

Candidato:

Sara Varetti
Matr. N85001004

Anno Accademico 2018/2019

*"Nel bel mezzo dell'inverno,
ho scoperto che vi era in me
un'invincibile estate"
Albert Camus*

Indice

Lista delle abbreviazioni	iii
Introduzione	v
1 Descrizione geometrica dei cristalli	1
1.1 Reticoli diretti	1
1.1.1 Reticoli di Bravais	1
1.1.2 Cella primitiva di Wigner-Seitz	3
1.1.3 Struttura cristallina	4
1.2 Reticoli reciproci	4
1.2.1 Proprietà generali	4
1.2.2 Zona di Brillouin	6
1.3 Simmetria traslazionale	7
1.3.1 Teorema di Bloch	7
1.3.2 Condizioni al contorno cicliche	9
2 Teoria a bande con metodo <i>tight-binding</i>	11
2.1 Assunzioni della teoria a bande	11
2.2 Metodo <i>tight-binding</i>	12
2.2.1 Sviluppo in orbitali localizzati	12
2.2.2 Autofunzioni in approssimazione tight binding: somme di Bloch	13
2.2.3 Relazione di dispersione e matrice tridiagonale	14
2.2.4 Metodo tight-binding per reticoli semplici	15
2.2.5 Tight-binding per reticoli composti	17
2.2.6 Limiti del modello tight-binding	19
3 Grafene e nitruro di boro esagonale	21
3.1 Struttura elettronica	21
3.1.1 Struttura cristallina	21
3.1.2 Matrice tight-binding	22

3.1.3	Autovalori e autovettori	25
3.1.4	Reticolo reciproco	26
3.1.5	Natura semimetallica del grafene	27
3.1.6	Cono di Dirac	28
3.1.7	Densità di stati	29
3.2	Proprietà ottiche del grafene	30
3.2.1	Coefficiente di assorbimento e probabilità di transizione .	31
3.2.2	Probabilità di transizione e coefficiente di assorbimento del grafene	32
3.2.3	Trasmittanza	34
3.3	Struttura elettronica del nitruro di boro esagonale	34
3.3.1	Struttura cristallina	34
3.3.2	Struttura a bande	35
3.3.3	Autovettori	36
3.3.4	Sviluppo della banda intorno al punto K e densità di stati .	37
3.4	Proprietà ottiche del nitruro di boro esagonale	40
	Conclusioni	45
A	Dinamica degli elettroni nella teoria a bande	49
A.1	Velocità e momento cristallino	49
A.2	Massa efficace dell'elettrone in un cristallo	50
	Bibliografia	53

Lista delle abbreviazioni

2D bidimensionale
BZ zona di Brillouin
TB tight-binding
h-BN hexagonal boron nitride

Introduzione

I materiali bidimensionali, per la loro flessibilità, stabilità e il vantaggioso rapporto tra superficie e massa, sono impiegati in numerose applicazioni. Tra i vari materiali 2D quello che ha ricevuto maggiore attenzione da parte degli scienziati è il *grafene*, materiale bidimensionale monoatomico per eccellenza, che ha lanciato la rivoluzione del 2D nel 2004. Sulla scia delle straordinarie proprietà che il grafene andava rivelando, i fisici hanno cominciato a cercare altri materiali con proprietà altrettanto notevoli. Ci si aspettava infatti che solidi 2D come il grafene presentassero proprietà ottiche ed elettroniche significativamente diverse da quelle di *bulk*, in virtù del confinamento elettronico e della ridotta interazione tra gli strati. Si iniziarono quindi a cercare altri solidi 2D stabili intrinsecamente planari (di spessore atomico), possibilmente con un *gap* nella struttura a bande (assente nel grafene), per consentirne l'impiego come semiconduttori, da sostituire al silicio nei dispositivi elettronici. L'esempio di materiale bidimensionale con un *gap* di banda che trattiamo in questa tesi è il nitruro di boro esagonale. Il *BN* di *bulk* esiste, infatti, in due forme: una forma cubica densa (analogo al diamante), *c-BN*, e una a strati esagonale (come la grafite), *h-BN*. Grafite e *h-BN* (detto anche *grafite bianca*) hanno struttura cristallina simile, perchè entrambi hanno un reticolo 2D a nido d'ape perfettamente planare, con legami covalenti forti nel piano e legami molto più deboli tra i piani (leggermente ionici nel caso di *h-BN*). I due materiali differiscono però nella struttura elettronica, perchè *h-BN* è un isolante (cioè un semiconduttore ad ampio band-gap) con un band-gap E_g di 6 eV, mentre la grafite è un semimetallo.

I solidi di *bulk* intrinsecamente lamellari e privi di legami forti tra gli strati possono essere manipolati con diversi meccanismi, come la *intercalazione*, la *deintercalazione*, l'*esfoliazione* chimica, etc... Il monostrato di grafene e di *h-BN* si ottengono con il medesimo processo di *esfoliazione* meccanica (il cosiddetto *peeling*). Tuttavia, nel caso di *h-BN*, il monostrato è meno stabile e tende a riaggregarsi.

Una delle applicazioni del grafene è nei transistor a effetto di campo (GFET). La mobilità dei portatori di carica è più elevata nei GFET che nei transistor basati su nanotubi di carbonio. Altro vantaggio è che non è necessario disporre lunghi fili di

nanotubi parallelamente per ottenere correnti elevate. Il grafene è anche utilizzato come invertitore nei circuiti logici. Si sono realizzati invertitori complementari basati sul grafene, con gli stessi livelli di voltaggio in input e output, che permettono di ottenere un effetto *a cascata* e possono essere utili in applicazioni dove è richiesta un'operazione ad elevata velocità. Ancora, data la facilità con cui i piani di grafite si sfaldano in direzione parallela ai piani stessi, è usata come lubrificante. Anche *h-BN*, data la sua somiglianza strutturale con la grafite, può essere usato per lo stesso scopo, con un'importante differenza: il potere lubrificante della grafite è da attribuirsi anche alla presenza di gas (ossigeno, vapore acqueo, etc.), mentre *h-BN* è particolarmente efficace come lubrificante sotto vuoto o in assenza di aria (ad esempio nello spazio). Inoltre, *h-BN* è frequentemente usato come substrato dielettrico, come controlettrodo nelle celle fotoelettriche dette *dye-sensitized solar cell*, e viene impiegato insieme ai solfuri di metalli di transizione per creare contatti ohmici a bassa resistenza. Infine, considerando le caratteristiche di *h-BN* comuni al grafene (alta trasparenza, alta conducibilità termica ed elevata resistenza meccanica) e quelle dissimili (conducibilità elettrica trascurabile, instabilità nella forma di monostrato isolato), si è utilizzato questo materiale come materiale complementare ideale per ottenere eterostrutture verticali di grafene supportato da *h-BN*, che esibiscono delle proprietà elettriche uniche. Questo fa prospettare un loro impiego nella costruzione di dispositivi nanoelettronici.

Infine, altri materiali bidimensionali sono i cosiddetti 2D-eni del gruppo 14, ovvero Silicene, Germanene, Stanene, che dal punto di vista elettronico si comportano come il grafene, cioè il monostrato mantiene un comportamento di semimetallo con band-gap nullo. La possibilità di avere monostrati con un band-gap intrinseco ha spinto a cercare 2D-eni nel gruppo 15, come Arsenene e Antimonene, che sono semiconduttori con band-gap indiretto di 2,5 e 2,3 eV, rispettivamente.

Nel presente lavoro si è scelto di calcolare la struttura elettronica del grafene e del nitruro di boro esagonale utilizzando il cosiddetto metodo *tight-binding*.

Nel primo capitolo descriviamo geometricamente i cristalli e le loro proprietà di simmetria traslazionale, dato che, nel limite in cui sono ideali, sono caratterizzati dalla ripetizione periodica della stessa unità fisica. Nel secondo capitolo, invece, entriamo nel vivo del metodo del *legame stretto* (o *tight-binding*), sia per reticoli cristallini semplici che composti. Nel terzo ed ultimo capitolo, calcoliamo la struttura elettronica del grafene, riprendendo risultati noti in letteratura, usando la strategia di calcolo per due atomi uguali per cella. Ci soffermiamo inoltre sulle proprietà ottiche di questo materiale, soprattutto l'assorbimento e la trasmittanza. Sulla scorta di quanto fatto per il grafene, in questa tesi calcoliamo esplicitamente la struttura a bande di *h-BN*, sfruttando però il TB con base di due atomi diversi per cella. L'hamiltoniana TB così ottenuta è poi utilizzata per calcolare le proprietà ottiche di *h-BN*. In particolare calcoliamo il coefficiente di assorbimento, che

mostra il tipico il *band-gap* ottico dei semiconduttori.

Capitolo 1

Descrizione geometrica dei cristalli

I solidi cristallini hanno una struttura periodica nello spazio, nel limite in cui possono essere considerati ideali, ovvero privi di imperfezioni nella struttura, dovute, per esempio, ad impurezze. In questo capitolo vogliamo dunque, anzitutto, sviluppare una descrizione geometrica dei cristalli, attraverso i concetti di reticolo diretto e reticolo reciproco. La periodicità del cristallo comporta una simmetria traslazionale delle funzioni d'onda atomiche. Per descrivere la classificazione degli stati quantistici con simmetria traslazionale ci serviremo dei concetti di zona di Brillouin e teorema di Bloch, che ci permetteranno di dimostrare che le autofunzioni dell'hamiltoniana del cristallo con potenziale periodico sono caratterizzate da vettori d'onda \mathbf{k} definiti nella prima zona di Brillouin. Variando con continuità \mathbf{k} nella prima Brillouin zone e seguendo l'andamento degli autovalori $E_n(\mathbf{k})$, corrispondenti a differenti soluzioni dell'equazione di Schrodinger a fissato \mathbf{k} , $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, è possibile osservare la struttura a bande dell'energia degli elettroni in un cristallo.

1.1 Reticoli diretti

1.1.1 Reticoli di Bravais

Dato che un cristallo è caratterizzato da una sequenza regolare di atomi che si ripetono nello spazio, l'elemento geometrico che può descriverlo è un reticolo di Bravais, ovvero una disposizione periodica di punti nello spazio. Un vettore che unisce due punti del reticolo di Bravais può essere scritto come combinazione lineare di tre vettori $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, detti vettori *primitivi*, con coefficienti n_1, n_2, n_3 interi:

$$\mathbf{b}_n = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (1.1)$$

I vettori primitivi sono i generatori del reticolo di Bravais. I cristalli ideali si ottengono appunto associando un atomo ad ogni punto del reticolo di Bravais. A partire dai vettori primitivi può essere definita la *cella primitiva* del reticolo: un volume di spazio che, traslato lungo tutti i vettori in un reticolo di Bravais, riempie tutto lo spazio, senza sovrapporsi a se stesso e senza lasciare spazi vuoti. Una cella primitiva deve contenere un solo punto del reticolo. I vettori primitivi del reticolo non sono univocamente definiti e dunque la scelta della cella primitiva non è unica. La scelta più ovvia per costruire la cella primitiva associata a un *set* di vettori primitivi $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, è l'insieme dei punti \mathbf{r} della forma:

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3, \quad 0 \leq x_i \leq 1. \quad (1.2)$$

Questa scelta non mette però in evidenza la simmetria dei reticoli di Bravais. Ad esempio, nel caso del reticolo cubico a facce centrate, i vettori primitivi sono:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{a}{2}(0, 1, 1), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, 0). \quad (1.3)$$

La cella unitaria ottenuta con la scelta dei vettori primitivi (1.3) è un parallelepipedo obliquo, che non ha la simmetria cubica completa del reticolo cubico a facce centrate. Per lavorare con celle che abbiano la simmetria completa del reticolo a cui appartengono si può utilizzare sia la cella primitiva di Wigner-Seitz, che la *cella convenzionale unitaria*. Quest'ultima è una regione che riempie lo spazio senza sovrapposizioni, quando è traslata lungo un sottoinsieme di vettori del reticolo di Bravais. La cella unitaria è solitamente scelta in modo da essere più grande della cella primitiva e da avere la simmetria richiesta. Ad esempio, il reticolo cubico a facce centrate può essere descritto in termini di una cella cubica convenzionale di lato a (Fig. 1.1), che ha volume quattro volte quello della cella primitiva, corrispondente alla scelta dei vettori (1.3).

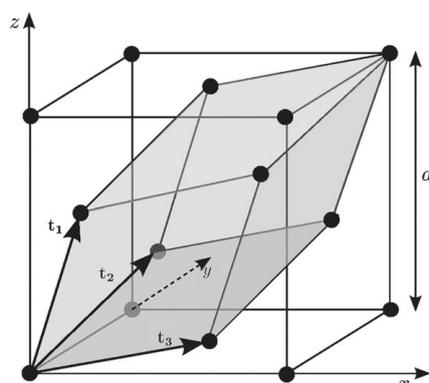


Figura 1.1: Cella primitiva e cella convenzionale unitaria per il reticolo cubico a facce centrate. La cella convenzionale è il cubo grande. La cella primitiva è riportata in grigio [1].

1.1.2 Cella primitiva di Wigner-Seitz

Un modo convenzionalmente usato per costruire una cella primitiva con la simmetria desiderata, è quello suggerito da Wigner e Seitz. Esso consiste nel fissare un punto del reticolo, ovvero un atomo del cristallo, e porlo come origine. Si disegnano i vettori che congiungono questo punto ai punti del reticolo vicini. Per ognuno di questi vettori si costruisce un piano normale passante per il punto medio. Il volume racchiuso da tutti i piani normali è detto cella di Wigner-Seitz (Fig. 1.2), ed è il volume più vicino al punto del reticolo che abbiamo scelto come origine che ad ogni altro. In virtù della simmetria traslazionale del reticolo di Bravais, trasladando la cella di Wigner-Seitz relativa ad un punto lungo un vettore che lo congiunge ad un altro, essa sarà ancora una cella primitiva di Wigner-Seitz, ma relativa al nuovo punto.

Di conseguenza, questa cella, quando traslatata lungo tutti i vettori del reticolo, riempie lo spazio senza sovrapposizioni, cioè è una cella primitiva. Dato, inoltre, che la definizione di cella di Wigner-Seitz non si riferisce a una particolare scelta di vettori primitivi, essa avrà la simmetria del reticolo di Bravais.

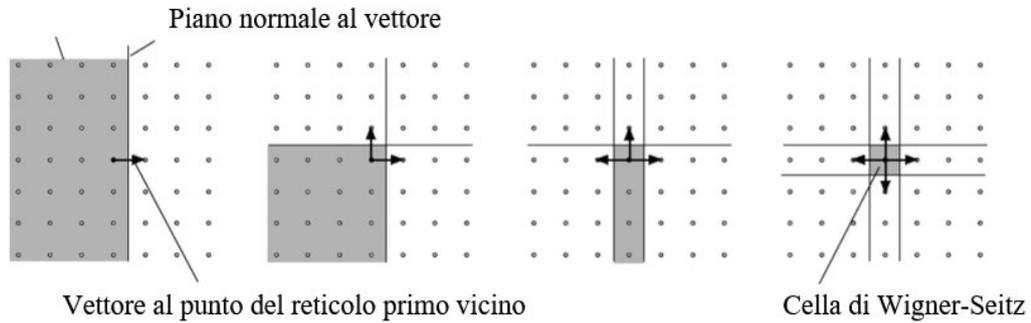


Figura 1.2: Illustrazione del modo in cui è costruita la cella di Wigner-Seitz in due dimensioni [3].

1.1.3 Struttura cristallina

Una struttura cristallina consiste di copie identiche della stessa unità fisica, detta base, posizionate in corrispondenza di ogni punto di un reticolo di Bravais. Si dice dunque che il cristallo possiede una simmetria traslazionale. Un cristallo fisico può essere descritto specificando i vettori primitivi, che sono i generatori del reticolo di Bravais, e una base di vettori $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \dots, \mathbf{d}_\mu$, che specificano le posizioni dei nuclei di tutti gli atomi in una particolare cella primitiva. Nel caso di un cristallo semplice, possiamo sempre porre uguale a zero l'unico vettore della base, con un'opportuna scelta dell'origine del cristallo ed, in questo caso, il vettore rispetto al quale vale la simmetria traslazionale è una combinazione lineare dei vettori primitivi (1.1). Per cristalli composti, con più di un vettore nella base, le posizioni di equilibrio degli atomi sono:

$$\mathbf{b}_n^{(1)} = \mathbf{d}_1 + n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3. \quad (1.4)$$

...

$$\mathbf{b}_n^{(\mu)} = \mathbf{d}_\mu + n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3. \quad (1.5)$$

1.2 Reticoli reciproci

1.2.1 Proprietà generali

È utile introdurre il concetto di reticolo reciproco per descrivere le proprietà traslazionali del cristallo. Il vantaggio consiste nel fatto che il vettore di propagazione \mathbf{k} di un'onda piana ha le dimensioni del reciproco di una lunghezza ed è quindi utile dare una sua rappresentazione nello spazio reciproco (duale). Il reticolo reciproco

è una disposizione regolare di punti nello spazio duale, individuati da vettori del tipo:

$$\mathbf{g}_m = m_1 \mathbf{g}_1 + m_2 \mathbf{g}_2 + m_3 \mathbf{g}_3, \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}. \quad (1.6)$$

I vettori primitivi dello spazio reciproco $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ sono in relazione ai vettori primitivi del reticolo diretto nel seguente modo:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{g}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (1.7)$$

$$\mathbf{g}_1 = (2\pi/\Omega) \mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3, \quad \mathbf{g}_2 = (2\pi/\Omega) \mathbf{t}_3 \times \mathbf{t}_1, \quad \mathbf{g}_3 = (2\pi/\Omega) \mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2. \quad (1.8)$$

Un qualsiasi vettore \mathbf{k} è detto vettore del reticolo reciproco se soddisfa la relazione:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}_n = n2\pi, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (1.9)$$

Conseguentemente, se un'onda piana ha un vettore d'onda \mathbf{k} che appartiene al reticolo reciproco, allora essa ha la periodicità del reticolo. Ad esempio, se il cristallo (unidimensionale) ha periodicità a , l'onda con vettore d'onda $k = (2\pi/a, 0, 0)$ assume lo stesso valore in ogni punto del reticolo, per la periodicità di 2π delle funzioni trigonometriche:

$$\cos \frac{2\pi x}{a} = \cos \frac{2\pi (x + ma)}{a}, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (1.10)$$

$$\cos \frac{2\pi x}{a} = \cos \left(\frac{2\pi x}{a} + 2\pi m \right), \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (1.11)$$

In generale, un'onda piana $e^{i\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{r}}$ è invariante sotto la trasformazione $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{b}_n$. Una funzione con la periodicità del reticolo diretto può essere sviluppata come somma di onde piane sui vettori del reticolo reciproco:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}_m} f_m e^{i\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.12)$$

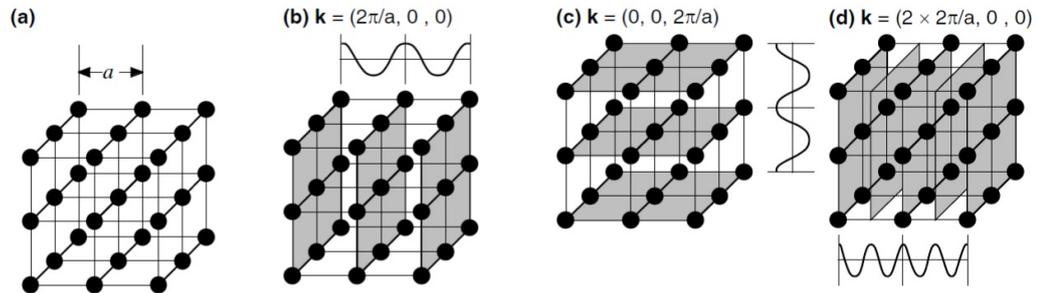


Figura 1.3: (a) Reticolo cubico semplice. (b) Onde appartenenti al reticolo reciproco, cioè aventi lo stesso valore in ogni punto del cristallo

1.2.2 Zona di Brillouin

Il corrispettivo, nel reticolo reciproco, della cella di Wigner-Seitz è la zona di Brillouin. La prima zona di Brillouin si costruisce, ad esempio, bisecando con piani ortonormali i vettori che connettono punti del reticolo reciproco primi vicini: il volume racchiuso da questi piani è la prima zona di Brillouin. C'è una connessione tra la geometria del reticolo diretto e la forma della zona di Brillouin.

Zona di Brillouin per reticolo esagonale bidimensionale

Una possibile scelta di vettori primitivi del reticolo esagonale bidimensionale nello spazio diretto è:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}). \quad (1.13)$$

Dunque il reticolo reciproco è ancora un esagono individuato dai vettori primitivi:

$$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}}), \quad \mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(-1, \frac{1}{\sqrt{3}}). \quad (1.14)$$

Zona di Brillouin per reticolo cubico semplice

Il reticolo cubico semplice nello spazio diretto ha vettori primitivi:

$$\mathbf{b}_1 = a(1, 0, 0), \quad \mathbf{b}_2 = a(0, 1, 0), \quad \mathbf{b}_3 = a(0, 0, 1). \quad (1.15)$$

Dunque il reticolo reciproco è un cubo semplice, di lato $2\pi/a$, individuato dai vettori primitivi:

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi/a(1, 0, 0), \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi/a(0, 1, 0), \quad \mathbf{g}_3 = 2\pi/a(0, 0, 1). \quad (1.16)$$

La prima Brillouin zone ha la forma di un cubo di lato $2\pi/a$.

1.3 Simmetria traslazionale

1.3.1 Teorema di Bloch

La simmetria traslazionale del cristallo comporta una periodicità nella propagazione quantomeccanica degli elettroni nei cristalli. La forma delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger in un potenziale periodico è fornita dal teorema di Bloch, di cui nel seguito daremo una dimostrazione per il caso tridimensionale. L'equazione di Schrödinger per un elettrone in un potenziale periodico è:

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad \text{con } V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{t}_n). \quad (1.17)$$

Abbiamo visto che una funzione con la periodicità del cristallo può essere sviluppata in onde piane con vettori d'onda appartenenti al reticolo reciproco e dunque il potenziale cristallino può essere espresso come:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}_m} V(g_m) e^{i\mathbf{g}_m \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.18)$$

Al fine di trovare autofunzioni e autovalori soluzioni dell'equazione di Schrödinger in un potenziale periodico, partiamo dal considerare il caso di potenziale $V(\mathbf{r})$ nullo (reticolo vuoto). In questo caso il problema si riconduce al caso di elettroni liberi, le cui funzioni d'onda sono onde piane normalizzate:

$$W_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.19)$$

con V volume del cristallo. I corrispondenti autovalori sono dati da:

$$E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m. \quad (1.20)$$

L'azione dell'operatore $H = [\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})]$ sull'onda piana $W_k(\mathbf{r})$, restituisce una

funzione d'onda $H |W_k(\mathbf{r})\rangle$, che appartiene al sottospazio a \mathbf{k} bloccato M_k delle funzioni di vettori d'onda $\mathbf{r} + \mathbf{g}_m$:

$$M_k = \{W_k(\mathbf{r}), W_{k+g_1}(\mathbf{r}), W_{k-g_1}(\mathbf{r}), W_{k+g_2}(\mathbf{r}), W_{k-g_2}(\mathbf{r})\dots\} \quad (1.21)$$

Possiamo indicizzare le autofunzioni dell'hamiltoniana del cristallo con i vettori d'onda \mathbf{k} definiti nella cosiddetta prima zona di Brillouin, diagonalizzando l'operatore hamiltoniano con potenziale periodico nel sottospazio M_k . Infatti la prima Brillouin zone comprende tutti i valori di \mathbf{k} ai quali corrispondono sottospazi M_k indipendenti. Notiamo a tal proposito che due sottospazi M_k e $M_{k'}$ non coincidono se e solo se $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}' + \mathbf{g}_m$. Infatti, gli elementi di matrice di un potenziale periodico $V(\mathbf{r})$ tra onde piane di vettori d'onda \mathbf{k} e \mathbf{k}' sono non nulli se e solo se i due vettori d'onda differiscono per un vettore del reticolo reciproco:

$$\langle \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} | V(\mathbf{r}) | \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \sum_{\mathbf{g}_m} V(\mathbf{g}_m) \int \frac{1}{V} e^{i(-\mathbf{k}'+\mathbf{k}+\mathbf{g}_m)\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1.22)$$

L'elemento di matrice (1.22) è nullo se $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k} + \mathbf{g}_m$, è diverso da zero se $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}_m$. Il potenziale periodico non può dunque accoppiare onde piane di vettore d'onda $\mathbf{k} + \mathbf{g}_m$ e $\mathbf{k}' + \mathbf{g}_m$, se \mathbf{k} e \mathbf{k}' sono scelti nella prima Brillouin zone, dove $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k} + \mathbf{g}_m$ per ogni \mathbf{g}_m .

La funzione d'onda del cristallo, soluzione dell'equazione di Schrödinger, può essere sviluppata come combinazione lineare di onde piane di vettori d'onda $\mathbf{k} + \mathbf{g}_n$:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}_n} a_n(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g}_n)\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.23)$$

Introducendo la funzione $u_k(\mathbf{r})$, che ha la stessa periodicità del potenziale:

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}_n} a_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{g}_n\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.24)$$

la funzione d'onda dell'elettrone in un potenziale periodico tridimensionale si può scrivere come un'onda piana, modulata, su scala atomica, da una funzione che ha la periodicità del cristallo:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}). \quad (1.25)$$

Questa funzione d'onda è detta funzione d'onda di Bloch e, estendendosi su tutto il cristallo, ha una natura delocalizzata.

Il teorema di Bloch si può anche esprimere dicendo che i valori della funzione

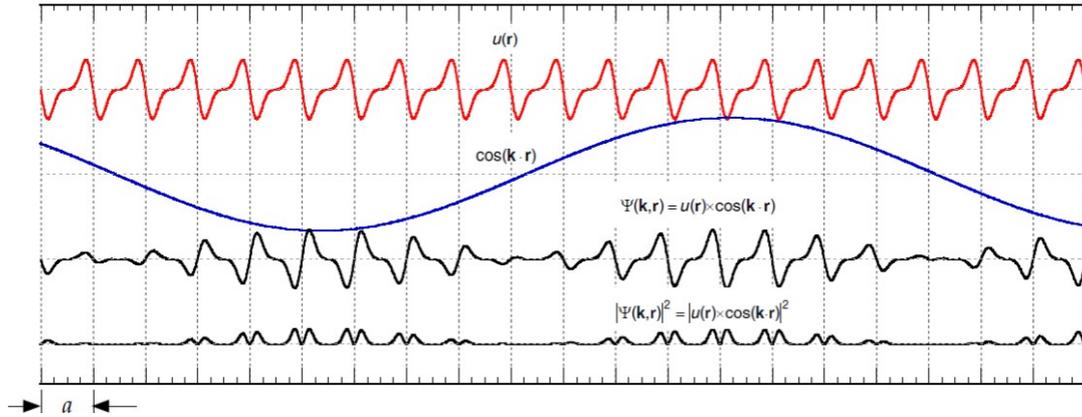


Figura 1.4: Rappresentazione degli stati in un potenziale periodico. La funzione $u(\mathbf{r})$ ha la stessa periodicit  del reticolo. Assumendo che le funzioni d'onda atomiche siano reali, in figura   mostrata solo la componente reale del fattore di modulazione e la risultante componente reale della funzione d'onda di Bloch [3].

d'onda in due punti qualsiasi del cristallo, connessi dal vettore di traslazione \mathbf{g}_n , differiscono per un fattore di fase:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{g}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{g}_n)} u(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{g}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}_n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}_n} \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (1.26)$$

dove abbiamo sfruttato la periodicit  di $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. In conclusione, per un dato vettore \mathbf{k} , esiste un insieme infinito numerabile di soluzioni, che possono essere indicizzate con l'indice n , seguendo ad esempio valori crescenti di energia.

1.3.2 Condizioni al contorno cicliche

La discussione finora portata avanti verte su cristalli ideali infiniti, ma possiamo sempre estenderla al caso di cristalli reali, se consideriamo un cristallo macroscopico ma finito, di volume V , di lati $N_1\mathbf{b}_1, N_2\mathbf{b}_2, N_3\mathbf{b}_3$, con N_1, N_2, N_3 interi grandi (N   il numero di celle unitarie del cristallo ed   dell'ordine di 10^8 per cristalli del volume di qualche centimetro cubo). La convenienza di questo approccio sta nel fatto che considerare una regione macroscopica, anzich  una infinita, semplifica il conteggio degli stati e la distribuzione degli elettroni in bande energetiche, ma, per non modificare la fisica del problema per effetti di bordo, bisogna utilizzare condizioni al contorno di *Born-von Karman* o cicliche, per le funzioni d'onda.   come se immaginassimo un volume rappresentativo del materiale cristallino, circondato da volumi identici. In questo caso, dunque, non richiediamo che la funzione d'onda si annulli ai bordi, ma che abbia lo stesso valore ai bordi (Fig.

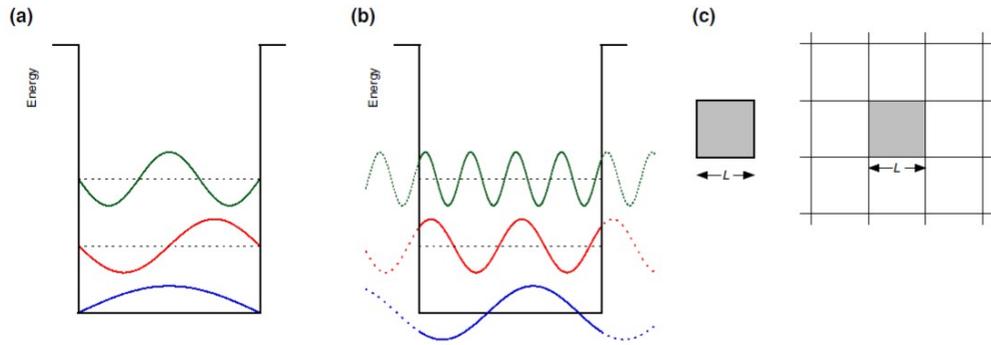


Figura 1.5: (a) e (b) Confronto tra condizioni al contorno del tipo particella nella scatola e cicliche. (c) Schematizzazione del cristallo tramite scatola rappresentativa del materiale, circondata da copie identiche di se stessa [3].

1.5).

Per condizioni al contorno cicliche si deve avere che:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + N_1 \mathbf{t}_1) = \psi(\mathbf{r} + N_2 \mathbf{t}_2) = \psi(\mathbf{r} + N_3 \mathbf{t}_3). \quad (1.27)$$

Dato che $\psi(\mathbf{r})$ è una funzione di Bloch di vettore d'onda \mathbf{k} , abbiamo che:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot N_1 \mathbf{t}_1} = e^{i\mathbf{k} \cdot N_2 \mathbf{t}_2} = e^{i\mathbf{k} \cdot N_3 \mathbf{t}_3}. \quad (1.28)$$

Da questa espressione ricaviamo i valori permessi per \mathbf{k} con condizioni al contorno cicliche:

$$\mathbf{k} = \frac{m_1 \mathbf{g}_1}{N_1} + \frac{m_2 \mathbf{g}_2}{N_2} + \frac{m_3 \mathbf{g}_3}{N_3}. \quad (1.29)$$

I vettori \mathbf{k} nella cella primitiva di lati $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ sono ottenuti scegliendo $-N_i/2 + 1 \leq m_i \leq N_i/2 (i = 1, 2, 3)$. Per questo il numero di vettori permessi nella prima zona di Brillouin coincide col numero di celle primitive del cristallo $N = N_1 N_2 N_3$.

Capitolo 2

Teoria a bande con metodo *tight-binding*

Il metodo *tight-binding* rappresenta una strategia di calcolo sfruttata per determinare la struttura a bande delle energie elettroniche nei solidi. L'assunto cardine del *tight-binding* si fonda sull'approssimazione dell'hamiltoniana cristallina a una hamiltoniana relativa a pochi orbitali di singoli atomi, che occupano determinati punti del reticolo di Bravais. In realtà gli stati cristallini sono in generale più complicati di quelli basati su singoli atomi isolati, perché in atomi isolati un singolo elettrone risente del potenziale medio di tutti gli altri elettroni e della carica nucleare; in un solido l'elettrone risente sia del potenziale dell'atomo di partenza che del contributo degli atomi adiacenti. Questo metodo si può dunque applicare se gli orbitali atomici possono essere considerati ben localizzati e quindi l'interazione tra orbitali posti a distanze molto maggiori della costante reticolare può essere trascurata. Da qui il termine *tight-binding*, o "legame stretto". Ora, in assenza di interazione tra gli atomi, gli orbitali centrati in punti del reticolo diversi hanno la stessa energia, quindi si ha uno stato, corrispondente all'energia atomica, 10^8 volte degenere. Il potenziale periodico introduce una correzione rispetto all'energia atomica, perché rende possibili processi di *hopping* degli elettroni (per effetto tunnel). La sovrapposizione tra orbitali atomici rimuove la degenerazione, dando origine ad uno splitting che deve avere accessibili 10^8 stati e dunque il livello degenere evolve in una banda di energie, che mostra una dipendenza dal fattore di fase tra siti vicini.

2.1 Assunzioni della teoria a bande

Prima di entrare nel vivo del metodo per calcolare la struttura a bande degli elettroni, specifichiamo le assunzioni alla base di questa teoria:

- Approssimazione di reticolo rigido: l'elevata differenza di massa tra nuclei ed elettroni, e quindi l'adiabaticità dei primi rispetto ai secondi, ci permette di considerare i nuclei fissi nelle loro posizioni di equilibrio, specificate dai siti del cristallo.
- Approssimazione di particelle indipendenti: anziché considerare il problema a molti elettroni interagenti, ci mettiamo in approssimazione di campo medio e consideriamo il problema di singolo elettrone in un appropriato potenziale locale.
- Stiamo trascurando effetti relativistici

Nel seguito, prima descriviamo la procedura per cristalli con un atomo per cella primitiva, poi generalizzeremo per cristalli con più di un atomo per cella primitiva.

2.2 Metodo *tight-binding*

2.2.1 Sviluppo in orbitali localizzati

L'origine delle bande energetiche può essere ottenuta modellizzando il cristallo come una disposizione regolare di N atomi uguali e dunque il potenziale cristallino come la sovrapposizione di potenziali atomici, centrati nei vari punti del reticolo \mathbf{t}_n . Utilizzeremo l'approccio semi-empirico, che consiste nell'assumere che gli orbitali atomici siano ben localizzati e quindi la sovrapposizione tra orbitali centrati in punti diversi del reticolo secondi, terzi vicini etc..., sia piccola. Questo può essere ottenuto con una opportuna scelta del passo del reticolo: se il passo del reticolo è $a \leq 10a_0$ (dove a_0 indica il raggio di Bohr), a causa dell'andamento esponenziale decrescente delle funzioni d'onda atomiche, possiamo trascurare la sovrapposizione di quest'ultime e considerarle ortonormali. Quindi, se il cristallo è costituito da N atomi uguali centrati nei punti del reticolo \mathbf{t}_n , posso considerare l'insieme degli N orbitali localizzati $\Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n)$, che costituiscono un set ortonormale, come base locale, in cui espandere gli stati cristallini. Un atomo centrato nella cella primitiva scelta come riferimento ha un orbitale atomico $\Phi_i(\mathbf{r})$, di numero quantico i ed energia E_i ; l'atomo nella cella primitiva traslata di un vettore \mathbf{t}_n ha lo stesso orbitale atomico $\Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n)$.

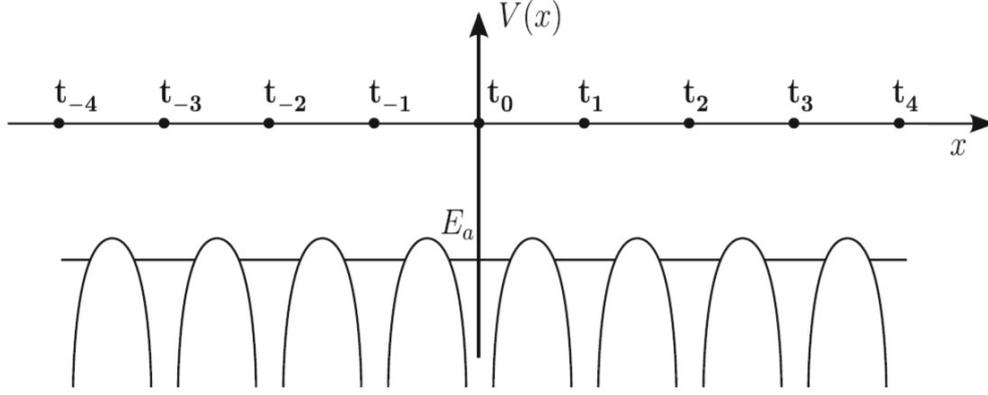


Figura 2.1: Rappresentazione schematica del potenziale cristallino unidimensionale come sovrapposizione di potenziali atomici, centrati nei punti del reticolo \mathbf{t}_n [1].

2.2.2 Autofunzioni in approssimazione tight binding: somme di Bloch

Nella teoria a bande dei cristalli, consideriamo l'equazione di Schrödinger per singolo elettrone:

$$\left[\frac{\mathbf{p}}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r} + \mathbf{t}_n). \quad (2.1)$$

le cui autofunzioni $\psi(\mathbf{r})$, in virtù della simmetria traslazionale, ci aspettiamo siano funzioni di Bloch. Per trovare gli stati stazionari dell'hamiltoniana del cristallo, occorre diagonalizzare H sulla base degli stati localizzati $\{\Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n)\}$. In particolare useremo combinazioni lineari degli orbitali localizzati $\{\Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n)\}$, che soddisfano il teorema di Bloch, dette *somme di Bloch*:

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n). \quad (2.2)$$

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{t}_m) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_m} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_n - \mathbf{t}_m)} \Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n + \mathbf{t}_m) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_m} \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Se assumiamo ortonormali gli orbitali centrati su atomi differenti, anche le somme di Bloch sono ortonormali e costituiscono una base $\{\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\}$, in cui sviluppare la funzione d'onda cristallina. Dunque, la funzione d'onda di vettore d'onda \mathbf{k} è

scritta come:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_i c_i(\mathbf{k}) \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (2.4)$$

2.2.3 Relazione di dispersione e matrice tridiagonale

La relazione di dispersione, ovvero la dipendenza dell'energia da \mathbf{k} , si può facilmente ricavare per una catena lineare di atomi. In virtù della simmetria traslazionale, gli elementi di matrice diagonali dell'hamiltoniana tra orbitali localizzati sono uguali e corrispondono all'energia atomica; allo stesso modo, gli elementi di matrice di sovrapposizione tra orbitali vicini sono uguali:

$$\langle \Phi_a(x - t_n) | H | \Phi_a(x - t_n) \rangle = E_0, \quad \langle \Phi_a(x - t_n) | H | \Phi_a(x - t_{n\pm 1}) \rangle = \gamma, \quad t_n = na. \quad (2.5)$$

Ci limitiamo a considerare l'interazione tra primi vicini, sfruttando il fatto che la sovrapposizione tra orbitali secondi, terzi vicini etc. . . è trascurabile, per la natura localizzata degli orbitali atomici. La matrice da diagonalizzare è dunque una matrice tridiagonale, ovvero con elementi non-nulli solo sulla diagonale principale e sulla prima diagonale superiore e inferiore:

Quindi la hamiltoniana del cristallo H , rappresentata sulla base delle funzioni localizzate, posto $|f_n\rangle = |\Phi_a(x - t_n)\rangle$, assume la forma:

$$H = E_0 \sum_n |f_n\rangle \langle f_n| + \gamma \sum_n [|f_n\rangle \langle f_{n+1}| + |f_{n+1}\rangle \langle f_n|]. \quad (2.6)$$

L'equazione agli autovalori $H\psi = E\psi$, dove la funzione d'onda è sviluppata in orbitali localizzati $\psi = \sum c_m |f_m\rangle$, assume la forma:

$$E_0 \sum_n |f_n\rangle \langle f_n| + \gamma \sum_n [|f_n\rangle \langle f_{n+1}| + |f_{n-1}\rangle \langle f_n|] \sum c_m f_m = E \sum c_m f_m. \quad (2.7)$$

Sfruttando la ortonormalità delle funzioni di base adottate:

$$E_0 \sum_n c_n |f_n\rangle + \gamma \sum_n c_{n+1} |f_n\rangle + \gamma \sum_n c_{n-1} |f_n\rangle = E \sum_n c_n |f_n\rangle. \quad (2.8)$$

Moltiplicando scalarmente questa equazione per $\langle f_m|$, otteniamo il set di equazioni lineari omogenee accoppiate:

$$(E_0 - E)c_m + \gamma c_{m+1} + \gamma c_{m-1} = 0. \quad (2.9)$$

Possiamo esprimere in forma matriciale questo set di equazioni e connettere le ampiezze c_{m+1} e c_m su due siti adiacenti, con un fattore di fase $e^{ik \cdot a}$, usando il teorema di Bloch:

$$\begin{bmatrix} e^{ika} c_m \\ e^{ika} c_{m-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (E_0 - E/\gamma) & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_m \\ c_{m-1} \end{bmatrix}. \quad (2.10)$$

dalla cui risoluzione ricaviamo la relazione di dispersione o struttura a bande energetiche:

$$E(k) = E_0 + 2\gamma \cos(ka). \quad (2.11)$$

La relazione di dispersione ottenuta mostra chiaramente che lo stato N-volte degenere di atomi non interagenti evolve in una banda continua di ampiezza $4|\gamma|$.

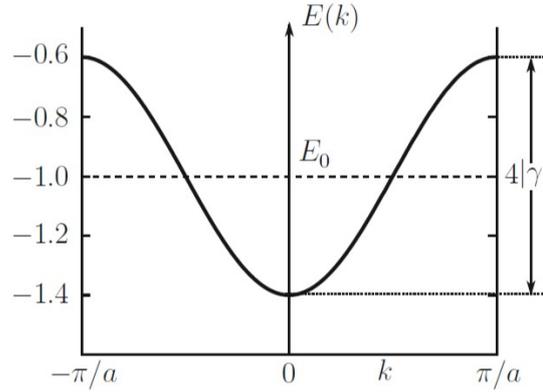


Figura 2.2: Banda energetica $E(k)$ per un modello tight-binding con un singolo orbitale per sito e interazione a primi vicini [1].

2.2.4 Metodo tight-binding per reticoli semplici

Gli autovalori del cristallo si possono ottenere dall'equazione del determinante:

$$\det(M_{ij}(\mathbf{k}) - ES_{ij}(\mathbf{k})) = 0. \quad (2.12)$$

dove con $M_{ij}(\mathbf{k})$ indichiamo in modo compatto gli elementi di matrice dell'hamiltoniana del cristallo tra somme di Bloch e con $S_{ij}(\mathbf{k})$ gli elementi di matrice di

sovrapposizione. Usando l'approccio semi-empirico, assumiamo che gli orbitali atomici localizzati siano ortogonali e che quindi lo siano le somme di Bloch, il che comporta che la matrice di sovrapposizione $S_{ij}(\mathbf{k})$ coincida con la matrice δ_{ij} . Gli elementi di matrice tra somme di Bloch possono essere espressi in termini di elementi di matrice tra orbitali localizzati e un opportuno fattore di fase:

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = \langle \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{t}_m \mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_m - \mathbf{t}_n)} \langle \Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{t}_m) | H | \Phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) \rangle. \quad (2.13)$$

Per l'invarianza per traslazione di H possiamo selezionare il termine \mathbf{t}_m , per cui la sommatoria su \mathbf{t}_m restituisce un fattore N che si semplifica con $1/N$:

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \langle \Phi_i(\mathbf{r}) | H | \Phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) \rangle. \quad (2.14)$$

Possiamo calcolare l'elemento di matrice $M_{ij}(\mathbf{k})$ scrivendo il potenziale cristallino come somma di potenziali atomici a simmetria sferica, centrati nei diversi punti del reticolo:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{t}_n} V_a(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) = V_a(\mathbf{r}) + V'(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

dove $V'(\mathbf{r})$ indica la somma di tutti i potenziali atomici del cristallo, tranne il contributo $V_a(\mathbf{r})$ dell'atomo che abbiamo scelto come origine.

L'espressione per gli elementi di matrice dell'hamiltoniana tra somme di Bloch diventa:

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \int \Phi_i^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_a(\mathbf{r}) + V'(\mathbf{r}) \right] \Phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n) d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Il calcolo dell'integrale può essere semplificato facendo le seguenti considerazioni:

- 1) L'orbitale atomico $\Phi_i(\mathbf{r})$ è autofunzione dell'hamiltoniana di singolo atomo di autovalore E_i e queste funzioni sono tra loro ortonormali.
- 2) Il termine con $\mathbf{t}_n = 0$ può essere riassorbito nelle energie diagonali E_i , perché dà origine all'integrale:

$$I_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) V'(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

e le funzioni d'onda $\Phi_i(\mathbf{r})$ si estendono in una regione dove le code dei poten-

ziali atomici vicini sono quasi costanti, quindi la matrice con elementi I_{ij} diventa una matrice diagonale costante. Fisicamente questo termine rappresenta il cambiamento in energia dell'orbitale atomico dovuto all'ambiente cristallino, infatti contiene l'integrale cosiddetto *diretto*, cioè la sovrapposizione dell'orbitale atomico con se stesso. Il suo effetto è di produrre uno spostamento rigido della banda, ma non influisce sulla curva di dispersione.

Quanto ai termini con $\mathbf{t}_n \neq 0$, possiamo limitare la somma a primi vicini \mathbf{t}_I , adottando la approssimazione dei due centri, che consiste nel trascurare integrali che coinvolgono tre centri diversi. In conclusione, gli elementi di matrice dell'hamiltoniana tra somme di Bloch diventano:

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = E_{ij}\delta_{ij} + \sum_{\mathbf{t}_I} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_I} \int \Phi_i^*(\mathbf{r})V_a(\mathbf{r} - \mathbf{t}_I)\Phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{t}_I) d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Il secondo termine in questa espressione rappresenta il cambiamento in energia dell'orbitale atomico che dipende dalla sovrapposizione tra un orbitale e un altro in un punto del reticolo diverso. Esso dipende dal fattore di fase tra due primi vicini e contiene l'integrale detto di trasferimento. È proprio da questo termine che emerge la dipendenza di E da \mathbf{k} .

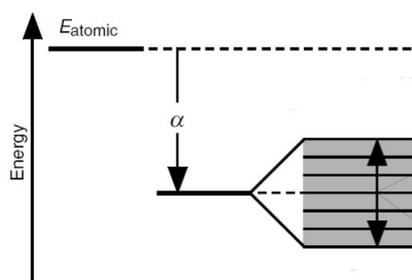


Figura 2.3: α rappresenta l'abbassamento del livello energetico del cristallo rispetto all'energia dell'atomo isolato [3].

Gli integrali indipendenti che compaiono in (2.18), nel caso in cui consideriamo solo orbitali di tipo s e p, sono quattro e sono indicati come $V(ss\sigma)$, $V(sp\sigma)$, $V(pp\sigma)$ e $V(pp\pi)$.

2.2.5 Tight-binding per reticoli composti

Generalizzando il metodo tight-binding a reticoli composti, con una base di atomi nelle posizioni $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \dots, \mathbf{d}_n$, gli stati cristallini sono sviluppati usando come fun-

zioni di base le seguenti somme di Bloch:

$$\phi_{\beta i}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \Phi_{\beta i}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\beta - \mathbf{t}_n). \quad (2.19)$$

Allo stesso modo, l'hamiltoniana di singolo elettrone si modifica nella forma:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{t}_n \mathbf{d}_\nu} V_{\alpha\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_\nu - \mathbf{t}_n). \quad (2.20)$$

Un reticolo con più di un atomo per cella primitiva si può sempre pensare come composto di un numero di reticoli semplici, detti sottoreticoli, uguale al numero di vettori della base. Questi differenti sottoreticoli sono occupati da atomi dello stesso tipo e i punti di un dato sottoreticolo sono connessi da vettori di traslazione. Nel caso di un reticolo con due atomi uguali per cella, individuiamo due sottoreticoli A e B, che distano di τ .

Potremmo pensare di diagonalizzare il problema del reticolo con base di due atomi uguali per cella nello spazio reale, ma questo condurrebbe ad un problema $2N \times 2N$, dove N indica il numero di celle. In alternativa, possiamo sfruttare la periodicità del problema e calcolare la struttura a bande usando una base di somma di Bloch. Per il sistema in esame, che contiene due orbitali uguali per cella unitaria, $\Phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A - \mathbf{t}_n)$ e $\Phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{d}_B - \mathbf{t}_n)$ possiamo costruire la somma di Bloch per il sottoreticolo A e la somma di Bloch per il sottoreticolo B. Per un dato \mathbf{k} nella Brillouin zone, supponendo che la distanza tra i due sottoreticoli sia τ :

$$\phi_{A\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \Phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A - \mathbf{t}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \Phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n). \quad (2.21)$$

$$\phi_{B\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \Phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{d}_B - \mathbf{t}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n} \Phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{t}_n - \tau). \quad (2.22)$$

All'interno della Brillouin zone $]\frac{-\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$, \mathbf{k} può assumere N valori, ne risulta un problema per $2N$ stati. In virtù dell'invarianza per traslazione, \mathbf{k} è un buon numero quantico con il quale indicizzare gli stati e dunque posso ricondurmi ad un problema 2×2 .

2.2.6 Limiti del modello tight-binding

L'assunzione implicita nel modello tight-binding semiempirico è che gli stati elettronici nei solidi siano simili a quelli degli elettroni in atomi isolati. Questa è una buona approssimazione per i cosiddetti stati di core, per i quali gli elettroni risentono dell'intensità del campo elettrico del nucleo di origine maggiormente che di quella del campo elettrico dovuto agli altri atomi nel solido. Invece, per gli stati cosiddetti di valenza di tipo s , non è detto che il modello *tight-binding* sia una buona descrizione, se usiamo un approccio semi-empirico. L'intervallo di energie in cui è ragionevole usare il modello tight-binding semi-empirico per risolvere l'equazione di Schrödinger è dunque quello degli stati di valenza di tipo p e di tipo d .

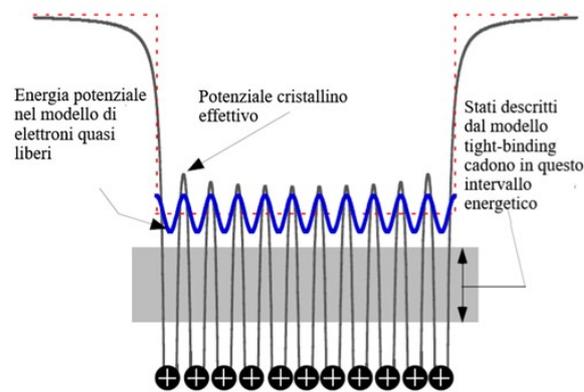


Figura 2.4: Range di energie elettroniche in cui è ragionevole usare il modello tight-binding semi-empirico [3].

Capitolo 3

Grafene e nitruro di boro esagonale

In questo capitolo ci serviamo del metodo *tight-binding* per studiare la struttura elettronica e le proprietà ottiche di due materiali bidimensionali: il grafene e il nitruro di boro esagonale. Il grafene è un materiale costituito da un solo strato atomico, che ha proprietà elettriche ed ottiche uniche. Quanto alla struttura elettronica, la sua caratteristica peculiare è che in sei punti ad alta simmetria della zona di Brillouin la banda di conduzione e quella di valenza si intersecano. Questo permette di classificare il grafene, dal punto di vista della conduzione elettrica, come un semimetallo. Questi punti sono anche detti punti di Dirac perché, in corrispondenza di essi, l'equazione che governa il comportamento degli elettroni $2p_z$ del grafene assume una forma simile all'equazione di Dirac per fermioni a massa a riposo nulla. Tra le proprietà ottiche notevoli del grafene ci sono la sua quasi totale trasparenza alla luce visibile e la dipendenza del coefficiente di assorbimento dalla costante di struttura fine. Il nitruro di boro esagonale bidimensionale ha una struttura reticolare simile al grafene, con una discrepanza rispetto al grafene di meno del 1.7%. Tuttavia esso esibisce il carattere di isolante, a causa del fatto che, tra la banda di valenza e la banda di conduzione, esiste un *gap* energetico per ogni punto della zona di Brillouin. Anche *h-BN*, come il grafene, è trasparente alla luce visibile, ma la presenza del *gap* comporta l'esistenza di una soglia di assorbimento.

3.1 Struttura elettronica

3.1.1 Struttura cristallina

Il grafene è un esempio di cristallo bidimensionale, avente cioè tutti gli atomi regolarmente disposti in un piano. Può essere considerato un monostrato che si ottiene esfoliando la grafite e le schegge di grafene sono solitamente depositate

su un substrato, come il carburo di silicio o il nitruro di boro. I primi fisici ad isolare un piano di grafene a partire dalla grafite furono Andrei Geim e Kostantin Novoselov nel 2004. Lo studio delle proprietà elettriche del grafene varrà loro il Premio Nobel per la Fisica nel 2010. Il grafene ideale ha una struttura reticolare bidimensionale a nido d'ape, composta da esagoni ai cui vertici sono posti gli atomi di carbonio. Ogni atomo di carbonio è ibridato sp^2 e la distanza tra due atomi C è $a = 1.42 \text{ \AA}$. Per calcolare la struttura a bande del grafene, il primo passo è identificare il reticolo diretto. Appare evidente che il reticolo a nido d'ape non è un reticolo di Bravais, dal momento che non è possibile definire un vettore di traslazione congiungendo un atomo con uno qualsiasi dei suoi primi vicini. Infatti l'opposto di questo vettore punta al centro dell'esagono, dove non c'è alcun atomo. La cella unitaria contiene due atomi di carbonio, che possiamo individuare con i numeri 1 e 2. Essa può essere visto come la compenetrazione di due sottoreticoli triangolari, ognuno generato da uno dei due atomi della cella. È dunque necessario introdurre una base.

Una possibile scelta per i vettori di traslazione che identificano il reticolo di Bravais triangolare è:

$$\mathbf{t}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{t}_2 = \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}). \quad (3.1)$$

dove a è la lunghezza del legame. I vettori di base che specificano la posizione dei due atomi di carbonio nella cella sono:

$$\mathbf{d}_1 = 0, \quad \mathbf{d}_2 = \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}\right). \quad (3.2)$$

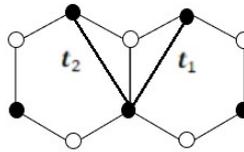


Figura 3.1: Reticolo diretto del grafene, con t_1 e t_2 due possibili vettori di traslazione.

3.1.2 Matrice tight-binding

Per calcolare la struttura elettronica dobbiamo scegliere gli orbitali atomici. Il carbonio ha sei elettroni con la configurazione elettronica di stato fondamentale

$1s^2 2s^2 2p^2$, ma ha una valenza pari a quattro, perché gli elettroni negli orbitali $1s$ sono fortemente legati al nucleo (di core) e danno origine a bande senza dispersione. Quindi, al fine di studiare le bande di valenza e di conduzione del cristallo, consideriamo solo gli elettroni degli orbitali $2s$ e $2p$. Quando un carbonio interagisce con i suoi primi vicini, i tre elettroni negli orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ formano legami ibridizzati sp^2 con l'asse che giace lungo il piano del reticolo. L'elettrone in $2p_z$, il cui asse è perpendicolare al piano, forma un legame parallelo al piano. Se costruiamo la funzione d'onda del grafene come combinazione lineare di orbitali atomici $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ e $2p_z$, centrati sui due atomi della cella primitiva, ci aspettiamo tre bande di tipo σ , più tre corrispondenti bande antileganti σ^* , che originano dall'ibridazione sp^2 , e due bande, π e π^* , originate dagli orbitali $2p_z$. Diagonalizzando l'hamiltoniana del cristallo sulla base di otto somme di Bloch, otteniamo una matrice 8×8 , la quale però si può suddividere in due blocchi indipendenti: un blocco 6×6 , che contiene gli elementi di matrice tra orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, ed un blocco 2×2 , contenente gli elementi di matrice che coinvolgono gli orbitali $2p_z$. La possibilità di separare la matrice in due blocchi indipendenti è dovuta al fatto che gli orbitali $2p_z$ sono ortogonali al piano di grafene. Se il grafene non fosse perfettamente piatto, l'hamiltoniana non avrebbe questa struttura a blocchi. Quindi le bande σ e le bande π possono essere studiate separatamente. Notiamo, tuttavia, che la maggiore sovrapposizione tra orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ dà origine ad un maggiore splitting e dunque le bande σ si trovano molto al di sotto del livello atomico, sono completamente riempite e non partecipano alla conduzione. Notiamo inoltre che le tre bande leganti σ e le tre antileganti σ^* sono separate da un gap energetico di $\approx 5.6 \text{ eV}$. In questo gap gli orbitali $2p_z$ danno origine alla banda di valenza più alta in energia e alla banda di conduzione più bassa, che diventano degeneri (si intersecano) ai confini della zona di Brillouin. Per calcolare le bande π usiamo le due somme di Bloch costruite a partire dagli orbitali atomici $2p_z$ dei due atomi di carbonio per cella:

$$\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_m} \Phi_z(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{1,2} - \mathbf{t}_m). \quad (3.3)$$

Possiamo utilizzare il metodo tight-binding semi-empirico, descritto nel paragrafo 2.2.4, dal quale otteniamo la dispersione delle bande π . Assumiamo che le interazioni tra atomi di carbonio siano limitate a primi vicini. Si hanno tre primi vicini, di cui uno all'interno della cella (in un sottoreticolo diverso) e gli altri due nella cella individuata dai vettori di traslazione $-\mathbf{t}_1$ e $-\mathbf{t}_2$, rispettivamente (in un sottoreticolo diverso). Dobbiamo dunque calcolare gli elementi di matrice:

$$M_{ij}(\mathbf{k}) = E_{ij} \delta_{ij} + \sum_{\mathbf{t}_I} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_I} \int \Phi_i^* V_a(\mathbf{r} - \mathbf{t}_I) \Phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{t}_I) d\mathbf{r}. \quad (3.4)$$

con $i=1,2$ e $j=1,2$ e la sommatoria estesa ai tre primi vicini.

Notiamo, anzitutto, che gli elementi di matrice diagonali corrispondono all'energia dell'orbitale $2p$:

$$M_{11}(\mathbf{k}) = M_{22}(\mathbf{k}) = E_p. \quad (3.5)$$

Gli elementi di matrice fuori diagonale sono:

$$\begin{aligned} M_{12}(\mathbf{k}) = & \int \Phi_z(\mathbf{r} - \mathbf{d}_1) V_{a2}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) \Phi_z(\mathbf{r} - \mathbf{d}_2) d\mathbf{r} + e^{-ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{\sqrt{3}a}{2}} \\ & \times \int \Phi_z(\mathbf{r} - \mathbf{d}_1) V_{a2}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_1 - \mathbf{d}_2) \Phi_z(\mathbf{r} + \mathbf{t}_1 - \mathbf{d}_2) d\mathbf{r} + \\ & \times e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{\sqrt{3}a}{2}} \int \Phi_z(\mathbf{r} - \mathbf{d}_1) V_{a2}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2 - \mathbf{d}_2) \Phi_z(\mathbf{r} + \mathbf{t}_2 - \mathbf{d}_2) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

L'integrale che compare nei tre addendi è lo stesso, in virtù dell'invarianza per traslazione, e lo indichiamo con $V(pp\pi)$:

$$M_{12}(\mathbf{k}) = V(pp\pi) [1 + e^{-ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{\sqrt{3}a}{2}} + e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{\sqrt{3}a}{2}}]. \quad (3.7)$$

$$M_{12}(\mathbf{k}) = V(pp\pi) F(\mathbf{k}). \quad (3.8)$$

dove il fattore di forma $F(\mathbf{k})$ denota la somma:

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{t}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_l} = 1 + 2 \cos \left(k_x \frac{a}{2} \right) e^{-ik_y \frac{\sqrt{3}a}{2}}. \quad (3.9)$$

In conclusione, limitandoci alle interazioni a primi vicini, la rappresentazione dell'hamiltoniana del cristallo sulle funzioni di base (3.3), conduce ad un problema 2×2 :

$$\det \begin{pmatrix} E_p - E & V(pp\pi) F(\mathbf{k}) \\ V(pp\pi) F^*(\mathbf{k}) & E_p - E \end{pmatrix} = 0. \quad (3.10)$$

3.1.3 Autovalori e autovettori

Le equazioni lineari da risolvere sono:

$$\begin{bmatrix} E_p & V(pp\pi)F(\mathbf{k}) \\ V(pp\pi)F^*(\mathbf{k}) & E_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

I coefficienti C_1 e C_2 sono i pesi delle somme di Bloch degli atomi 1 e 2 nella cella unitaria. La soluzione di (3.11) dà i seguenti autovalori:

$$E_{c,v}(\mathbf{k}) = E_p \pm |V(pp\pi)||F(\mathbf{k})|. \quad (3.12)$$

Il modulo della somma dei fattori di fase è:

$$|F(\mathbf{k})| = \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)}. \quad (3.13)$$

Il risultato con il segno positivo corrisponde alla banda di conduzione π^* , quello con il segno negativo corrisponde invece alla banda di valenza π . Il *gap* tra le bande è:

$$\Delta E(\mathbf{k}) = 2|V(pp\pi)||(\mathbf{k})|. \quad (3.14)$$

Gli autovettori corrispondenti ai due autovalori, per ogni valore di \mathbf{k} , si ottengono dalla (3.11), insieme con la condizione di normalizzazione:

$$\psi_{\mathbf{k},v} = C_{1,v}\psi_1 + C_{2,v}\psi_2. \quad (3.15)$$

$$\psi_{\mathbf{k},c} = C_{1,c}\psi_1 + C_{2,c}\psi_2. \quad (3.16)$$

con i coefficienti:

$$C_{1,c} = \frac{F(\mathbf{k})}{|F(\mathbf{k})|} \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (3.17)$$

$$C_{2,c} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (3.18)$$

$$C_{1,v} = -\frac{F(\mathbf{k})}{|F(\mathbf{k})|} \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (3.19)$$

$$C_{2,v} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (3.20)$$

3.1.4 Reticolo reciproco

Per studiare le caratteristiche della struttura a bande dobbiamo prima individuare il reticolo reciproco del grafene. I vettori primitivi \mathbf{b}_i del reticolo reciproco devono soddisfare la condizione $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$. A partire da (3.1), i vettori primitivi del reticolo reciproco sono:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-1, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right). \quad (3.21)$$

I punti ad elevata simmetria del reticolo sono:

$$\Gamma = (0, 0), \quad \mathbf{Q} = \mathbf{M} = \frac{\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \quad \mathbf{K} = \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, 0\right). \quad (3.22)$$

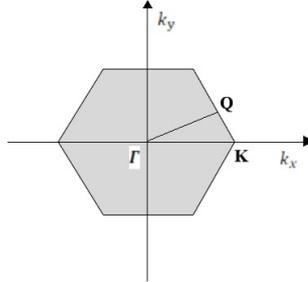


Figura 3.2: Brillouin zone del grafene, con punti ad elevata simmetria.

A partire dallo studio di $|F(\mathbf{k})|$ in corrispondenza di questi punti e lungo alcune direzioni speciali, possiamo comprendere l'andamento complessivo delle bande π del grafene. Nel punto Γ , $|F(\mathbf{k})|$ assume valore massimo (pari a 3) ed è massima la separazione tra le bande, $\Delta E(\mathbf{k})$. Il valore di $|F(\mathbf{k})|$ diminuisce in $Q = M$, ma esiste ancora il *gap* tra le bande. Infine, in $K = K'$, $|F(\mathbf{k})|$ si annulla e con esso il *gap*.

I vertici della BZ dove si annulla il *gap* sono detti *punti di Dirac*. In realtà le due bande si incontrano in sei punti della BZ, ma poiché nel reticolo reciproco i punti, presi alternativamente, sono connessi da vettori di traslazione e quindi sono a tre a tre equivalenti, abbiamo solo due punti di Dirac indipendenti.

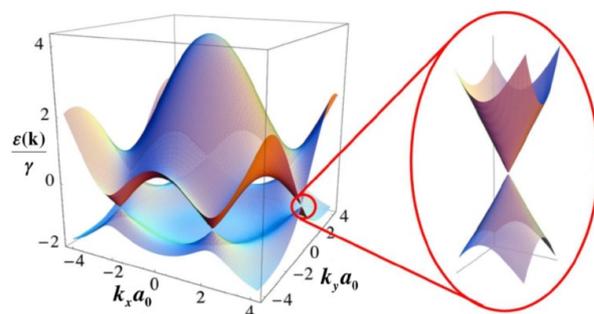


Figura 3.3: Struttura a bande all'interno della Brillouin zone, con un ingrandimento intorno ad uno dei punti di Dirac [4].

3.1.5 Natura semimetallica del grafene

Per classificare un materiale dal punto di vista della conduttività dobbiamo aggiungere al concetto di banda energetica quello di energia di Fermi, che è l'energia del livello più alto occupato in un sistema fermionico alla temperatura dello zero assoluto. Consideriamo un diagramma di struttura a bande, che mostra come l'energia degli stati elettronici varia con la posizione nella BZ. Si possono verificare tre situazioni:

- C'è una banda piena e una banda vuota separate da un gap energetico, quindi il livello di Fermi cade nel gap. Questa è la struttura a bande tipica di un isolante o di un semiconduttore, a seconda dell'ampiezza del gap. Se infatti il gap è sufficientemente piccolo ($\approx 1 \text{ eV}$), per eccitazione termica alcuni elettroni possono essere promossi nella banda di conduzione.
- Se il livello di Fermi interseca una banda, che dunque è parzialmente riempita, gli elettroni hanno stati vuoti adiacenti da poter occupare, in risposta a un campo elettrico applicato (cioè conducono). Questa struttura a bande è caratteristica di un metallo.
- Due bande possono, infine, sovrapporsi in energia in corrispondenza di due diversi valori di \mathbf{k} , nel qual caso il materiale è detto un semimetallo.

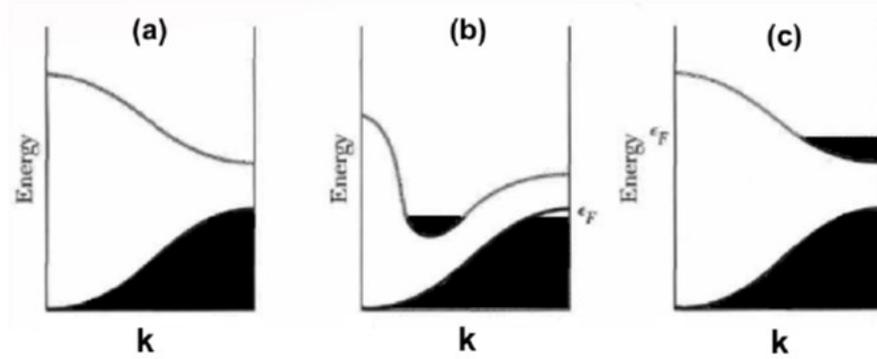


Figura 3.4: Struttura a bande di (a) un isolante o semiconduttore, (b) semimetallo, (c) metallo. Le porzioni ombreggiate rappresentano bande riempite [4].

Il grafene può dunque essere classificato come semimetallo, perché le due bande π e π^* si toccano nei punti di Dirac e il livello di Fermi interseca entrambe. Infatti, il riempimento delle bande è facilmente compreso se si tiene conto che, essendoci due atomi per cella con quattro elettroni di valenza ciascuno, se N è il numero delle celle primitive, dobbiamo disporre $8N$ elettroni. Avendo a disposizione 8 bande, tre di esse (quelle leganti), tenendo conto dello spin, sono riempite con $6N$ elettroni. Delle altre due, una, quella ad energia più bassa, è riempita con i restanti $2N$ elettroni e l'altra è vuota. Quindi l'energia di Fermi cade proprio in corrispondenza dello zero dell'energia, dove la banda di valenza e di conduzione si intersecano.

3.1.6 Cono di Dirac

Per studiare, dunque, l'hamiltoniana del grafene per energie vicine al livello di Fermi, possiamo soffermarci sulla struttura a bande nei punti di Dirac. Sviluppiamo il fattore di forma in serie di Taylor, arrestando lo sviluppo al primo ordine per piccoli valori dei vettori d'onda \mathbf{k} , intorno a K :

$$F(\mathbf{k}) = 1 + 2 \left[\cos \frac{2\pi}{3} - \sin \frac{2\pi}{3} \frac{a}{2} \left(k_x - \frac{2\pi}{a} \frac{2}{3} \right) \right] \left[1 - i \frac{\sqrt{3}}{2} a (k_y - 0) \right]. \quad (3.23)$$

Definiamo la quantità $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K} = (k_x - \frac{2\pi}{a} \frac{2}{3}, k_y)$, l'impulso calcolato rispetto ai punti di Dirac, in termini del quale lo sviluppo del fattore di forma si riscrive:

$$|F(\mathbf{q})| = \frac{3}{2} b \sqrt{q_x^2 + q_y^2}. \quad (3.24)$$

Dal risultato ottenuto si comprende che lo spettro energetico, nell'intorno di K è

lineare e, vista in 3D, la dispersione è conica:

$$E_{c,v}(\mathbf{q}) = E_p \pm |V(pp\pi)| \frac{3}{2} b |\mathbf{q}|. \quad (3.25)$$

Una relazione di dispersione simile, cioè dipendente dal vettore d'onda linearmente, la si ottiene per i fononi acustici, nel limite di grande lunghezza d'onda. Quindi, in vicinanza dei punti di degenerazione K e K' , gli elettroni si comportano come particelle relativistiche di massa a riposo nulla, perchè, come trattato nell'appendice A, la massa efficace degli elettroni (la massa che una particella all'interno del cristallo assume, inglobando gli effetti di potenziale cristallino periodico) è legata alla derivata seconda dell'energia rispetto al vettore d'onda \mathbf{k} . Possiamo dunque calcolare la velocità di gruppo all'energia di Fermi:

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq_x}, \quad (3.26)$$

$$v_y = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq_y}, \quad (3.27)$$

$$v_F = \frac{3b|V(pp\pi)|}{2\hbar}. \quad (3.28)$$

Possiamo riscrivere la relazione di dispersione in termini della velocità di gruppo (avendo scelto $E_p = 0$):

$$E(\mathbf{q}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|. \quad (3.29)$$

Dalla conoscenza di $|V(pp\pi)| = -3,033eV$ e $b = 1.42 \text{ \AA}$ ricaviamo come stima della velocità all'energia di Fermi il valore $v_F \approx \frac{c}{300}$, valore simile a quello assunto nei metalli. Questa peculiarità del grafene lo rende un buon conduttore.

Notiamo che il grafene costituisce, in fisica dello stato solido, un'eccezione rispetto al regime di Schrödinger, perchè la matrice tight-binding del grafene planare mostra un'analogia con quella di Dirac per particelle relativistiche, in vicinanza dei punti K e K' . Questo è un effetto molto significativo del potenziale periodico.

3.1.7 Densità di stati

La densità di stati è definita come il numero di stati elettronici per unità di energia. Può essere calcolata come:

$$D(E) = \sum_{\mathbf{q}} \delta(E - E(\mathbf{q})). \quad (3.30)$$

dove la somma su \mathbf{q} , cioè su \mathbf{k} , deve essere fatta nella prima Brillouin zone. Consideriamo uno strato di grafene di lunghezza L e larghezza W . Dato che lo strato di grafene è composto da un elevato numero di celle unitarie, possiamo trasformare la somma in un integrale

$$D(E) = \frac{WL}{(2\pi)^2} \int \delta(E - E(\mathbf{q})) dq_x dq_y. \quad (3.31)$$

Dato che l'energia dipende solo dall'ampiezza di \mathbf{q} e non dalla sua direzione, possiamo riscrivere l'integrale in coordinate polari:

$$D(E) = \frac{WL}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{q_0} q dq \delta(E - E(\mathbf{q})). \quad (3.32)$$

Nello scrivere questo integrale sostituiamo la prima Brillouin zone esagonale con un cerchio di raggio q_0 , scelto in modo tale l'area del cerchio è uguale a quella della prima Brillouin zone esagonale.

$$D(E) = \frac{WL}{2\pi} \int_0^{q_0} q dq \delta(E - E(\mathbf{q})). \quad (3.33)$$

Sfruttando la relazione di dispersione possiamo fare un cambio di variabile da \mathbf{q} ad ϵ :

$$D(E) = \frac{WL}{2\pi} \frac{1}{(\hbar v_F)^2} \int_0^{\epsilon_0} \epsilon \delta(E - \epsilon) d\epsilon. \quad (3.34)$$

con $\epsilon_0 = \hbar v_F q_0$.

$$D(E) = \frac{2WL}{\pi} \frac{1}{(\hbar v_F)^2} |E|. \quad (3.35)$$

dove abbiamo moltiplicato per un fattore 2, dovuto allo spin e un fattore 2, dovuto all'altro punto K' non equivalente. La densità, nel modello a fermioni a massa a riposo nulla, è lineare nell'energia.

3.2 Proprietà ottiche del grafene

Nel seguito discutiamo alcune proprietà peculiari del grafene dal punto di vista ottico:

- Il grafene è trasparente alla luce visibile: da dati sperimentali emerge che solo

una piccola percentuale della luce incidente, circa 2.3 %, è assorbita.

- Il coefficiente di assorbimento è indipendente dal materiale ed è proporzionale alla costante di struttura fine.

3.2.1 Coefficiente di assorbimento e probabilità di transizione

Per definizione, il coefficiente di assorbimento è il rapporto tra l'intensità del campo elettromagnetico incidente, I (energia per unità di tempo), e l'intensità assorbita I_a a fissata frequenza:

$$\eta = \frac{I_a}{I}. \quad (3.36)$$

Il numero di fotoni che arrivano su una superficie di area S , nell'intervallo di tempo t e in direzione normale alla superficie, è:

$$N_f = ctSn_f. \quad (3.37)$$

dove n_f è la media (rispetto al tempo) del numero di fotoni per unità di volume, c è la velocità della luce. Considerando l'onda incidente come un'onda elettrica piana, $\mathbf{E} = \hat{e}E_0\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$, il numero medio di fotoni nell'unità di tempo per unità di volume è $n_f = \epsilon_0|E_0|^2/2\hbar\omega$, dove $\epsilon_0|E_0|^2$ è la densità energetica della luce incidente. Dividendo per N_f e t e moltiplicando per l'energia di un singolo fotone $\hbar\omega$, l'intensità incidente è scritta come:

$$I = c \frac{\epsilon_0|E_0|^2}{2} S. \quad (3.38)$$

di dimensioni J/s .

Per la natura quantomeccanica dell'assorbimento, cioè la transizione di un fotone da uno stato iniziale $|m\rangle$ a uno stato finale $|n\rangle$, l'intensità assorbita è legata alla probabilità per unità di tempo, P , che questo processo avvenga:

$$I_a = \hbar\omega P. \quad (3.39)$$

di dimensioni J/s , dato che $[P] = s^{-1}$.

La probabilità di transizione è legata all'elemento di matrice, tra stato iniziale e stato finale, dell'hamiltoniana di interazione del campo elettrico con gli elettroni:

$$P = \langle n|H_{em}|m\rangle = \left\langle n \left| \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \right| m \right\rangle. \quad (3.40)$$

Si può dimostrare che questa probabilità per unità di tempo assume la seguente forma:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{2m} \right)^2 |\langle n | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar\omega). \quad (3.41)$$

La funzione Delta di Dirac garantisce la conservazione dell'energia. Al fine di ottenere un'espressione per il coefficiente di assorbimento del grafene, calcoliamo la probabilità di transizione nel grafene e l'intensità assorbita.

3.2.2 Probabilità di transizione e coefficiente di assorbimento del grafene

Nel caso del grafene, come in ogni cristallo, la sua struttura a bande rende possibili molte transizioni da una banda all'altra. Considerando transizioni ottiche verticali, ovvero a fissato \mathbf{k} , tra la banda di valenza $E_v(\mathbf{k})$ e la banda di conduzione $E_c(\mathbf{k})$, la probabilità di transizione complessiva per unità di tempo è, dunque, una somma su tutti gli stati appartenenti alle due bande coinvolte:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{2m} \right)^2 \sum_k |\langle \psi_{k,c} | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_{k,v} \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (3.42)$$

Dato che gli stati di valenza $\psi_{\mathbf{k},v} = C_{1,v}\psi_1 + C_{2,v}\psi_2$ e quelli di conduzione $\psi_{\mathbf{k},c} = C_{1,c}\psi_1 + C_{2,c}\psi_2$ nel grafene sono scritti in termini delle somme di Bloch, ci riconduciamo al calcolo dell'elemento di matrice dell'operatore momento sulle somme stesse:

$$\langle \psi_\alpha | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_b \rangle. \quad (3.43)$$

Una soluzione a questo problema è stata trattata da Thomas Garm Pedersen, Kjeld Pedersen e Thomas Brun Kriestensen, in un articolo pubblicato su *Physical Review* [6]. Nella tecnica risolutiva ivi illustrata gli elementi di matrice sono dati dal gradiente nello spazio k dell'hamiltoniana tight-binding. Si tratta di un metodo non esatto, perché sono trascurati i contributi intratomici, ma fornisce una buona approssimazione per i contributi interatomici:

$$\langle \psi_\alpha | \mathbf{p} | \psi_b \rangle = \frac{m}{\hbar} \nabla_k H_{\alpha,\beta}(\mathbf{k}). \quad (3.44)$$

Da (3.10),(3.23),(3.25), l'hamiltoniana vicino al punto K è:

$$H(\mathbf{k}) = -\hbar v_F \begin{bmatrix} 0 & ik_x + k_y \\ -ik_x + k_y & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.45)$$

avendo posto $E_p = 0$. Assumiamo che il potenziale vettore sia orientato lungo \hat{x} , così che gli elementi di matrice del momento sono:

$$p_x = -mv_F \begin{bmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.46)$$

Nel caso specifico del grafene, questi elementi di matrice (tenuto conto del fatto che gli elementi diagonali di p_x sono nulli), sono:

$$\langle \psi_{k,c} | p_x | \psi_{k,v} \rangle = C_{*1,c}^* C_{2,v} \langle \psi_1 | p_x | \psi_2 \rangle + C_{*1,v}^* C_{2,c} \langle \psi_2 | p_x | \psi_1 \rangle. \quad (3.47)$$

Da (3.17), (3.18), (3.19), (3.20) i coefficienti sono scritti in termini del rapporto $\frac{F(\mathbf{k})}{|F(\mathbf{k})|}$, la cui espressione vicino al punto K è:

$$\frac{F(\mathbf{q})}{|F(\mathbf{q})|} = \frac{-iq_x + q_y}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}}. \quad (3.48)$$

per cui, con opportune sostituzioni, l'elemento di matrice del momento è:

$$\langle \psi_{k,c} | p_x | \psi_{k,v} \rangle = imv_F \frac{q_y}{q}. \quad (3.49)$$

Sostituendo l'elemento di matrice in (3.41):

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0v_F}{2} \right)^2 \sum_q \frac{q_y^2}{q} \delta(E_c(q) - E_v(q) - \hbar\omega). \quad (3.50)$$

Ora, la somma su tutti gli stati può essere trasformata in un integrale (per convenienza scritto in coordinate polari), in virtù della taglia macroscopica dello strato di grafene:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0v_F}{4\pi} \right)^2 S \int_0^{q_0} q dq \int_0^{2\pi} d\theta \frac{q_y^2}{q} \delta(E_c(q) - E_v(q) - \hbar\omega). \quad (3.51)$$

tenendo conto del fatto che $E_c(q) - E_v(q) = 2\hbar v_F q$ ed integrando in q e θ , la probabilità di transizione e dunque l'intensità assorbita risultano:

$$P = \frac{e^2 A_0^2 \omega}{32\hbar^2} S. \quad (3.52)$$

$$I_a = \hbar\omega P = \frac{e^2 A_0^2 \omega^2}{32\hbar} S. \quad (3.53)$$

Il coefficiente di assorbimento del grafene, da (3.52) e (3.37), è:

$$\eta = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c \hbar} \frac{\pi}{4}. \quad (3.54)$$

Tenendo conto che la struttura fine è definita come $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c \hbar}$ e moltiplicando per un fattore 4, dovuto alla degenerazione 2 di spin e alla presenza di un secondo punto K' non equivalente, otteniamo il risultato desiderato:

$$\eta = \pi \alpha. \quad (3.55)$$

3.2.3 Trasmittanza

Il grafene è un materiale che non riflette la luce, $I_r \cong 0$:

$$I = \eta I + I_t. \quad (3.56)$$

dove I è l'intensità incidente ed I_t è quella trasmessa. Il coefficiente di trasmissione $T = \frac{I_t}{I}$ è dunque:

$$T = 1 - \eta = 1 - \pi\alpha. \quad (3.57)$$

La trasmittanza è $T = 0.977$, in accordo con i dati sperimentali [4]. Tale risultato è valido solo nel limite in cui è il fattore di forma è sviluppato attorno ai punti di Dirac e solo nel caso del grafene puro.

3.3 Struttura elettronica del nitruro di boro esagonale

3.3.1 Struttura cristallina

Il nitruro di boro monostrato ha la stessa struttura reticolare del grafene. Gli atomi N e B sono ibridizzati sp^2 e si forma una struttura a nido d'ape. La lunghezza di legame è $a_0 = 0.2504 \text{ nm}$. Tra diversi strati si instaurano interazioni deboli di tipo Van Der Waals. In realtà, a causa della differenza di elettronegatività tra B e N, la struttura non è perfettamente esagonale. In questa tesi assumeremo che

3.3. STRUTTURA ELETTRONICA DEL NITRURO DI BORO ESAGONALE 35

la struttura sia esagonale, pertanto una possibile scelta dei vettori primitivi è la seguente:

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}} + b\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{x}} - b\hat{\mathbf{y}}, \quad a = \frac{3}{2}a_0, \quad b = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0. \quad (3.58)$$

3.3.2 Struttura a bande

Per il nitrato di boro esagonale, ogni cella contiene un atomo B e un atomo N, per un totale di otto elettroni di valenza, di cui sei vanno ad occupare le bande σ che originano dall'ibridazione sp^2 , la restante coppia di elettroni nello stato $2p_z$, occupa la struttura π . Differentemente dal grafene, però, gli atomi nella base hanno energie differenti, per cui, diagonalizzando l'hamiltoniana del cristallo sulle somme di Bloch, otteniamo il seguente problema 2×2 :

$$\det = \begin{pmatrix} E_A - E & \gamma F(\mathbf{k}) \\ \gamma F^*(\mathbf{k}) & E_B - E \end{pmatrix} = 0. \quad (3.59)$$

dove $\gamma = V_{pp\pi}$ è l'elemento di matrice che descrive l'interazione tra i due elettroni, cioè il parametro di *hopping*. Si ottengono le due bande:

$$E_{\pm} = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \gamma^2 |F(\mathbf{k})|^2}. \quad (3.60)$$

Il gap tra la banda di valenza e quella di conduzione sarà dunque:

$$\Delta E(\mathbf{k}) = 2\sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \gamma^2 |F(\mathbf{k})|^2}. \quad (3.61)$$

Con la scelta di vettori primitivi (3.58), il fattore di forma $F(\mathbf{k})$ è:

$$F(\mathbf{k}) = 1 + 2e^{ik_x a} \cos(k_y b). \quad (3.62)$$

Nei punti $\mathbf{K} = (0, \frac{2\pi}{3b})$ e $\mathbf{K}' = (0, -\frac{2\pi}{3b})$, $|F(\mathbf{k})| = 0$, ma $\Delta E(\mathbf{k}) = |E_A - E_B| \neq 0$. Le bande π e π^* del grafene si intersecano nei punti K e K' , mentre in h-BN ho un gap per tutti i $\mathbf{k} \in BZ$. Questo materiale si comporta quindi come un isolante. Il gap è detto diretto, perché il massimo della banda di valenza e il minimo della banda di conduzione corrispondono allo stesso valore, ovvero il punto \mathbf{K} .

La figura (3.5) riporta la banda di conduzione, espressa in unità di eV, di h-BN lungo le linee ad alta simmetria della zona di Brillouin. Come unità di misura per le ascisse abbiamo utilizzato $1/a$. Appare evidente che tra la banda di valenza e

quella di conduzione esiste un *gap* energetico, pari a 6 eV in corrispondenza del punto K.

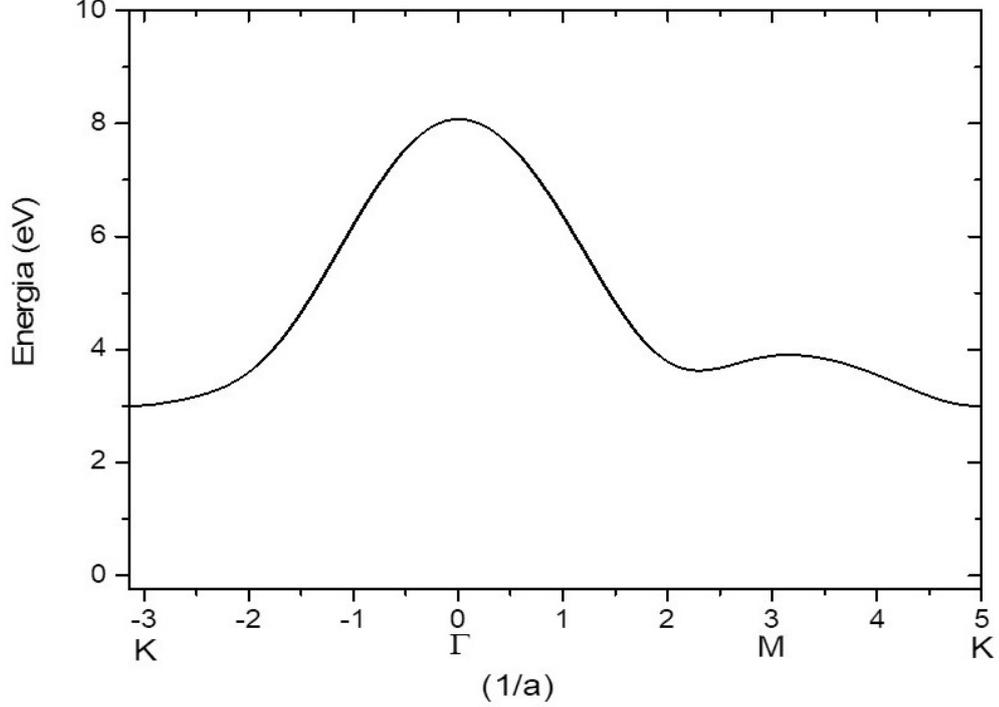


Figura 3.5: Struttura a bande di h-BN lungo le linee di alta simmetria della zona di Brillouin, in unità di $1/a$. Si evidenzia la presenza di un *gap* a 3 eV.

3.3.3 Autovettori

Le equazioni lineari da risolvere sono:

$$\begin{bmatrix} E_A - E & \gamma F(\mathbf{k}) \\ \gamma F^*(\mathbf{k}) & E_B - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix}. \quad (3.63)$$

dove con A e B indichiamo gli atomi B e N. L'autovettore $\psi_{\mathbf{k},c} = C_{A,c}\psi_A + C_{B,c}\psi_B$ corrispondente alla banda di conduzione si può determinare nel modo seguente:

$$\left[E_A - \frac{E_A + E_B}{2} - E_k \right] C_{A,c} + \gamma F(\mathbf{k}) C_{B,c} = 0. \quad (3.64)$$

$$C_{A,c} = \frac{C_{B,c} 2\gamma F(\mathbf{k})}{2E_k - \Delta E}. \quad (3.65)$$

3.3. STRUTTURA ELETTRONICA DEL NITRURO DI BORO ESAGONALE³⁷

dove $E_k = \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \gamma^2 |F(\mathbf{k})|^2}$. Sfruttando la condizione di normalizzazione, si ottiene per $C_{B,c}$:

$$C_{B,c} = \frac{\sqrt{2E_k - \Delta E}}{\sqrt{4E_k}}. \quad (3.66)$$

Sostituendo (3.66) in (3.65):

$$C_{A,c} = \frac{\gamma F(\mathbf{k})}{\sqrt{E_k(2E_k - \Delta E)}}. \quad (3.67)$$

L'autovettore relativo alla banda di valenza $\psi_{\mathbf{k},v} = C_{A,v}\psi_A + C_{B,v}\psi_B$ si determina a partire dalla seguente equazione lineare:

$$\left[E_A - \frac{E_A + E_B}{2} + E_k \right] C_{A,v} + \gamma F(\mathbf{k}) C_{B,v} = 0. \quad (3.68)$$

$$C_{A,v} = -\frac{C_{B,v} 2\gamma F(\mathbf{k})}{2E_k + \Delta E}. \quad (3.69)$$

Sfruttando di nuovo la condizione di normalizzazione, otteniamo per il coefficiente $C_{B,v}$:

$$C_{B,v} = \frac{\sqrt{2E_k + \Delta E}}{2\sqrt{E_k}}. \quad (3.70)$$

Sostituendo (3.70) in (3.69):

$$C_{A,v} = -\frac{\gamma F(\mathbf{k})}{\sqrt{E_k(2E_k + \Delta E)}}. \quad (3.71)$$

3.3.4 Sviluppo della banda intorno al punto K e densità di stati

Lo sviluppo della forma complessa $F(\mathbf{k})$ intorno al punto K, scritto in termini dell'impulso $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, è:

$$F(\mathbf{q}) \cong -\frac{3}{2}a_0(iq_x + q_y) = -a(iq_x + q_y). \quad (3.72)$$

$$|F(\mathbf{q})| = a|\mathbf{q}|. \quad (3.73)$$

Posso considerare due casi distinti per lo studio della struttura a bande vicino al punto K, ovvero quello in cui $\Delta E = 0$ e quello in cui $\Delta E \neq 0$. Nel primo caso si ha:

$$E_q \cong \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2 + \gamma^2 a^2 |\mathbf{q}|^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2 + \hbar^2 v_F^2 |\mathbf{q}|^2}. \quad (3.74)$$

che si riduce, per $\Delta E = 0$, a $E_q = \hbar v_F |\mathbf{q}|$, con $v_F = \frac{\gamma a}{\hbar}$.

Per $\Delta E \neq 0$, dato che ΔE è circa $6eV$, mentre $|F(\mathbf{q})|$ è al più 3, posso sviluppare la radice:

$$E_q \cong \frac{\Delta E}{2} \sqrt{1 + \hbar^2 v_F^2 |\mathbf{q}|^2 \left(\frac{2}{\Delta E}\right)^2} \cong \frac{\Delta E}{2} \left[1 + \frac{1}{2} \hbar^2 v_F^2 |\mathbf{q}|^2 \left(\frac{2}{\Delta E}\right)^2\right]. \quad (3.75)$$

Da cui otteniamo la seguente espressione per la banda di valenza e quella di conduzione:

$$E_c \cong \frac{(E_A + E_B)}{2} + \frac{\Delta E}{2} \left[1 + \frac{1}{2} \hbar^2 v_F^2 |\mathbf{q}|^2 \left(\frac{2}{\Delta E}\right)^2\right]. \quad (3.76)$$

$$E_v \cong \frac{(E_A + E_B)}{2} - \frac{\Delta E}{2} \left[1 + \frac{1}{2} \hbar^2 v_F^2 |\mathbf{q}|^2 \left(\frac{2}{\Delta E}\right)^2\right]. \quad (3.77)$$

Dalla figura (3.6) si può notare che il *range* di energie in cui è lecito rappresentare la struttura a bande attraverso il suo sviluppo attorno al punto K è fino a circa 4 eV, quindi 1 eV al di sopra del *gap*.

3.3. STRUTTURA ELETTRONICA DEL NITRURO DI BORO ESAGONALE³⁹

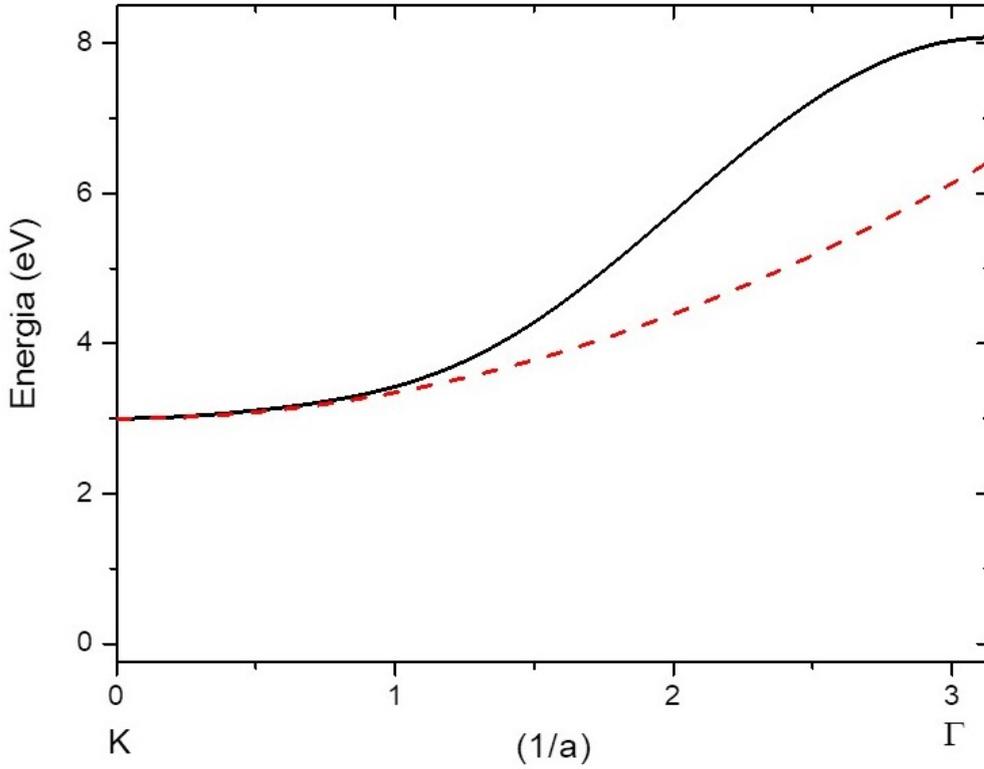


Figura 3.6: La linea tratteggiata rappresenta lo sviluppo della banda attorno al punto K.

La densità di stati, sviluppando l'energia intorno a K, risulta:

$$D(E) = \frac{WL}{2\pi} \int_0^{q_0} \mathbf{q} d\mathbf{q} \delta(E - E(\mathbf{q})) \quad (3.78)$$

con $E(\mathbf{q}) = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \left(\frac{\Delta E}{2} + \frac{\hbar^2 v_F^2}{\Delta E} |\mathbf{q}|^2 \right)$. Sfruttando la proprietà della funzione Delta di Dirac:

$$\delta[f(x)] = \sum_n \frac{\delta(x - x_n)}{|f'(x_n)|}, \quad (3.79)$$

la densità di stati diventa:

$$\frac{D(E)}{WL} = \frac{\Delta E}{2\pi \hbar^2 v_F^2} \theta\left(E - \frac{\Delta E}{2}\right), \quad (3.80)$$

la cui rappresentazione grafica rispecchia quella tipica di una densità di stati parabolica in due dimensioni.

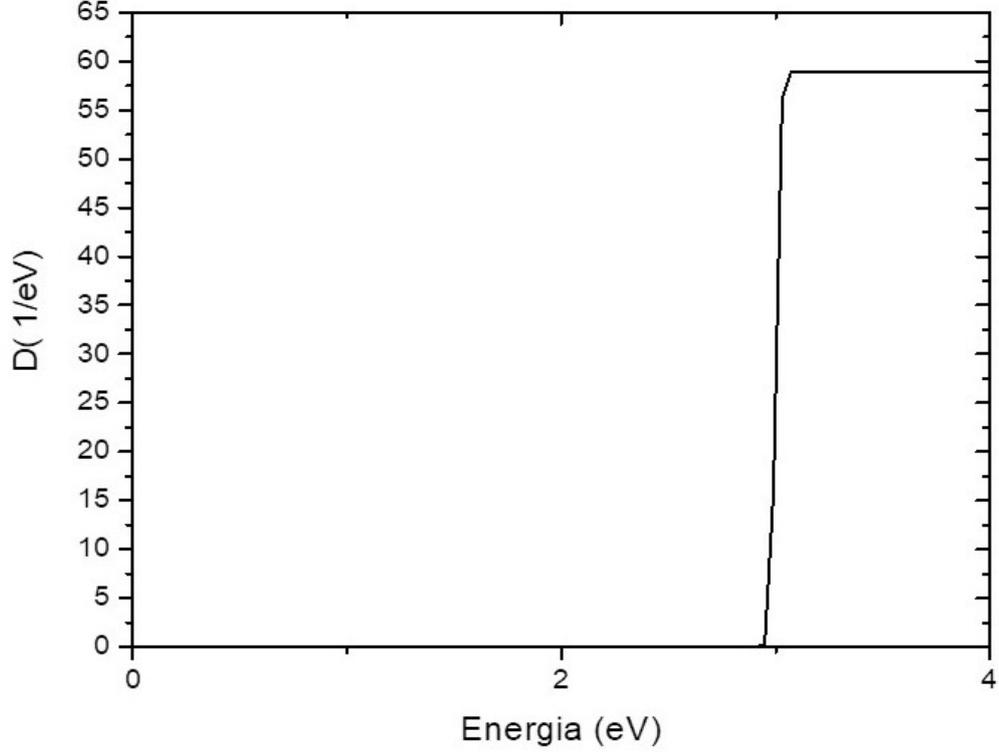


Figura 3.7: Densità di stati intorno a K, nell'intervallo di energie in cui è valido lo sviluppo.

3.4 Proprietà ottiche del nitruro di boro esagonale

Come già visto per il grafene, nel paragrafo (3.2.2), per ottenere il coefficiente di assorbimento bisogna calcolare la probabilità di transizione:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{2m} \right)^2 \sum_{\mathbf{k}} |\langle \psi_{\mathbf{k},c} | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | \psi_{\mathbf{k},v} \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (3.81)$$

Considerando come unica componente dell'operatore momento diversa da zero quella lungo \hat{x} , devo calcolare il seguente elemento di matrice:

$$\langle \psi_{\alpha} | p_x | \psi_{\beta} \rangle = \frac{m}{\hbar} \frac{d}{dk_x} H_{\alpha,\beta}(\mathbf{k}), \quad \alpha, \beta = A, B. \quad (3.82)$$

$$\langle \psi_{\alpha} | p_x | \psi_{\beta} \rangle = \begin{bmatrix} 0 & \frac{m}{\hbar} \gamma \frac{\partial}{\partial k_x} F(\mathbf{k}) \\ \frac{m}{\hbar} \gamma \frac{\partial}{\partial k_x} F^*(\mathbf{k}) & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.83)$$

Da (3.69), (3.70), (3.65), (3.66):

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | p_x | \psi_\beta \rangle &= \cos(k_y b) (imv_F) \gamma \left[e^{ik_x a} F^*(\mathbf{k}) \sqrt{\frac{2E_k + \Delta E}{E_k^2 (2E_k - \Delta E)}} \right. \\ &\left. + e^{-ik_x a} F(\mathbf{k}) \sqrt{\frac{2E_k - \Delta E}{E_k^2 (2E_k + \Delta E)}} \right]. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Anche per la probabilità di transizione distinguiamo i due casi $\Delta E = 0$ e $\Delta E \neq 0$. Nel primo caso, l'elemento di matrice diventa:

$$\langle \psi_{\mathbf{k},c} | p_x | \psi_{\mathbf{k},v} \rangle = \cos(k_y b) (imv_F) \gamma \left[e^{ik_x a} \frac{F^*(\mathbf{k})}{E_k} + e^{-ik_x a} \frac{F(\mathbf{k})}{E_k} \right] \quad (3.85)$$

Nel secondo caso, dato che ΔE è circa $6eV$, mentre $|F(\mathbf{k})|$ è al più 3, posso sviluppare $F(\mathbf{k})$ intorno al punto \mathbf{K} :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{k},c} | p_x | \psi_{\mathbf{k},v} \rangle &= \cos(k_y b) (imv_F) \gamma \left[(-a)(-iq_x + q_y) \sqrt{\frac{2E_q + \Delta E}{E_q^2 (2E_q - \Delta E)}} \right. \\ &\left. + (-a)(iq_x + q_y) \sqrt{\frac{2E_q - \Delta E}{E_q^2 (2E_q + \Delta E)}} \right] = \frac{imv_F \gamma a}{2E_q |F(\mathbf{q})|} [-iq_x \Delta E + 2q_y E_q]. \end{aligned} \quad (3.86)$$

Sostituendo (3.86) in (3.81) la probabilità di transizione diventa:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{2m} \right)^2 m^2 v_F^2 \sum_q \left(\frac{q_y^2}{q^2} + \frac{q_x^2}{q^2} \frac{\Delta E^2}{4E_q^2} \right) \delta \left(2\sqrt{\frac{\Delta E^2}{2} + \hbar^2 v_F^2 |\mathbf{q}|^2} - \hbar\omega \right) \quad (3.87)$$

L'integrale in (3.87) si può risolvere sfruttando la proprietà della funzione Delta di Dirac:

$$\delta[f(x)] = \sum_n \frac{\delta(x - x_n)}{|f'(x_n)|}, \quad (3.88)$$

dove x_n sono gli zeri della funzione $f(x)$.

Lo zero di $f(\mathbf{q}) = 2E_q - \hbar\omega$ è $q = \frac{1}{2\hbar v_F} \sqrt{(\hbar\omega)^2 - (\Delta E)^2}$ e dunque:

$$P = \frac{e^2 A_0^2 S}{32\hbar^2} \omega \left[1 + \frac{\Delta E^2}{\hbar^2 \omega^2} \right] \theta \left(\frac{\hbar\omega}{\Delta E} - 1 \right). \quad (3.89)$$

Il coefficiente di assorbimento è definito come $\eta = \frac{I_a}{I}$, per cui da (3.89) e (3.38):

$$\eta = \pi\alpha \left[1 + \frac{\Delta E^2}{\hbar^2\omega^2} \right] \theta \left(\frac{\hbar\omega}{\Delta E} - 1 \right). \quad (3.90)$$

Dall'equazione (3.90) si evincono alcune delle proprietà ottiche del monostrato di *h-BN*:

- 1) per $\Delta E = 0$ il coefficiente di assorbimento di *h-BN* riproduce esattamente i risultati ottenuti per il grafene.
- 2) a causa del gap tra la banda di valenza e la banda di conduzione, esiste una soglia di assorbimento, infatti al di sotto del gap non c'è assorbimento per il vincolo imposto dalla funzione θ .
- 3) al di sopra della soglia di assorbimento, l'assorbanza decresce al crescere di ω , per la presenza del termine $1/\omega^2$, ma non va comunque a zero. Notiamo inoltre che per valori grandi di ω l'approssimazione di sviluppo intorno a K non è più valida.

Confrontando le previsioni teoriche ottenute con il metodo TB con i dati sperimentali sull'assorbanza [7], possiamo notare un andamento qualitativamente simile, ma ci aspettiamo un picco di assorbimento del 4,5 % anzichè di $\cong 12\%$, come riportato nel grafico sperimentale (Fig. 3.8). Inoltre l'assorbanza teorica ha una decrescita meno rapida, all'aumentare dell'energia del fotone incidente. Si nota, infine, dai risultati sperimentali, una percentuale di assorbimento sotto soglia, che non si riscontra nelle previsioni teoriche, perchè si sono trascurati effetti eccitonici.

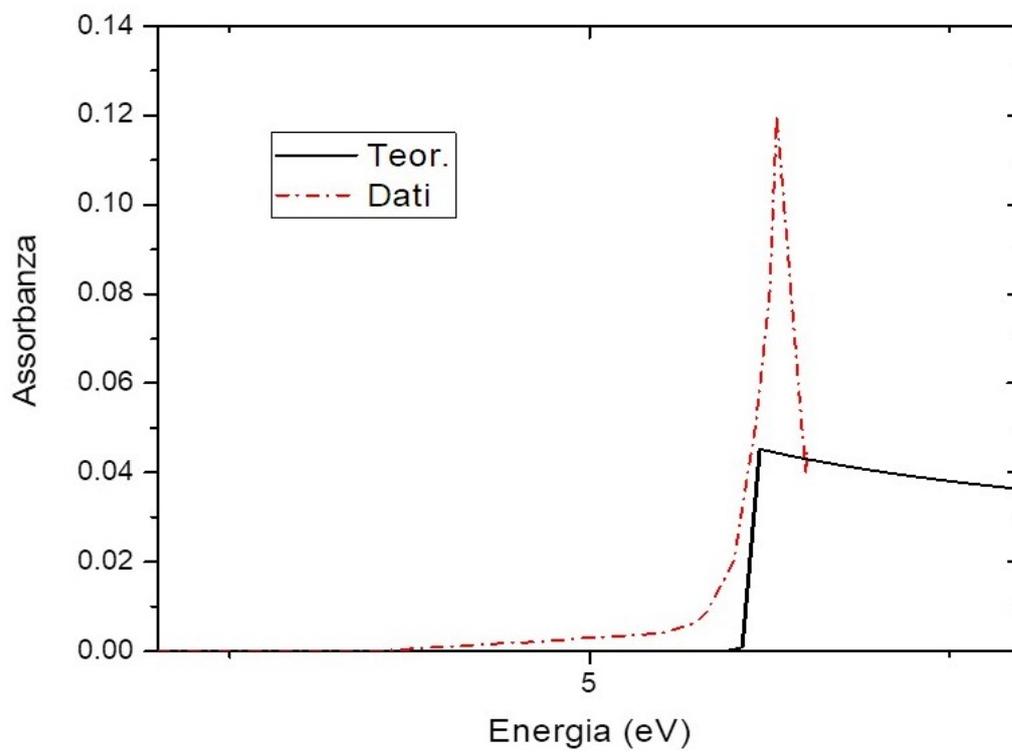


Figura 3.8: Confronto tra previsioni teoriche sull'assorbanza di *h-BN* e dati sperimentali [7].

Conclusioni

In questo lavoro di tesi ci siamo occupati del calcolo della struttura elettronica del grafene e del nitruro di boro esagonale. La natura a bande dell'energia degli elettroni nei cristalli è una diretta conseguenza della periodicità spaziale di questi ultimi, in virtù della quale gli stati cristallini elettronici possiedono una ben determinata simmetria traslazionale.

Per descrivere convenientemente questi aspetti, nel primo capitolo ci siamo soffermati sul concetto di reticolo reciproco, ovvero un insieme di punti periodicamente disposti nello spazio duale, connessi da vettori di traslazione. Infatti, dato che il vettore di propagazione \mathbf{k} di un'onda piana ha le dimensioni del reciproco di una lunghezza è utile descriverlo nello spazio duale, per illustrare le proprietà traslazionali degli stati elettronici nel cristallo. Un secondo concetto che è stato importante introdurre è quello di prima zona di Brillouin, cioè il corrispettivo nello spazio reciproco della cella di Wigner-Seitz. Quest'ultima è il volume, nello spazio diretto, che, traslato lungo tutti i vettori primitivi, riproduce l'intero cristallo, conservandone la simmetria (cubica, esagonale etc...). Entrambi i concetti introdotti sono risultati propedeutici alla dimostrazione del teorema di Bloch, nel quale abbiamo dimostrato che le energie degli elettroni nei cristalli (autovalori dell'hamiltoniana cristallina) possono essere indicizzati con i vettori \mathbf{k} della prima zona di Brillouin. L'andamento di $E(\mathbf{k})$, al variare di \mathbf{k} in BZ, rappresenta appunto la dispersione delle bande energetiche elettroniche nei cristalli. Il teorema di Bloch ci fornisce, inoltre, la forma degli stati cristallini (autofunzioni dell'hamiltoniana), ovvero onde piane, modulate su una funzione che ha la periodicità del reticolo cristallino (*funzioni di Bloch*).

Nel secondo capitolo ci siamo concentrati su uno specifico metodo per calcolare la struttura a bande, il TB semi-empirico, che si basa sull'approssimazione dell'hamiltoniana di un sistema cristallino con un hamiltoniana relativa a pochi orbitali atomici, ben localizzati nei vari punti del reticolo di Bravais. Abbiamo anzitutto esposto le assunzioni sulla base delle quali questo metodo è applicabile, tra cui la ortogonalità tra orbitali atomici a distanze molto maggiori della costante reticolare, l'approssimazione di reticolo rigido (Born-Oppenheimer) e l'approssimazione di particelle indipendenti. In questo approccio il potenziale cristallino è modeliz-

zato come sovrapposizione di orbitali atomici, centrati nei vari punti del reticolo, quindi il potenziale di cui risente il singolo elettrone è dato dalla somma del potenziale dell'atomo di partenza e di tutti i restanti potenziali atomici. Ci siamo poi proposti di trovare gli stati stazionari dell'hamiltoniana tight-binding, diagonalizzando quest'ultima su una base di somme di Bloch, ovvero combinazioni lineari di orbitali atomici localizzati. La correzione all'energia atomica consiste in un abbassamento del livello energetico dell'elettrone nel cristallo rispetto all'energia dell'elettrone nell'atomo isolato e in uno splitting che è proporzionale alla sovrapposizione tra un orbitale e un altro in un punto diverso del reticolo. Questo dà origine alla struttura a bande. Al fine di applicare il metodo TB al grafene ed a h -BN, che hanno entrambi reticoli con due atomi per cella, abbiamo esteso il ragionamento anche al caso di cristalli composti. Dato che un reticolo composto può essere visto come compenetrazione di sottoreticoli differenti, il metodo TB per questi cristalli consiste nel diagonalizzare l'hamiltoniana sulle somme di Bloch ottenute per ciascun sottoreticolo.

Nel terzo capitolo, al fine di calcolare la struttura a bande del grafene, abbiamo anzitutto specificato la sua struttura cristallina, indicando sia i vettori primitivi dei due sottoreticoli triangolari, dalla cui compenetrazione ha origine il reticolo esagonale, sia i vettori di base che specificano la posizione dei due atomi nella cella primitiva. La struttura perfettamente planare e l'ortogonalità rispetto al piano del grafene degli orbitali $2p_z$, che danno origine alle bande π , ci ha permesso di analizzare queste ultime separatamente da quelle σ . Nello specifico, ci siamo soffermati solo sulle bande π , dal momento che quelle σ , completamente riempite, non partecipano alla conduzione. Abbiamo ottenuto la dispersione delle bande π utilizzando il metodo TB semi-empirico per somme di Bloch costruite usando come orbitali localizzati gli orbitali $2p_z$ e limitandoci ad interazioni tra primi vicini. Ci siamo dunque ricondotti ad un problema 2×2 , dalla cui risoluzione abbiamo ricavato un'espressione per la banda di valenza e per quella di conduzione, ovvero gli autovalori dell'hamiltoniana TB del grafene e anche le autofunzioni corrispondenti a questi autovalori. Dall'analisi della struttura a bande del grafene all'interno della prima zona di Brillouin, abbiamo potuto constatare che la banda di valenza e quella di conduzione si intersecano nei punti non equivalenti K e K' della BZ, dove cade l'energia di Fermi. Questo ci ha permesso di classificare il grafene, dal punto di vista della conduzione, come un semimetallo. Per studiare l'hamiltoniana del grafene per energie vicine al livello di Fermi abbiamo dunque sviluppato le bande intorno al punto K, ottenendo una relazione di dispersione lineare rispetto all'impulso \mathbf{q} degli elettroni in vicinanza del punto K. Questo è un effetto del potenziale periodico che rende il grafene un caso eccezionale nell'ambito della fisica dello stato solido, dato che l'equazione che governa il moto degli elettroni nei punti K e K' assume una forma simile all'equazione di Dirac per fermioni a massa a riposo nulla, piuttosto che avere la forma dell'equazione di

Schrödinger. Infine abbiamo calcolato il coefficiente di assorbimento del grafene. Per la natura quantomeccanica del processo, al fine ottenere la intensità assorbita abbiamo calcolato la probabilità di transizione per unità di tempo dalla banda di valenza a quella di conduzione, a fissato \mathbf{k} . Nello specifico, per calcolare questa probabilità abbiamo sfruttato un risultato noto in letteratura [6], secondo il quale l'elemento di matrice dell'operatore momento tra somme di Bloch si può riscrivere in termini del gradiente dell'hamiltoniana TB. Il risultato ottenuto mostra che il coefficiente di assorbimento dipende direttamente dalla costante di struttura fine e dunque che la trasmittanza è quasi pari all'unità, a conferma dei dati sperimentali sulla trasparenza del grafene alla luce visibile.

Come prospettive di lavoro future potremmo calcolare la struttura a bande del grafene con metodo TB, includendo interazioni tra atomi secondi vicini, terzi vicini, etc... Inoltre l'approccio in questa tesi adoperato per derivare la struttura elettronica del grafene *monolayer*, potrebbe essere applicato per il grafene *bilayer*, sia con una sequenza di stracking degli strati di tipo AA che AB, in cui il secondo strato di grafene è ruotato rispetto al primo di un vettore uguale al lato dell'esagono.

Infine, per calcolare la struttura a bande di *h-BN*, abbiamo individuato la sua struttura cristallina e abbiamo diagonalizzato l'hamiltoniana sulle somme di Bloch, tenendo conto che, in questo caso, gli atomi nella base hanno energie differenti. Questo ci ha condotto ad un problema 2×2 , dalla cui risoluzione abbiamo ottenuto la banda di valenza e la banda di conduzione di h-BN. La rappresentazione di queste bande lungo le linee ad alta simmetria della prima zona di Brillouin del reticolo esagonale di *h-BN*, ha mostrato l'esistenza di un *gap* di 6 eV tra banda di valenza e banda di conduzione in corrispondenza del punto K , che sussiste per ogni punto della BZ. Questo ci ha permesso di classificare il nitruro di boro esagonale come un isolante. Inoltre, per analizzare la struttura a bande vicino all'energia di Fermi, abbiamo sfruttato il fatto che il *gap* fosse sufficientemente grande da permettere uno sviluppo della banda attorno al punto K. L'intervallo di energie entro cui lo sviluppo di $E(\mathbf{k})$ intorno a questo punto è una buona rappresentazione della struttura a bande è qualche eV. In questo intervallo di energie abbiamo dunque calcolato la probabilità di transizioni ottiche verticali tra la banda di conduzione e quella di valenza di *h-BN*, al fine di ottenere un'espressione per il suo coefficiente di assorbimento. Il risultato ottenuto mostra che, come il grafene, anche *h-BN* è trasparente alla luce visibile, ma esiste una soglia di assorbimento dovuta al *gap*, al di sotto della quale l'assorbanza è nulla. Abbiamo inoltre confrontato le previsioni teoriche ottenute con il metodo TB con dati sperimentali sull'assorbanza [7]. L'andamento è qualitativamente simile, ma notiamo un picco di assorbimento del 4,5 % anziché di $\cong 12\%$ e una decrescita meno rapida, all'aumentare dell'energia del fotone incidente. Si nota inoltre, dai risultati sperimentali, una percentuale di assorbimento sotto soglia.

Come prospettive di lavoro future si potrebbe migliorare il calcolo della struttura

elettronica di *h-BN*, andando oltre il modello TB semi-empirico e anche pensare di applicare questo metodo ad *h-BN bilayer*. Dal punto di vista delle proprietà ottiche, si potrebbero considerare effetti eccitonici che permetterebbero di spiegare l'esistenza di un assorbimento al di sotto del *gap*.

Appendice A

Dinamica degli elettroni nella teoria a bande

In un modello semiclassico è utile introdurre i concetti di velocità, momento cristallino e massa efficace di un elettrone in una banda, che, in fisica dello stato solido, è la massa che una particella all'interno del cristallo assume, inglobando gli effetti di potenziale cristallino periodico. Per semplificare la trattazione, ci limitiamo a una discussione nel caso unidimensionale.

A.1 Velocità e momento cristallino

Consideriamo un elettrone libero, di autovalori e autofunzioni rispettivamente $W(x) = 1/\sqrt{L}e^{ikx}$ e $E(k) = \hbar^2 k^2/2m$, dove L è la lunghezza del cristallo. Le onde piane sono autofunzioni dell'operatore $p = -i\hbar d/dx$ di autovalore $\hbar k$, che rappresenta il momento dell'elettrone libero. Nel caso di un elettrone in un potenziale periodico, concentrandoci su una data banda e indicando con $E(k)$ e $\psi(k, x)$ le energie e le funzioni d'onda al variare di k nella BZ, notiamo che la funzione di Bloch non è, in generale, un'autofunzione dell'operatore momento e $\hbar k$ non può essere considerato il momento dell'elettrone nello stato $\psi(k, x)$. Infatti:

$$p\psi(k, x) = -i\hbar \frac{d}{dx} [e^{ikx} u(k, x)] = \hbar k \psi(k, x) + e^{ikx} (-i)\hbar \frac{d}{dx} u(k, x). \quad (\text{A.1})$$

Scrivendo $\psi(k, x)$ come combinazione lineare di onde piane di vettori d'onda k , $k \pm 2\pi/a, k \pm 4\pi/a \dots$, con a passo del reticolo, i possibili valori che una misura dell'osservabile p sulle funzioni di Bloch $\psi(k, x)$ può restituire sono $\hbar k, \hbar k \pm \hbar 2\pi/a, \hbar k \pm \hbar 4\pi/a \dots$. Per questo motivo, $\hbar k$ è definito come quasi-momento o momento cristallino di un elettrone in un cristallo, volendo con ciò sottolineare

che $\hbar k$ è definito entro valori arbitrari interi di $\hbar 2\pi/a$.

La velocità semiclassica dell'elettrone o velocità di gruppo è definita a partire dal valor medio dell'operatore momento sugli stati $\psi(k, x)$:

$$v(k) = \left\langle \psi(k, x) \left| \frac{p}{m} \right| \psi(k, x) \right\rangle. \quad (\text{A.2})$$

Possiamo derivare un'espressione per la velocità di gruppo a partire dall'elemento di matrice dell'energia sugli stati di Bloch, derivandolo rispetto a k , e ottenendo:

$$\left\langle u(k, x) \left| \frac{\hbar}{m}(p + \hbar k) \right| u(k, x) \right\rangle = \frac{dE(k)}{dk}. \quad (\text{A.3})$$

Scrivendo $u(k, x) = e^{-ikx}\psi(k, x)$, la velocità di gruppo è:

$$v(k) = \left\langle \psi(k, x) \left| \frac{p}{m} \right| \psi(k, x) \right\rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}. \quad (\text{A.4})$$

La velocità dell'elettrone in uno stato k di una data banda coincide con il gradiente della curva di dispersione della banda stessa.

A.2 Massa efficace dell'elettrone in un cristallo

La *massa efficace* dell'elettrone è data, invece, dalla curvatura della curva di dispersione. L'azione di un campo elettrico esterno F (uniforme e diretto nella direzione delle x positive), in un tempo dt , sull'elettrone è aumentare la sua energia di:

$$dE = (-e) F v dt = (-e) F \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} dt \implies \frac{dk}{dt} = (-e) F \frac{1}{\hbar}. \quad (\text{A.5})$$

Quando l'elettrone *esplora* un'unica banda, un'espressione semiclassica della sua accelerazione si ottiene derivando la velocità di gruppo rispetto al tempo:

$$\frac{dv(k)}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} (-e) F. \quad (\text{A.6})$$

L'equazione (A.6) è l'equazione del moto di Newton, quando compaiono solo le forze esterne, se la massa efficace dell'elettrone è definita come:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}. \quad (\text{A.7})$$

Dato che la massa efficace è in relazione alla curvatura della curva di dispersione $E(k)$, può differire molto dalla massa nuda dell'elettrone, potendo essere anche negativa.

Bibliografia

- [1] Grosso G., Pastori Parravicini G., *Solid State Physics*, Elsevier, 2014.
- [2] Ashcroft N., Mermin N. D., *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [3] de Podesta M., *Understanding the Properties of Matter*, Taylor and Francis, 2001.
- [4] Ninno D., *Lectures Notes on Graphene*, 2016.
- [5] Jingang Wang, Fengcai Ma, Wenjie Liang, Mengtao Sun, *Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures*, Materials Today Physics, 2017, Volume 2, 6-34.
- [6] Thomas Garm Pedersen, Kjeld Pedersen, Thomas Brun Kriestensen, *Optical matrix elements in tight-binding calculations*, Physical Review B, Volume 63, 2001.
- [7] Ki Kang Kim, Allen Hsu, Xiaoting Jia, Soo Min Kim *et al.*, *Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition*, Nano Letters, 2012, Volume 12, 161-166.