



POLITECNICO
MILANO 1863

Elettronica dello Stato Solido

Prof. Daniele Ielmini

Appunti di Mattia Marinoni



Dipartimento di Elettronica
Anno Accademico 2020/2021

Indice

I	Meccanica quantistica	4
1	I cristalli	5
1.1	Struttura della materia	5
1.2	Struttura cristallina	6
1.2.1	Celle nei metalli	7
1.2.2	Struttura diamante	10
1.3	Indici di Miller	11
2	La crisi della fisica classica	13
2.1	Radiazione di corpo nero	13
2.1.1	Cenni storici	13
2.1.2	Radianza spettrale $R_T(\nu)$	13
2.1.3	La cavità	14
2.1.4	La tesi di Rayleigh-Jeans	18
2.1.5	Il postulato di Planck	19
2.2	Effetto fotoelettrico	21
2.2.1	Introduzione	21
2.2.2	L'esperimento	22
2.2.3	La soluzione di Einstein	24
2.3	Diffrazione da particelle	25
2.3.1	La simmetria della Natura	25
2.3.2	Una conferma sperimentale	25
2.3.3	L'approccio statistico	27
3	L'equazione di Schrödinger	29
3.1	L'equazione	29
3.2	Interpretazione fisica	30
3.2.1	Valore di aspettazione	30
3.2.2	Flusso di probabilità	32
3.3	Equazione tempo-indipendente	32
3.3.1	Autofunzioni	33
3.3.2	Quantizzazione dell'energia	33
4	Potenziali monodimensionali non confinati	34
4.1	Particella libera	34
4.1.1	Direzione dell'onda	34
4.1.2	Densità di probabilità	35
4.1.3	Flusso di probabilità	35
4.1.4	Velocità di fase e di gruppo	35
4.1.5	Relazione di dispersione	35

4.2	Gradino di potenziale	36
4.2.1	Regione $x < 0$	36
4.2.2	Regione $x > 0$	36
4.3	Barriera di potenziale	40
4.3.1	Caso $E < V_0$	41
4.3.2	Caso $E > V_0$	41
4.4	Tunneling	42
4.4.1	Approssimazione WKB	43
4.4.2	Formula di Fowler-Nordheim	44
4.5	Stati non stazionari	44
5	Particelle confinate	47
5.1	Buca a pareti infinite	47
5.1.1	Condizioni al contorno	48
5.1.2	Condizioni sulle derivate e autovalori	48
5.1.3	Normalizzazione	49
5.1.4	Onde stazionarie	50
5.2	Buca a pareti finite	51
5.2.1	Funzione pari	51
5.2.2	Funzione Dispari	52
5.2.3	Soluzione	52
5.3	Oscillatore armonico	54
5.4	Buche accoppiate	55
5.4.1	Delta di potenziale	55
5.4.2	Tipi di accoppiamento	57
5.5	Stati non stazionari	59
II	Teoria delle bande	60
6	Struttura energetica del reticolo cristallino	61
6.1	Introduzione	61
6.2	Teorema di Bloch	62
6.3	Modello di Krönig-Penney	63
6.3.1	Condizioni al contorno	64
6.3.2	Condizioni di periodicità	65
6.3.3	Soluzione del sistema	66
6.4	Casi particolari	67
6.4.1	Condizioni al contorno	68
6.5	Weak binding	68
6.5.1	Riflessione di Bragg	68
6.5.2	Interpretazione fisica	70
6.6	Tight binding	72
7	Moto di un elettrone in un cristallo	74
7.1	Modello semiclassico	74
7.2	Massa efficace	75
7.3	Popolamento delle bande ($T = 0 K$)	75
7.4	Corrente a $T > 0 K$	76
7.5	Oscillazioni di Bloch	77
7.6	Modello di Drude	78

8	Struttura a bande in due e tre dimensioni	79
8.1	Il reticolo reciproco	79
8.2	Struttura a bande del reticolo reciproco	80
8.2.1	Due dimensioni	80
8.2.2	Tre dimensioni	82
8.3	Gap diretto e gap indiretto	85
8.3.1	Proprietà ottiche	86
8.3.2	Dipendenza dalla temperatura	86
9	Statistica dei portatori	87
9.1	Densità di stati in approssimazione parabolica	88
9.1.1	Caso monodimensionale	88
9.1.2	Caso bidimensionale	89
9.1.3	Caso tridimensionale	90
9.1.4	Massa efficace DOS	91
9.1.5	Massa di conduzione	91
9.2	Statistica di particelle	92
9.2.1	Statistica di Fermi-Dirac	92
9.2.2	Statistica di Bose-Einstein	94
9.2.3	Statistica di Maxwell-Boltzmann	95
9.2.4	Conclusioni	95
10	Concentrazione di portatori all'equilibrio	96
10.1	Concentrazione nei metalli	96
10.2	Concentrazione nei semiconduttori	97
10.2.1	Semiconduttori intrinseci	97
10.2.2	Semiconduttori estrinseci	99
III	Trasporto dei portatori	106
11	Trasporto elettrico nei semiconduttori	107
11.1	Diagramma a bande	107
11.2	Corrente di deriva	108
11.3	Corrente di diffusione	110
12	Equazioni del trasporto	112
12.1	Modello <i>drift/diffusion</i>	112
12.2	Equazione di continuità	113
12.2.1	Stato stazionario disuniforme	114
12.2.2	Stato transitorio uniforme	114
12.2.3	Stato transitorio disuniforme	114
12.3	Generazione e ricombinazione	115
12.3.1	Generazione	116
12.3.2	Ricombinazione	116
12.3.3	Modello di Shockley-Hall-Read	117

Parte I

Meccanica quantistica

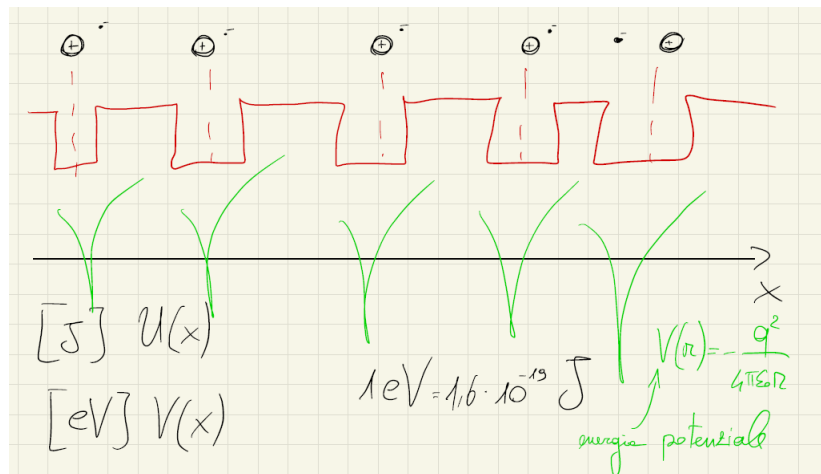
Capitolo 1

I cristalli

1.1 Struttura della materia

In generale, ai fini di classificare i materiali in base alla loro capacità di trasportare portatori di carica, possiamo suddividere i solidi in tre categorie: **CONDUTTORI**, **SEMICONDUTTORI** e **ISOLANTI**.

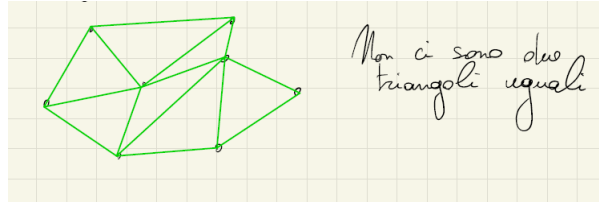
Conduttori I conduttori sono principalmente metalli. Gli atomi di un qualsiasi metallo sono disposti in una struttura particolare, nella quale vengono ceduti molto facilmente gli elettroni determinando così la formazione di ioni positivi, rappresentabili come *buche di potenziale*.



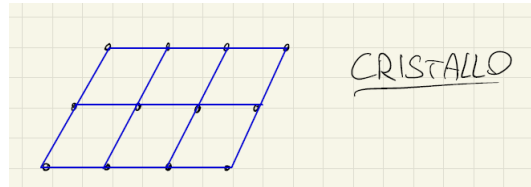
In tale struttura, l'elettrone è accelerato quando è vicino alle buche, oppure viene catturato, con conseguente liberazione di energia. È opportuno notare che la Fisica classica non dispone degli strumenti necessari per descrivere questo fenomeno.

Semiconduttori e Isolanti Trattati i conduttori, la materia può assumere tre strutture, dalle quali dipende la conducibilità:

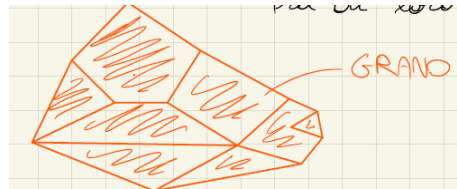
- **Struttura amorfa:** Gli atomi sono disposti casualmente; questa struttura è tipica degli isolanti.



- **Struttura cristallina:** Gli atomi assumono una disposizione regolare.



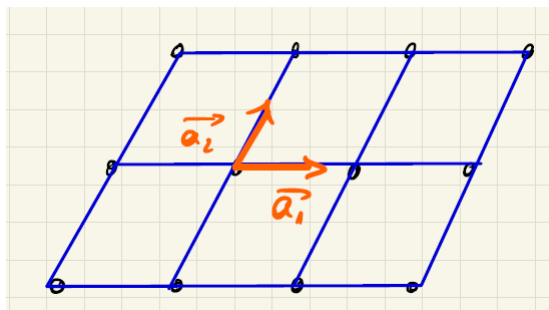
- **Struttura policristallina:** Più cristalli, orientati casualmente, sono uniti attraverso i bordi di grano, difetti fastidiosi per la conduzione elettronica.



1.2 Struttura cristallina

Tipicamente, i semiconduttori si presentano in forma cristallina, pertanto è ragguardevole approfondire lo studio di questa particolare struttura.

Concetto di cella unitaria Così come può suggerire la denominazione stessa, la cella unitaria è una piccola porzione di qualsiasi cristallo che può essere impiegata per ricostruire completamente il reticolo.

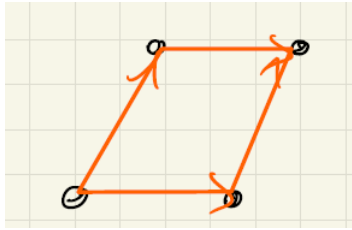


Introducendo due o tre vettori (a seconda che si consideri un reticolo 2D o 3D) e sfruttando la periodicità del reticolo, è possibile descriverlo come combinazione lineare dei sopracitati vettori:

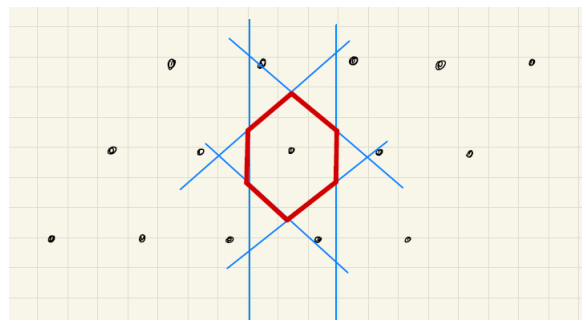
$$R = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (+n_3 \vec{a}_3)$$

Dove R è detto *Reticolo di Bravais*.

Scelta della cella La più piccola cella rappresentabile è chiamata cella primitiva; è utile perchè è possibile traslarla ovunque nel reticolo senza creare sovrapposizioni. Nonostante la figura possa trarre in inganno, questa cella contiene un solo atomo, poichè gli altri tre sono condivisi con le celle limitrofe.

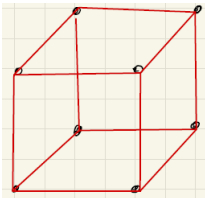


Tuttavia, convenzionalmente sono preferibili le celle che mostrano simmetria, come la *cella di Wiegner-Seitz*.

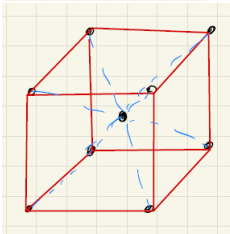


1.2.1 Celle nei metalli

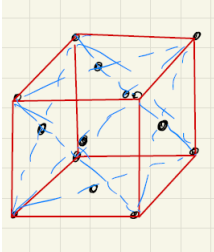
I metalli presentano prevalentemente un reticolo cubico, suddivisibile in tre sottocategorie:



1) Cubico semplice



2) Cubico a corpo centrato (BCC)



3) Cubico a facce centrate (FCC)

Packing Factor Il *Packing Factor* è un indice che descrive in percentuale la quantità di spazio occupata dagli atomi all'interno di una cella; esso si definisce come il rapporto tra il volume occupato dal singolo atomo (coincidente con il volume di una sfera di raggio R centrata nell'atomo) e il volume della cella di lato a , il tutto moltiplicato per il numero N di atomi contenuti nel reticolo.

$$PF \triangleq N \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$$

Si calcoli il PF nei tre casi precedenti, sfruttando alcune considerazioni geometriche:

1. Cubico semplice

$$\begin{cases} a = 2R \\ N = \frac{8}{8} = 1 \\ PF = \frac{\pi}{6} = 0,52 \end{cases}$$

il 52% del volume è occupato da atomi.

2. BCC

$$\begin{cases} a = \frac{4}{\sqrt{3}}R \\ N = 1 + 1 = 2 \\ PF = \pi \frac{\sqrt{3}}{8} = 0,68 \end{cases}$$

il 68% del volume è occupato da atomi.

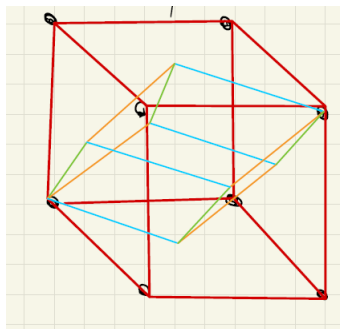
3. FCC

$$\begin{cases} a = \frac{4}{\sqrt{2}}R \\ N = 1 + \frac{6}{2} = 4 \\ PF = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 \end{cases}$$

il 74% del volume è occupato da atomi.

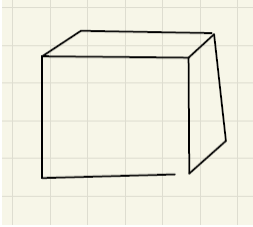
I metalli riducono così la distanza tra le loro celle.

BCC e FCC NON sono celle primitive: è necessaria una complessa combinazione lineare dei vettori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 per ricavarle.

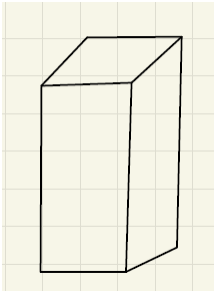


In natura esistono 14 reticoli di Bravais, suddivisi in 7 sistemi:

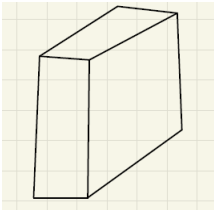
1. cubico (semplice,BCC,FCC)



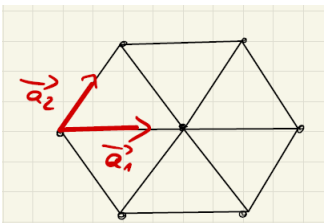
2. tetragonale (2 reticoli)



3. ortorombico (4 reticoli)



4. esagonale



5. trigonale

6. triclino

7. monoclino (2 reticoli)

1.2.2 Struttura diamante

Gli elementi del IV gruppo della tavola periodica (C, Si, Ge) hanno una struttura diversa rispetto a quella dei metalli; quella del grafene, ad esempio, non è infatti considerabile come un reticolo, poichè la combinazione lineare dei vettori non permette sempre di identificare punti occupati da atomi.

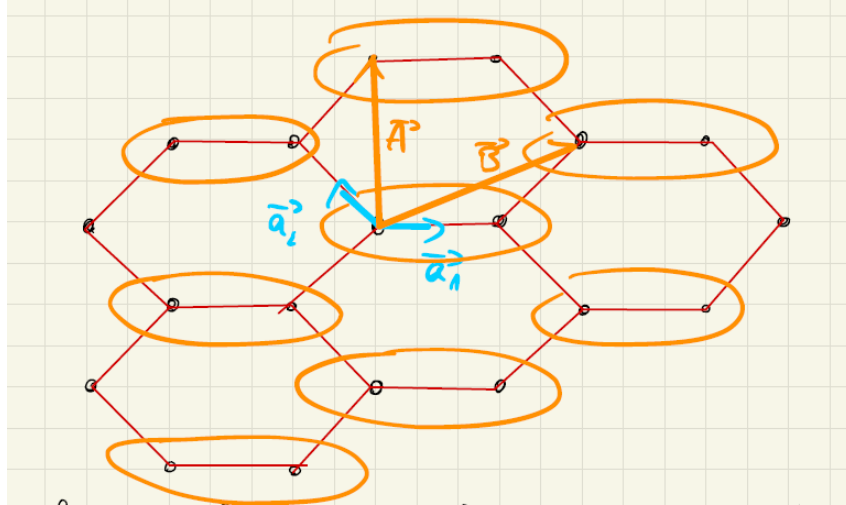


Figura 1.1: La base è formata dagli atomi cerchiati in arancione

Ci si può, tuttavia, ricondurre ad un "reticolo" con l'introduzione del concetto di base, intesa come il raggruppamento di più atomi ripetuto con regolarità.

Struttura del Silicio Si prenda in esame il Silicio; la sua struttura è riconducibile ad un reticolo di Bravais se, considerando un FCC, si trasla un secondo cubo identico a questo per $\frac{1}{4}$ di diagonale, lasciando così 4 atomi all'interno del cubo.

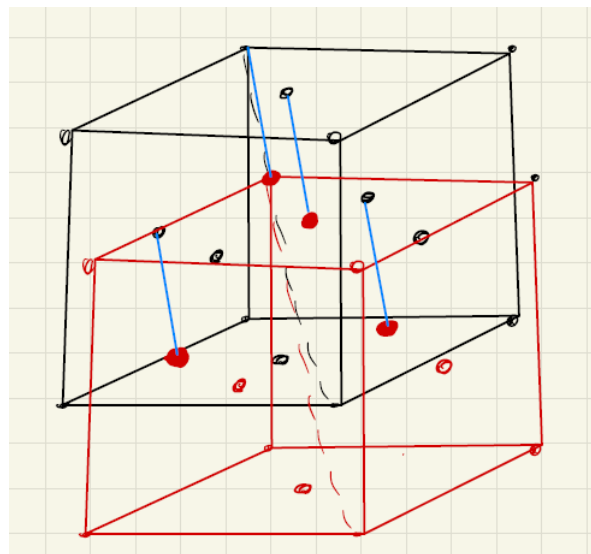
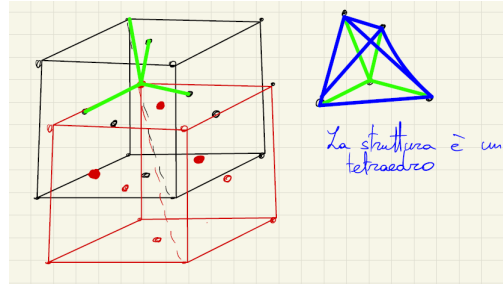


Figura 1.2: La base è segnata dalle linee blu

Se poi si considerano i primi vicini, la struttura assume la forma di un tetraedro.



Considerando, poi, che $PF = \pi \frac{\sqrt{3}}{16} = 0,34$, potrebbe sorprendere che una struttura così vuota sia così frequente in natura: ciò è infatti dovuto al fatto che negli elementi del IV gruppo la priorità è data alla direzionalità dei legami a causa dell'ibridizzazione sp^3 degli orbitali atomici. Si può infine concludere che il comportamento elettronico dei materiali dipende dalle bande di valenza.

NOTA: Il GaAs ha una struttura particolare detta Wurtzite.

1.3 Indici di Miller

Gli indici di Miller si usano per identificare i piani e le direzioni in un cristallo; il loro impiego è fondamentale per la trattazione dei semiconduttori. Per trovare gli indici si segue tale procedimento:

PIANI

- i Si prende l'intercetta tra il piano e gli assi di riferimento;
- ii Si calcola l'inverso delle coordinate;
- iii Si fa l'*mcm* tra le coordinate e si mantengono solo i numeratori nelle rispettive posizioni.

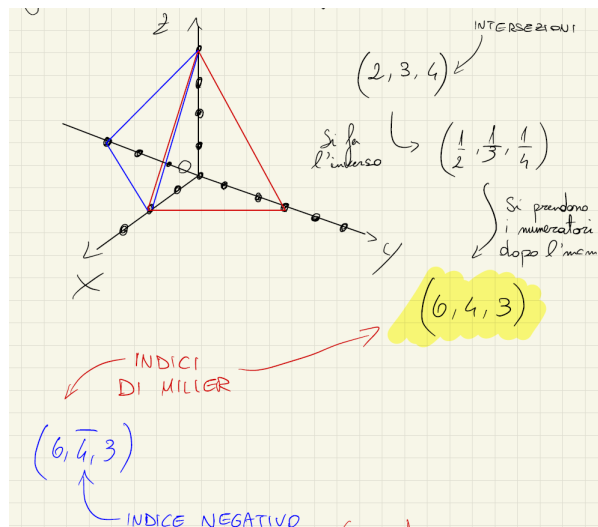
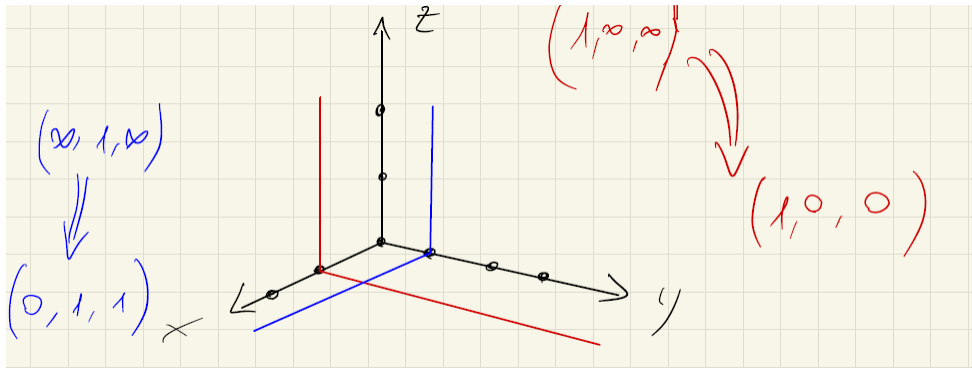


Figura 1.3: Per le coordinate negative, si mette un $\bar{}$ sopra.

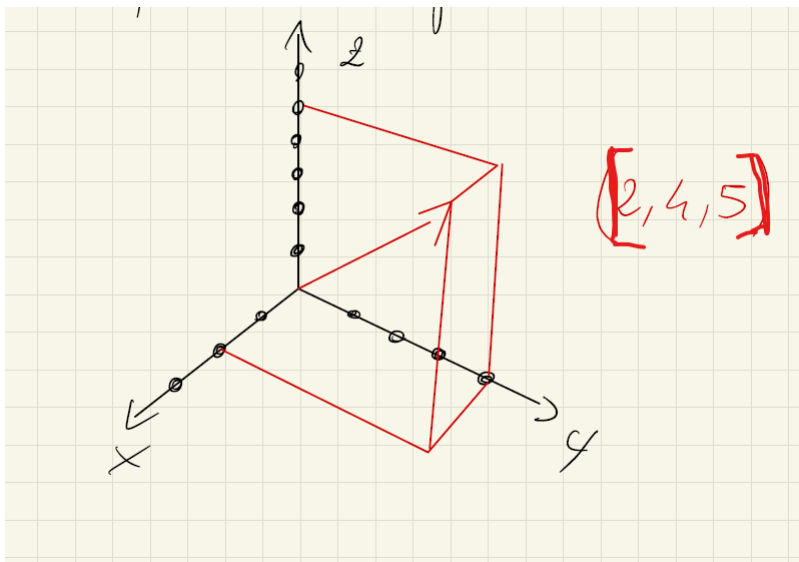
Se un piano è parallelo ad un'asse, l'intercetta da prendere si può considerare ∞ .



Nel caso del reticolo cubico, i piani paralleli alle facce del cubo sono tutti equivalenti, pertanto si possono identificare con $\{100\}$.

DIREZIONI

- i Si sceglie una vettore per ogni direzione considerata;
- ii Si scompone il vettore sugli assi di riferimento;
- iii Si ripete lo stesso procedimento di prima, ma si mettono le coordinate in [] (direzioni equivalenti con $\langle \rangle$).



Capitolo 2

La crisi della fisica classica

2.1 Radiazione di corpo nero

2.1.1 Cenni storici

La fisica classica, nonostante sia sufficiente per descrivere i fenomeni macroscopici e a basse velocità della natura, quando si va a indagare nell'ultrapiccolo o nell'ultraveloce presenta grossi limiti; è necessario pertanto ricorrere a due nuove branche della Fisica: la fisica quantistica (sic!) e la fisica relativistica. Planck per primo, insieme ad Einstein, all'inizio del XX secolo, getta le basi per la teoria quantistica, poi sviluppata con maggior vigore verso la fine degli anni '20 da Schrödinger. Oggetto di questo studio è innanzitutto la radiazione termica, intesa come la radiazione emessa da un corpo per effetto della sua temperatura; in particolare, se si considera un corpo qualsiasi prima a temperature basse, poi elevate, si può notare che nel primo caso si ha visibilità dell'oggetto grazie alla luce che viene riflessa sulla sua superficie, mentre nel secondo è esso stesso a emettere luce. Per semplificare lo studio, è utile esaminare gli effetti della radiazione su un corpo completamente nero, poichè assorbe tutta la luce possibile.

2.1.2 Radianza spettrale $R_T(\nu)$

La radiazione spettrale di corpo nero è descritta dalla quantità $R_T(\nu)$, detta radianza spettrale, definita in modo tale che $R_T(\nu)d\nu$ sia l'energia emessa per unità di tempo e per unità di frequenza nell'intervallo $[\nu, \nu + d\nu]$ da una superficie unitaria alla temperatura T . La radianza spettrale dipende dalla temperatura: il valore massimo di $R_T(\nu)$ occupa, infatti, frequenze più alte all'aumentare di T .

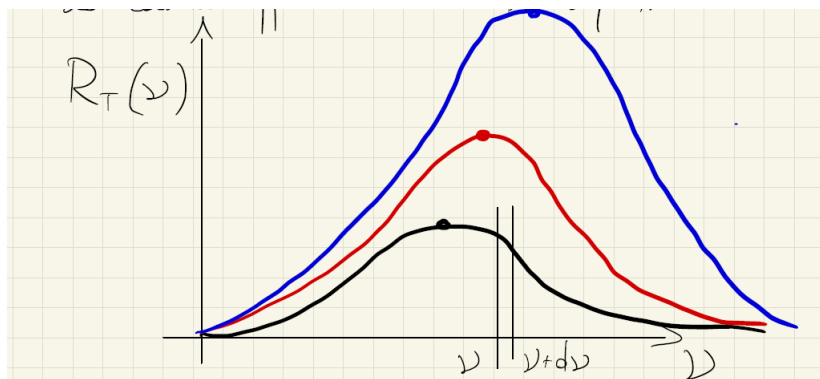


Figura 2.1: I tre colori rappresentano tre temperature diverse

È infatti vero che $\nu_{MAX} \propto T$, come è descritto dalla *legge di Wien*:

$$\lambda_{MAX}T = 2,9 \cdot 10^{-3} m K$$

Se poi si integra la radianza spettrale per tutte le frequenze si ottiene l'energia totale emessa per unità di tempo e per unità di superficie dal corpo nero, ovvero

$$R_T = \int_0^{+\infty} R_T(\nu) d\nu$$

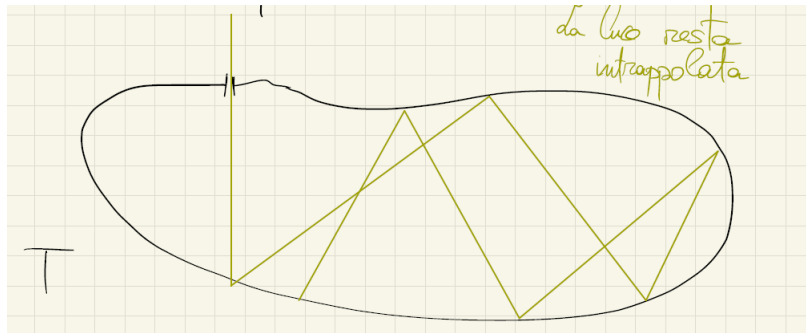
dove R_T è la radianza. Vale, inoltre, per la *legge di Stefan*

$$R_T = \sigma T^4$$

con $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$ costante di Stefan-Boltzmann; questa legge spiega come sia possibile che l'energia transiti dal sole alla Terra.

2.1.3 La cavità

Un altro esempio di corpo nero particolarmente importante per il suo valore sperimentale si può trovare se si considera un oggetto cavo collegato all'esterno tramite una fessura: la radiazione, entrando nella cavità, incide sulla sua superficie interna a temperatura T uniforme e rimane intrappolata. La fessura della cavità è pertanto considerabile come corpo nero. È utile in questo caso introdurre una nuova grandezza che descriva la radiazione spettrale all'interno della cavità in termini di densità di energia $\rho_T(\nu)$, detta radiazione di cavità, definita come l'energia per unità di volume alla temperatura T nell'intervallo $[\nu, \nu + d\nu]$.



È evidente che

$$\rho_T(\nu) \propto R_T(\nu)$$

Definita la cavità, si procede con analizzare cosa succede alla radiazione termica al suo interno; per fare ciò, prendendo una cavità di forma cubica, dato che il raggio incidente sulle pareti è coincidente a quello riflesso, si può descrivere la radiazione tramite **onde stazionarie** (campo elettrico nullo sulle pareti) nei casi monodimensionale, bidimensionale e tridimensionale.

Cavità monodimensionale

Il primo caso (ed è anche il più semplice) è quello di una cavità in una dimensione. L'equazione del campo elettrico $E(x, t)$ per un'onda stazionaria monodimensionale è

$$E(x, t) = E_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \sin(2\pi \nu t)$$

dove λ è la lunghezza d'onda, ν è la frequenza ed E_0 è l'ampiezza dell'onda. È noto che

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

con c velocità della luce. Si noti che l'equazione precedente ha una componente spaziale ($\sin(\frac{2\pi x}{\lambda})$) e una temporale ($\sin(2\pi\nu t)$). Dal momento che l'ampiezza risulta nulla $\forall t$ se $\frac{2x}{\lambda} = 0, 1, 2, 3, \dots$, si può concludere che solo determinati **modi** possano essere propri dell'onda affinché essa sia stazionaria. Bisogna quindi impostare lunghezze d'onda appropriate; per fare ciò si pone, innanzitutto, l'origine della cavità in $x = 0$ e l'altro estremo in $x = a$, poi si impone che in $x = a$

$$\frac{2a}{\lambda} = n \quad \left(\Rightarrow a = n \frac{\lambda}{2} \right)$$

con $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

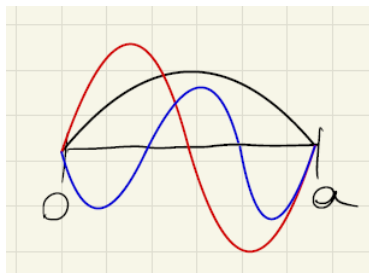
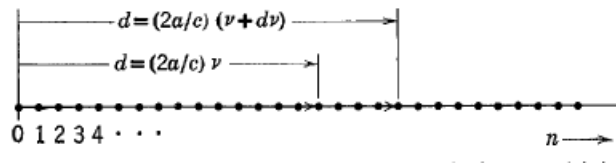


Figura 2.2: $n = 1$; $n = 2$; $n = 3$

Convertendo opportunamente in frequenza

$$\nu = n \frac{c}{2a}$$

si ha una sintesi delle frequenze possibili, rappresentabili su un diagramma avente sull'asse delle ascisse un punto per ogni valore possibile di n , distanziati, per la relazione precedente, di $\frac{c}{2a}$.



Se, infine, si considera l'intervallo $[\nu, \nu + d\nu]$, si possono ricavare i valori ricercati, chiamati $N(\nu)d\nu$, semplicemente contando i punti che ivi ricadono. Poichè i punti sono equidistanti, è logico credere che siano proporzionali a $d\nu$, ma indipendenti da ν ; infatti

$$N(\nu)d\nu = 2 \frac{2a}{c} d\nu$$

dove il **2** è aggiunto per tener conto dei due possibili stati di polarizzazione dell'onda.

Cavità bidimensionale

É analogo al precedente caso trattato, cambia solo la componente spaziale:

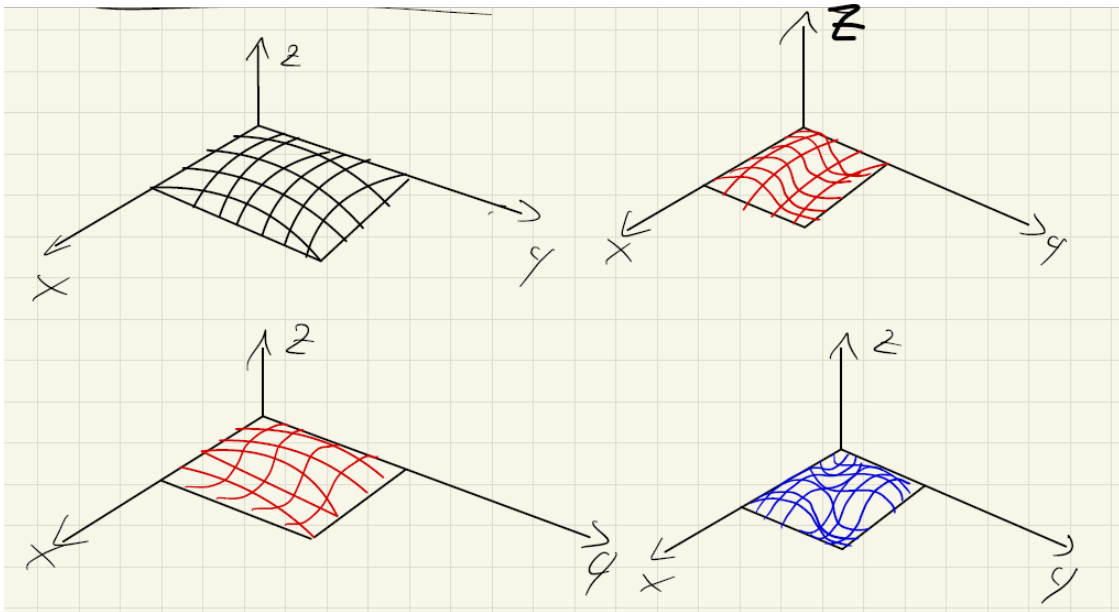
$$E(x, y, t) = E_0 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(\omega t)$$

perciò

$$\begin{cases} a = n_x \frac{\lambda_x}{2} \\ k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = n_x \frac{\pi}{a} \end{cases}$$

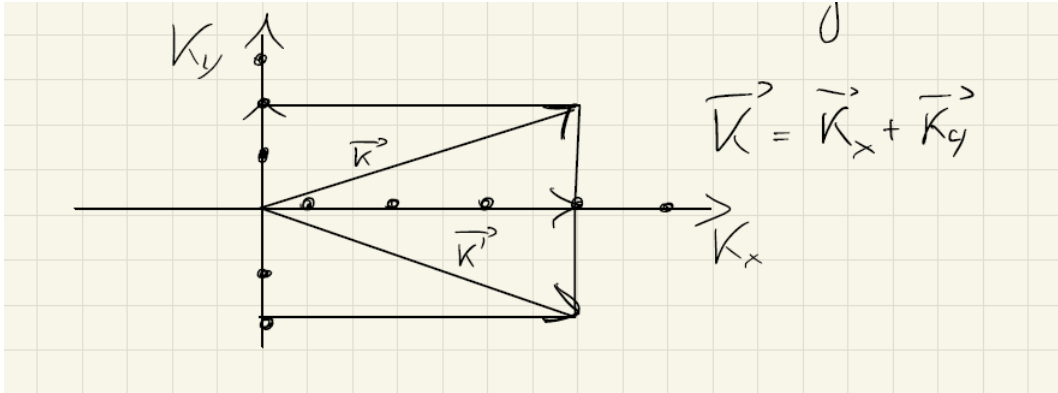
e

$$\begin{cases} a = n_y \frac{\lambda_y}{2} \\ k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y} = n_y \frac{\pi}{a} \end{cases}$$



Bisogna ora trovare la corrispondenza tra λ_x , λ_y e ν . si riscrive l'equazione del campo elettrico in questo modo:

$$\begin{aligned} E(x, y, t) &= E_0 \frac{e^{ik_x x} - e^{-ik_x x}}{2i} \frac{e^{ik_y y} - e^{-ik_y y}}{2i} \sin(\omega t) = \\ &= -\frac{E_0}{4} \left[e^{i(k_x x + k_y y)} + e^{-i(k_x x + k_y y)} - e^{i(k_x x - k_y y)} - e^{-i(k_x x - k_y y)} \right] \sin(\omega t) = \\ &= -\frac{E_0}{2} [\cos(k_x x + k_y y) - \cos(k_x x - k_y y)] \sin(\omega t) = \\ &= -\frac{E_0}{2} \left[\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) - \cos(\vec{k}' \cdot \vec{r}) \right] \sin(\omega t) \end{aligned}$$



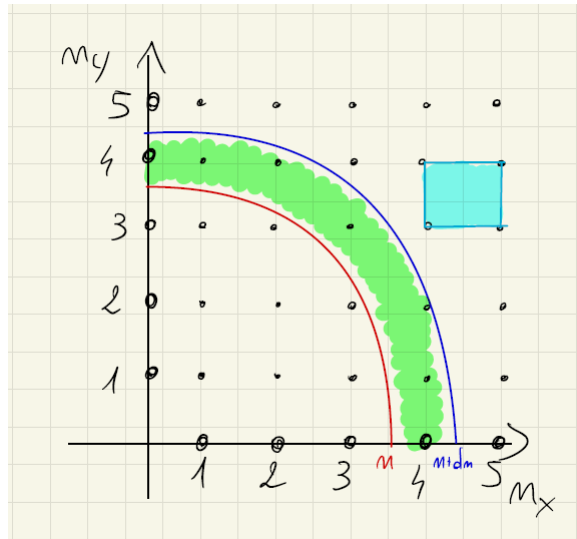
I modi, in questo caso, sono generati dalla combinazione dei due coseni

A questo punto è immediato considerare che

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \frac{\pi}{a} \sqrt{n_x^2 + n_y^2} = \frac{\pi}{a} n$$

con $n \in \mathcal{R}$

Per trovare il numero di modi si procede in modo analogo a prima, solo che $N(\nu)d\nu = N(n)dn$ è dato dal numero di punti compresi nella corona circolare nell'intervallo $[n, n + dn]$.



Infine, considerando che

$$N(n)dn = 2 \frac{2\pi n dn}{4} = \pi n dn$$

e

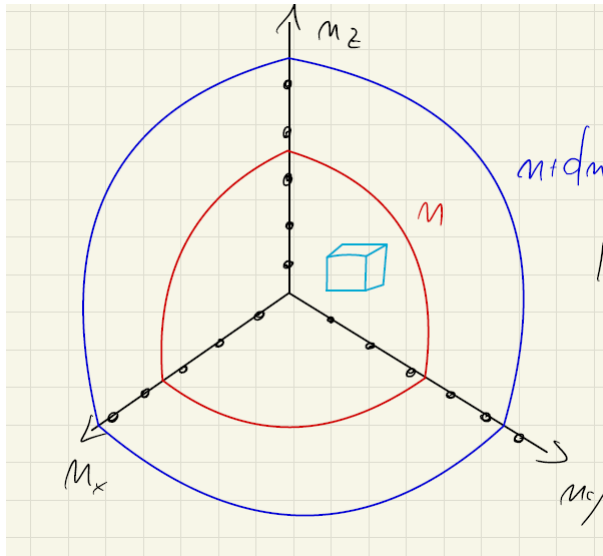
$$dn = \frac{2a}{c} d\nu$$

si ottiene

$$N(\nu)d\nu = \pi \left(\frac{2a}{c}\right)^2 \nu d\nu$$

Cavità tridimensionale

Il procedimento è sempre lo stesso, con $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$. In questo caso è lecito considerare il primo ottante di una sfera.



$$N(\nu)d\nu = \pi \left(\frac{2a}{c} \right)^3 \nu^2 d\nu$$

2.1.4 La tesi di Rayleigh-Jeans

Ottenuto, così, il numero di onde stazionarie nella cavità, si procede ora a stimare l'energia totale posseduta da ciascun'onda di frequenza ν , impiegando la teoria classica di Rayleigh-Jeans. È noto che $\mathcal{I} \sim E^2$ per quanto riguarda una singola onda, ma poichè si ha a che fare con un sistema di numerose entità fisiche in equilibrio termico tra di loro è lecito considerare l'energia media $\langle \mathcal{E} \rangle$, per il *principio di equipartizione dell'energia*.

Principio di equipartizione dell'energia In un sistema di particelle (qualunque entità fisica con un grado di libertà è equivalente) in equilibrio termico tra di loro vale che

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{E} \rangle &= \frac{\int_0^{+\infty} \frac{1}{2} m v^2 e^{-\frac{mv^2}{2KT}} dv}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{mv^2}{2KT}} dv} \simeq KT \frac{\int_0^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx}{\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx} = KT \frac{\int_0^{+\infty} -\frac{x}{2} de^{-x^2}}{\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx} = \\ &= KT \frac{\left[-\frac{x}{2} e^{-x^2} \right]_0^{+\infty} + \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx}{\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx} = \frac{1}{2} KT \end{aligned}$$

Poichè l'onda stazionaria è composta da \vec{E} e da \vec{B} , ha due gradi di libertà, perciò

$$\langle \mathcal{E} \rangle = 2KT$$

L'energia per unità di volume nell'intervallo $[\nu, \nu + d\nu]$ dello spettro di corpo nero di una cavità alla temperatura T sarà dunque il prodotto dell'energia media di ciascun'onda per il numero di onde nella cavità rapportato al volume della cavità stessa, ovvero

$$a^3 \rho_T(\nu) d\nu = N(\nu) d\nu \langle \mathcal{E} \rangle$$

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 K T$$

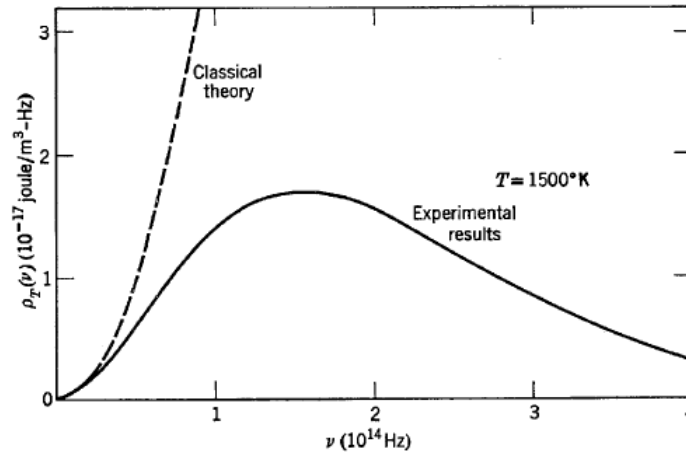


Figura 2.3: Il modello classico fa tendere l'energia all'infinito col crescere della frequenza: è la catastrofe dell'UV

Il fallimento della fisica classica Come si può vedere dal grafico, la trattazione di Rayleigh-Jeans approssima i risultati sperimentali solo per basse frequenze, mentre per le alte si ha una discrepanza notevole, definita la catastrofe dell'ultravioletto per sottolineare la gravità dell'errore. Risulta dunque palese la necessità di tracciare una nuova via che sia in grado di sostituire l'approccio classico fallimentare. Entra così in scena Planck.

2.1.5 Il postulato di Planck

Max Planck per primo ipotizza la dipendenza del principio di equipartizione dell'energia dalla frequenza, in particolare

$$\langle \mathcal{E} \rangle = K T \quad \text{Basse } \nu$$

$$\langle \mathcal{E} \rangle \rightarrow 0 \quad \text{Alte } \nu$$

Un risultato di questo genere renderebbe coerente il risultato sperimentale precedentemente trattato; è dunque necessario dimostrare la sua veridicità.

Quantizzazione dell'energia Il distacco più marcato con la fisica classica avviene con la trattazione dell'energia: essa non è più una grandezza continua, ma è definita come somma di n valori discreti detti **quanti**.

$$\mathcal{E} = n \Delta \mathcal{E} = n h \nu$$

dove $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \frac{m^2 kg}{s}$ è la costante di Planck.

È importante questa considerazione perchè, sapendo che il principio di equipartizione proviene dalla *statistica di Boltzmann*

$$\mathcal{P}(\mathcal{E}) = \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}}{KT}}}{KT}$$

con $\mathcal{P}(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ densità di probabilità di \mathcal{E} nell'intervallo $[\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E}]$, e che pertanto l'energia media si può ricavare come

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} \mathcal{E} \mathcal{P}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{\int_0^{+\infty} \mathcal{P}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}$$

si ha che

$$\int_0^{+\infty} \mathcal{E} e^{-\frac{\mathcal{E}}{KT}} \rightarrow \sum_{n=0}^{+\infty} n \Delta \mathcal{E}^2 e^{-\frac{n \Delta \mathcal{E}}{KT}}$$

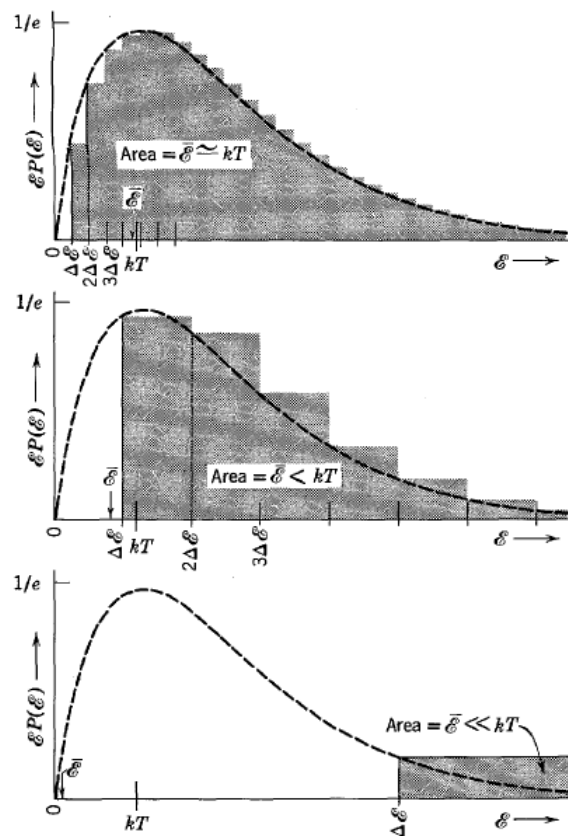


Figura 2.4: L'area dei rettangoli è quasi pari a quella dell'integrale

In conclusione, risulta

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{E} \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} \mathcal{E} \mathcal{P}(\mathcal{E})}{\sum_{n=0}^{+\infty} \mathcal{P}(\mathcal{E})} = \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{KT}}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\frac{nh\nu}{KT}}} = KT \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} nx e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-nx}} = -KTx \frac{d}{dx} \log \left(\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-nx} \right) = \\
 &= -h\nu \frac{d}{dx} \log \left[\sum_{n=0}^{+\infty} (e^{-x})^n \right] = -h\nu \frac{d}{dx} \log \left(\frac{1}{1 - e^{-x}} \right) = h\nu \frac{d}{dx} \log (1 - e^{-x}) = \\
 &= h\nu \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1}
 \end{aligned}$$

conformemente all'ipotesi iniziale.

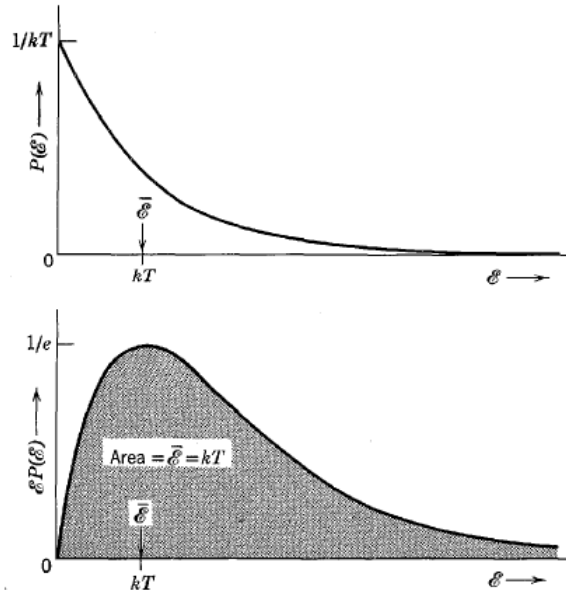


Figura 2.5: Sopra: la PDF di \mathcal{E} ; sotto: l'energia media

La densità di energia è quindi

$$\rho_T(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1}$$

L'intuizione di Planck scrive una nuova pagina nella storia della Fisica: **la luce può avere natura ondulatoria oppure corpuscolare.**

2.2 Effetto fotoelettrico

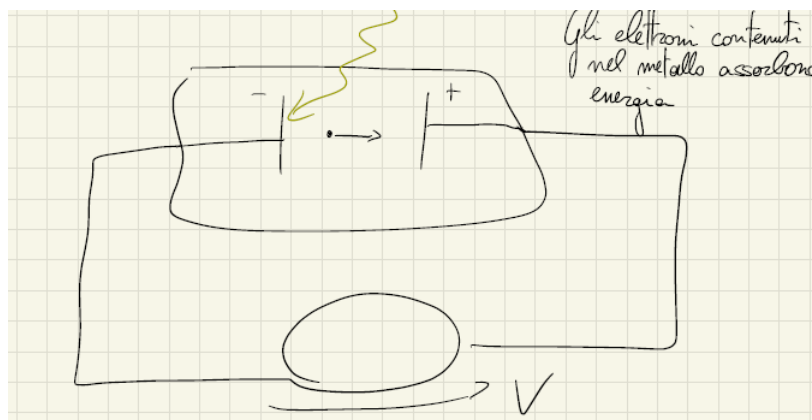
2.2.1 Introduzione

Si passa ora ad analizzare il modo in cui la radiazione interagisce con la materia: a differenza del modo in cui si propaga (natura ondulatoria), grazie agli esperimenti che verranno presentati successivamente si scoprirà

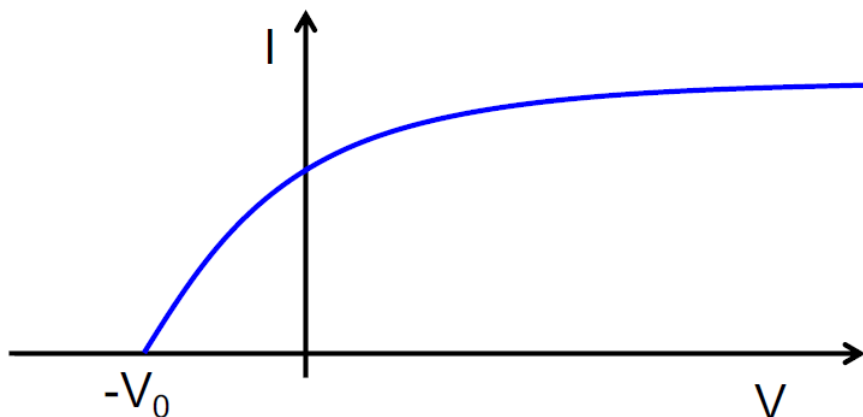
che essa nell'interazione con la materia assume un comportamento particellare, poi ripreso in maniera più approfondita nella sezione successiva. Un esperimento importante, dunque, ai fini di questa trattazione è quello per l'effetto **fotoelettrico**.

2.2.2 L'esperimento

Grazie agli studi di Hertz prima, Lenard poi, si scopre che, presi due elettrodi posti a potenziale diverso, il passaggio di corrente viene facilitato dall'incidenza di luce UV sul catodo, la quale provoca l'emissione di elettroni, chiamati **fotoelettroni**, dalla superficie.



Collegando dunque gli elettrodi ad un generatore di tensione, si ottiene come caratteristica $I - V$ la seguente



Quando la tensione del generatore è pari a 0, si nota comunque un certo valore di corrente I_0 ; per fare in modo che non scorra più corrente nel circuito, occorre raggiungere un determinato valore di tensione inversa V_0 , detto **stopping potential**. Per la fisica classica, questo si spiegherebbe con un semplice bilanciamento di energia: l'elettrone irradiato acquista abbastanza energia cinetica da superare la barriera di potenziale del catodo, ma una volta fuoriuscito da esso, a causa della tensione V_0 , trova nell'anodo una barriera più alta, che lo costringe a tornare indietro. Si ottiene, allora, che

$$K_{max} = eV_0$$

con K energia cinetica.

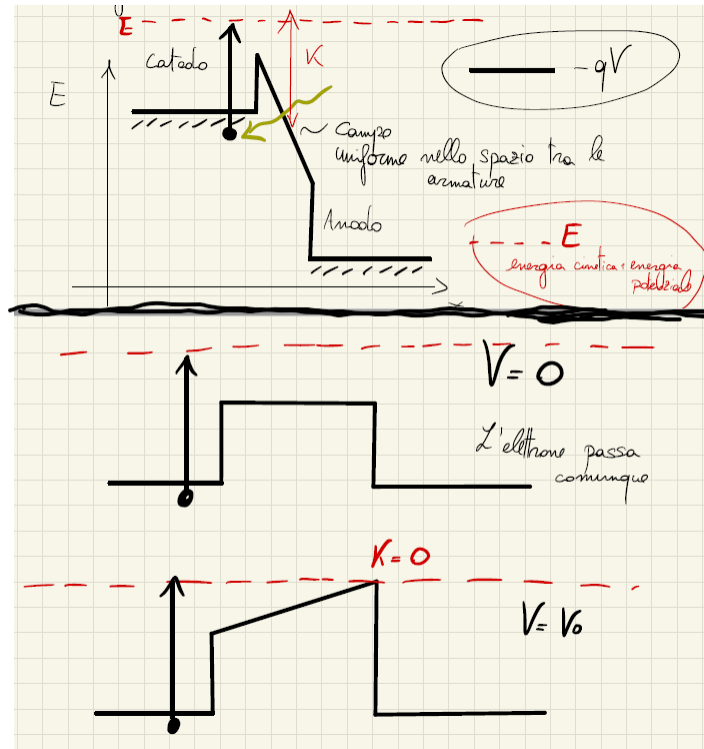


Figura 2.6: Dall'alto al basso i tre casi: $V > 0$; $V = 0$; $V = V_0$

Sorgono, tuttavia, alcune complicazioni.

Paradosso #1 Innanzitutto, variando l'intensità della luce UV, cambia, ovviamente, anche la curva caratteristica, ma non nel modo in cui ci si aspetterebbe. Secondo l'elettrodinamica classica, infatti, l'energia cinetica del fotoelettrone deve dipendere dal campo \vec{E} della radiazione, legato all'intensità della luce per la relazione

$$I \sim E^2$$

determinando di conseguenza una variazione di V_0 . I risultati sperimentali, invece, sembrano contraddire questa ipotesi:

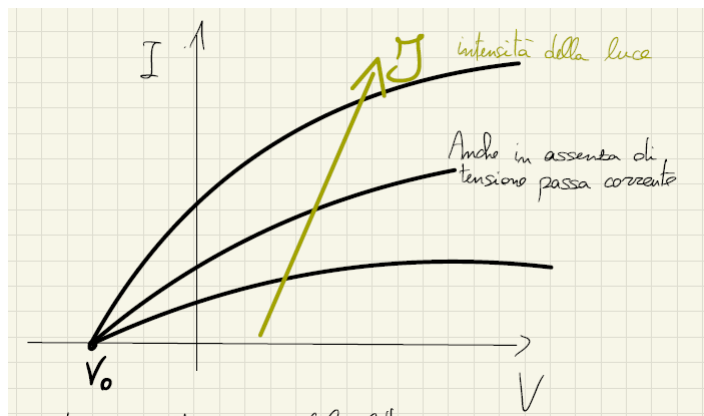
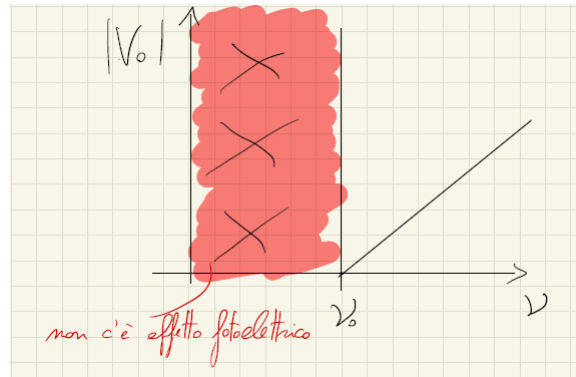


Figura 2.7: La V_0 non cambia

Paradosso #2 Si rappresenti, inoltre, lo **stopping potential** in funzione della frequenza della luce incidente:



Come si può notare dal grafico, esiste una frequenza di taglio ν_0 sotto la quale non c'è più effetto fotoelettrico; ciò è apparentemente inspiegabile, perchè esso dovrebbe sussistere per qualsiasi frequenza, a patto che l'intensità della luce fornisca abbastanza energia.

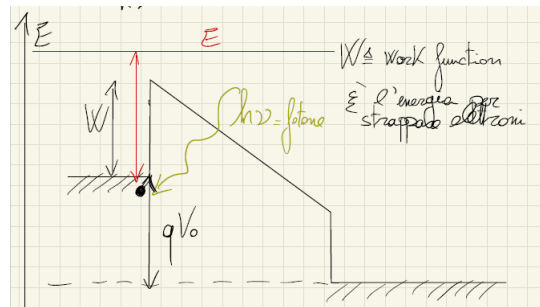
Ancora una volta la situazione è estremamente complessa.

2.2.3 La soluzione di Einstein

La teoria proposta da Einstein nel 1905 riprende molto quella di Planck circa la radiazione di corpo nero; egli per primo, infatti, sostiene che l'energia irradiata nello spazio, quando viene emessa o assorbita, non si comporta come onda, ma viene quantizzata in raggruppamenti concentrati di particelle dette **fotoni**. In particolare, partendo dalle argomentazioni di Planck secondo cui $\mathcal{E} = nh\nu$, è implicitamente affermato che nel passare da uno stato di energia $nh\nu$ ad uno di energia $(n - 1)h\nu$, la sorgente emette una concentrazione discreta di energia elettromagnetica di valore $h\nu$. Si arriva dunque alla conclusione che l'energia di un fotone è messa in relazione alla sua frequenza mediante la relazione

$$\mathcal{E} = h\nu$$

la quale getta le basi per l'interpretazione corretta dell'effetto fotoelettrico.



L'energia totale del sistema è data dalla somma dell'energia cinetica massima del fotone K_0 con la funzione lavoro W , che rappresenta la quantità di energia necessaria per strappare un elettrone dal catodo; per la relazione precedente, vale

$$K_0 = h\nu - W$$

relazione sufficiente per risolvere i paradossi. Per quanto riguarda il primo, poichè $K_0 = qV_0$, è immediato che

$$V_0 = \frac{K_0}{q} = \frac{h\nu - W}{q}$$

ovvero che V_0 è indipendente dall'intensità della luce. Per il secondo, invece, è sufficiente considerare che si può avere effetto fotoelettrico solo se $h\nu > W$, ovvero solo se

$$\nu > \frac{W}{h} = \nu_0$$

Alcuni valori di W

Elemento	W
Cu	4,53 eV
Al	4,06 eV
Pt	5,12 eV
Na	2,36 eV

2.3 Diffrazione da particelle

2.3.1 La simmetria della Natura

Viste le precedenti considerazioni circa il dualismo radiazione/fotone e le relazioni di Einstein per quanto concerne l'energia di una particella e la sua quantità di moto

$$\mathcal{E} = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

Louis de Broglie nel 1924 arriva alla conclusione che anche la materia (ad esempio, un elettrone) può avere comportamento ondulatorio, nell'ipotesi che la Natura sia necessariamente simmetrica. La tabella 2.1 sintetizza quanto detto

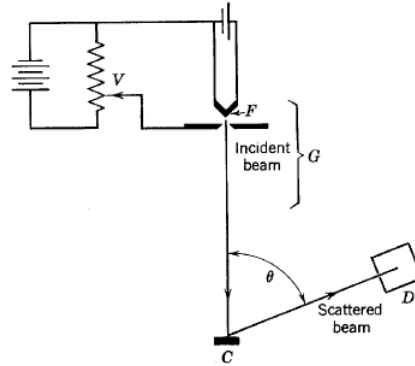
Comportamento	Onda elettromagnetica	Particella
Ondulatorio	Equazioni di Maxwell $E(x, t) = E_0 e^{i(kx - \omega t)}$ $\mathcal{I} \sim E^2$ λ, ν	Equazione di Schrödinger $\Psi = A e^{i(kx - \omega t)}$ Relazioni di de Broglie $\lambda = \frac{h}{p}, \quad \nu = \frac{\mathcal{E}}{h}$
Corpuscolare	$\mathcal{E} = h\nu$ $p = \frac{h}{\lambda}$	$m, v \rightarrow p = mv$ $\mathcal{E} = \mathcal{K} + \mathcal{U}$ $\mathcal{K} = \frac{p^2}{2m}$

Tabella 2.1: Sintesi di tutte le formule viste

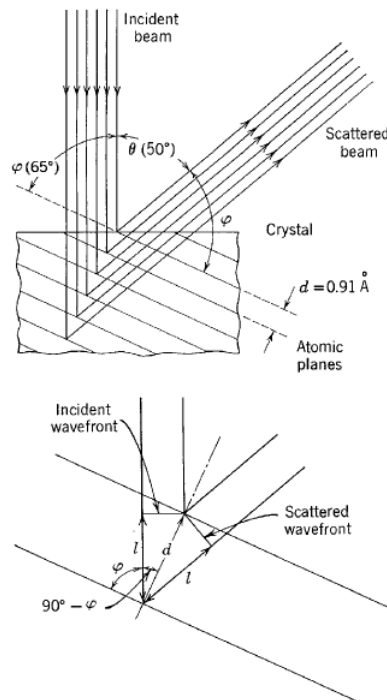
2.3.2 Una conferma sperimentale

Si rende ora necessaria una dimostrazione sperimentale di quanto è stato detto finora. In particolare, per provare che le particelle hanno anche natura ondulatoria, è auspicabile che diano luogo a fenomeni di interferenza e diffrazione.

Esperimento di Davisson-Germer L'esperimento di Davisson-Germer si può riassumere brevemente così: un fascio di elettroni viene emesso da una sorgente con un potenziale di circa 50 eV e si infrange su un cristallo di nichel. Contemporaneamente, un rivelatore posto a un certo angolo θ cattura il fascio riflesso dal cristallo e ne registra l'intensità. È interessante notare come, dopo numerosi tentativi, sia presente un picco di intensità per $\theta = 50^\circ$ e $\mathcal{E} = 54\text{ eV}$; questo dimostra che le relazioni di De Broglie sono valide: è infatti impossibile spiegare l'esistenza di tale picco se non come il risultato di interferenza costruttiva tra due onde complanari.



Le conclusioni dell'esperimento precedente sono analoghe a quelle scaturite considerando la **diffrazione di Bragg**, presente nella diffusione di raggi X nei piani atomici di un cristallo. A differenza dell'interferenza di Davisson-Germer, quella di Bragg non è dovuta alla sovrapposizione di onde generate da un elettrone con altre da altri elettroni, ma a quella di diverse parti di un'onda generata da un elettrone diffusosi per varie regioni di un cristallo.



Per la *relazione di Bragg* vale che

$$n\lambda = 2d \sin \phi$$

In queste particolari condizioni si ha inoltre che

$$d = 0,91 \text{ \AA} \quad (\text{dalla diffrazione a raggi X})$$
$$\phi = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} = 65$$

dunque risulta, per $n = 1$,

$$\lambda = 2s \sin \phi = 1,65 \text{ \AA}$$

inoltre, per la relazione di De Broglie si ottiene

$$\lambda = \frac{h}{p} = 1,65 \text{ \AA}$$

un risultato che certifica definitivamente il dualismo onda/particella.

2.3.3 L'approccio statistico

Secondo Böhr, i modelli particellare e ondulatorio sono complementari, ovvero se una misurazione fa emergere uno dei due caratteri, l'altro deve essere automaticamente escluso: quando infatti un'entità è rilevata attraverso una qualsiasi interazione, essa si comporta come particella (viene **localizzata**) e non può essere considerata un'onda, quando invece si muove, dà origine a fenomeni di interferenza e non può essere localizzata. Dunque, visto che si ha a che fare con fenomeni microscopici, l'approccio deterministico della fisica classica risulta totalmente inadeguato.

Il modello di Einstein Il primo a proporre un modello alternativo a quello classico è Albert Einstein, introducendo un approccio probabilistico. Partendo da queste due considerazioni

- Pittura ondulatoria: $\mathcal{I} \sim \bar{E}^2$, dove \bar{E}^2 è il valor medio del campo elettrico dell'onda
- Pittura corpuscolare: $\mathcal{I} \sim Nh\nu$, dove N è il numero medio di fotoni per unità di tempo che attraversano un'area unitaria perpendicolare a \vec{k}

si può concludere che \bar{E}^2 è proporzionale alla probabilità di trovare localmente il fotone, ovvero può essere interpretato come il numero medio di fotoni per unità di volume.

Il modello di Born Analogamente ad Einstein, anche Max Born propone un modello probabilistico. In particolare, introduce la funzione d'onda

$$\Psi(x, t) = A \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right]$$

associata alla singola particella libera, simile alla funzione del campo elettrico

$$E(x, t) = A \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right]$$

già vista per la radiazione elettromagnetica. Esattamente come $E(x, t)$ soddisfa l'equazione delle onde, così $\Psi(x, t)$ soddisfa l'**equazione di Schrödinger**. Sempre parallelamente ad Einstein, la quantità $\bar{\Psi}^2$ indica la probabilità di trovare una particella in un certo luogo in un certo tempo. Per concludere, è utile sottolineare che, se per il principio di sovrapposizione vale

$$E = E_1 + E_2$$

allora deve essere necessariamente vero, per le considerazioni precedentemente poste, che

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

e dunque

$$|\Psi|^2 = |\Psi|_1^2 + |\Psi|_2^2 + 2\Psi_1\Psi_2 \cos \theta$$

Il principio di indeterminazione Heisenberg riesce a esprimere quantitativamente quanto detto finora attraverso il principio di indeterminazione:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

con $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e $\Delta \triangleq$ INCERTEZZA Tale principio costituisce l'impossibilità di conoscere simultaneamente la posizione e la quantità di moto di una particella. È inoltre vero che

$$\Delta \mathcal{E} \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Il meglio che si può fornire, finora, è la funzione d'onda che risolve l'equazione di Schrödinger.

Capitolo 3

L'equazione di Schrödinger

3.1 L'equazione

Come già trattato nel capitolo precedente, è impossibile studiare le particelle microscopiche secondo le leggi della meccanica classica poichè queste si comportano come onde di De Broglie nei casi più semplici. É dunque giusto cercare una procedura generale con la quale sia possibile trattare anche i casi più complessi. Per fare ciò, la **teoria di Schrödinger per la meccanica quantistica** risulta essere molto valida. L'equazione deve, in particolare, rispettare i seguenti punti:

- i Deve essere alle derivate parziali
- ii Deve rispettare il postulato di De Broglie $\left(\lambda = \frac{h}{p}; \nu = \frac{E}{h}\right)$
- iii Deve essere consistente con $E = K + V$
- iv Per $V = \text{const}$ (particella libera), deve ammettere come soluzione $\lambda = \text{const}$ e $\nu = \text{const}$
- v Deve essere lineare nella funzione d'onda Ψ (l'equazione deve solo contenere termini lineari in Ψ).

Combinando i vari punti, si ottiene quindi

- $E = K + V = \frac{p^2}{2m} + V$ **proprietà corpuscolari**

- $\begin{cases} \frac{h^2}{2m\lambda} + V = h\nu \\ \lambda = \frac{2\pi}{k} \\ \nu = \frac{\omega}{2\pi} \end{cases}$ **proprietà ondulatorie**

$$\begin{cases} \frac{h^2 k^2}{2m(2\pi)^2} + V = \frac{h\omega}{2\pi} \Rightarrow \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + V = \hbar\omega \\ \hbar = \frac{h}{2\pi} \end{cases}$$

- Ponendo $V = V_0$, si ha

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m} \Psi(x, t) + V_0 \Psi(x, t) = \hbar\omega \Psi(x, t)$$

con $\Psi(x, t)$ funzione d'onda

- Considerando, infine, $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$ come soluzione generale della funzione d'onda, si ottengono come derivate parziali

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = ik\Psi; \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -k^2\Psi; \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega\Psi$$

si ottiene l'**equazione di Schrödinger**

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V_0\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

In forma tridimensionale

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Come si può notare, l'equazione di Schrödinger lega la derivata seconda nello spazio con la derivata prima nel tempo, pertanto la funzione d'onda Ψ non può rappresentare una grandezza reale.

3.2 Interpretazione fisica

Postulato di Born Dal momento che la funzione d'onda è *complessa*, non ha senso attribuire ad essa un'esistenza fisica così come per gli altri fenomeni trattati nella meccanica classica. Perciò è bene tenere presente che la funzione d'onda contiene tutte le informazioni che il *principio di indeterminazione* consente di conoscere; il collegamento tra $\Psi(x, t)$ e il comportamento della particella deve essere dunque espresso mediante la **densità di probabilità**

$$\mathcal{P}(x, t) = \Psi^* \Psi = |\Psi|^2$$

Questa constatazione prende il nome di **postulato di Born** e, come è facilmente intuibile, consiste in un approccio probabilistico. L'equazione di Schrödinger, infatti, insieme alla sua soluzione, non è in grado di prevedere deterministicamente il moto di una particella, ma soltanto di stimarne la posizione in un certo istante, conformemente al principio di indeterminazione. È tuttavia possibile trovare il valore di aspettazione.

3.2.1 Valore di aspettazione

Si definisce valore di aspettazione il valor medio tra N misure ($N \rightarrow \infty$) di una certa grandezza. Come esempio, si può considerare la posizione x della particella:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) dx$$

Si noti che, se si normalizza l'integrale, si ottiene

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$$

ovvero, si ha una conferma dell'esistenza della particella. A questo punto è lecito chiedersi se sia possibile trovare il valore di aspettazione della quantità di moto p_x nello stesso modo; ebbene, la risposta è **NO**: infatti, per il principio di indeterminazione, è impossibile rappresentare $p_x(x, t)$ in funzione, contemporaneamente, dello spazio e del tempo. Esiste tuttavia un metodo alternativo: considerando, infatti, la funzione di particella libera¹, si noti che

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} = ikAe^{i(kx - \omega t)} = ik\Psi(x, t) = i\frac{p_x}{\hbar} \Psi(x, t)$$

quindi

$$p_x \Psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) \quad (Ax = \lambda x)$$

¹Anche se si prendesse Ψ^* invece di Ψ , si arriverebbe allo stesso risultato

ovvero

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Si può dunque considerare la quantità di moto come un *operatore*.

Il valore di aspettazione risulta dunque

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p_x |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, t) dx$$

Analogamente, vale che

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -i\omega A e^{i(kx - \omega t)} = -i\omega \Psi(x, t) = -i \frac{E}{\hbar} \Psi(x, t)$$

quindi

$$E \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t)$$

ovvero

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

Anche l'energia totale è un *operatore*.

Il valore di aspettazione risulta dunque

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi(x, t) dx$$

Si verifichi ora la validità di quanto ottenuto:

- Si applica due volte l'operatore p_x e si divide per $2m$ per definire l'*operatore energia cinetica*, trovando

$$\frac{p_x^2}{2m} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t)$$

- Nell'espressione dell'energia si sostituiscono gli operatori

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

Tutto ciò è equivalente all'equazione di Schrödinger, che ha dunque validità generale e non solo contestualmente alle funzioni armoniche.

Commutazione di operatori

Siano \hat{A}, \hat{B} due operatori; si definisce commutazione l'operazione

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \hat{C}$$

se $\hat{C} = 0$ allora si dice che gli operatori commutano.

Esempi:

- $[\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi = x \left(-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) + i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x\Psi) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + i\hbar \Psi + i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} = i\hbar \Psi \neq 0$

\hat{x} e \hat{p}_x **non commutano**

- $\left[\hat{p}_x, \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \right] \Psi = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) = \frac{i\hbar^3}{2m} \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x^3} - \frac{i\hbar^3}{2m} \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x^3} = 0$

\hat{p}_x e $\frac{\hat{p}_x^2}{2m}$ **commutano**

3.2.2 Flusso di probabilità

A questo punto è lecito chiedersi come vari la densità di probabilità della particella nel tempo:

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)) = \frac{\partial \Psi^*(x, t)}{\partial t}\Psi(x, t) + \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}\Psi^*(x, t)$$

Si noti che

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t)\right)\Psi(x, t) = i\hbar\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

e

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t)\right)\Psi^*(x, t) = i\hbar\frac{\partial \Psi^*(x, t)}{\partial t}$$

perciò

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi}\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*(x, t)\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x, t) - \Psi(x, t)\frac{\partial}{\partial x}\Psi^*(x, t)\right) = -\frac{\partial}{\partial x}j$$

dove j è definito come *flusso di probabilità*.

3.3 Equazione tempo-indipendente

Per risolvere l'equazione di Schrödinger occorre adottare la tecnica di separazione delle variabili, possibile solo se il potenziale non dipende esplicitamente dal tempo ($V = V(x)$), ovvero

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$$

Sostituendo e dividendo per $\psi(x)\phi(t)$ si ottiene

$$\frac{-\hbar^2 \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0(x)\psi(x)}{\psi(x)} = \frac{i\hbar \frac{d\phi(t)}{dt}}{\phi(t)}$$

Si noti come la parte sinistra dipenda solo da x , mentre la destra solo da t , pertanto una soluzione è possibile solo se entrambi i membri sono uguali a una costante E . Separando, si ha

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0(x)\psi(x) = E\psi(x) \\ i\hbar\frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t) \end{cases} \quad (3.1)$$

Considerando la parte temporale, una soluzione potrebbe essere

$$\phi(t) = \phi(0)e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \phi(0)e^{-i\omega t}$$

ma questo significa che

$$E = \hbar\omega = h\nu$$

in accordo con la relazione di Einstein: E è l'energia totale della particella.

La parte spaziale invece è definita come l'equazione di Schrödinger *indipendente dal tempo*: essa non contiene la variabile immaginaria i e corrisponde a $K + V = E$

3.3.1 Autofunzioni

È possibile riscrivere la funzione d'onda come

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t) = \psi(x)\phi(0)e^{i\omega t}$$

dove $\psi(x)$ è detta **autofunzione**, che, insieme alla sua derivata $\frac{d\psi(x)}{dx}$, deve essere finita, a singolo valore e continua. Se non si rispettano queste condizioni, potrebbero uscire valori fisicamente non accettabili.

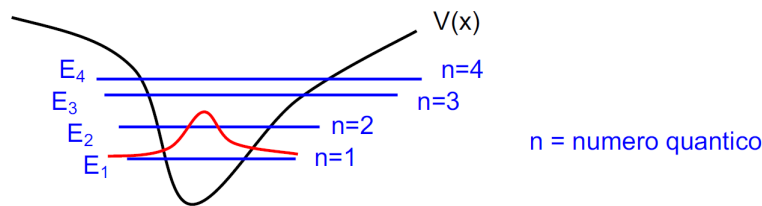
3.3.2 Quantizzazione dell'energia

Si osservi l'equazione tempo-indipendente così scritta

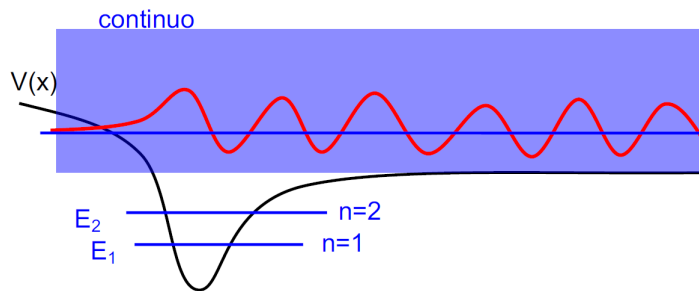
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi$$

Quando la particella si trova confinata in una regione con $E < V(x)$, mentre al di fuori di essa la sua energia è $E > V(x)$, le soluzioni dell'equazione si trovano in corrispondenza di un set *discreto* di autovalori

$$E = E_1, E_2, E_3, \dots$$



Quando invece la particella non è confinata ($E > V(x)$ illimitata), le soluzioni si trovano in corrispondenza di un set *continuo* di autovalori E .



Capitolo 4

Potenziali monodimensionali non confinati

4.1 Particella libera

4.1.1 Direzione dell'onda

Il caso della particella libera coincide con il potenziale $V = \text{costante}$; per comodità, si pone $V = 0$ e l'equazione tempo-indipendente diventa così

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$

Per ogni autovalore $E > 0$, la soluzione è

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

dove $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

Prendendo come soluzione solo la componente Ae^{ikx} , la funzione d'onda diventa

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$$

ovvero un'onda viaggiante verso gli x crescenti.

Una conferma di quanto detto è data dal valore di aspettazione della quantità di moto $p_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$, sapendo che $p_x \Psi(x, t) = -i\hbar \frac{d}{dx} Ae^{i(kx - \omega t)} = \hbar k \Psi(x, t)$:

$$\langle p_x \rangle = \hbar k \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx = \hbar k = \sqrt{2mE}$$

Prendendo invece come soluzione la componente Be^{-ikx} , si ha

$$\Psi(x, t) = Be^{-i(kx + \omega t)}$$

ovvero un'onda viaggiante verso gli x decrescenti. Conseguentemente, il valore atteso della quantità di moto sarà

$$\langle p_x \rangle = -\hbar k \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx = -\hbar k = -\sqrt{2mE}$$

In entrambi i casi il momento è perfettamente determinato senza incertezza ($\Delta p = 0$).

4.1.2 Densità di probabilità

Si consideri ora la densità di probabilità per le due onde viaggianti:

$$\mathcal{P} = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = Ae^{-i(kx-\omega t)}Ae^{i(kx-\omega t)} = |A|^2$$

Si noti che \mathcal{P} è costante (la particella è equiprobabilmente localizzata su tutto l'asse x) ed offre una descrizione compatibile con il principio di indeterminazione ($\Delta p = 0$; $\Delta x = +\infty$). Tuttavia, si ha un problema per quanto riguarda la normalizzazione, poichè risulta che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |A|^2 dx \rightarrow +\infty$$

mentre dovrebbe essere unitario; in realtà, non sarebbe necessario normalizzare, perchè le grandezze interessanti sono indipendenti da A .

4.1.3 Flusso di probabilità

Si consideri poi il flusso di probabilità

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left(\Psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) - \Psi(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \Psi^*(x, t) \right)$$

Si distinguono i due casi:

i Onda progressiva ($\Psi(x, t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$):

$$j = \frac{\hbar k}{m} |A|^2$$

ii Onda regressiva ($\Psi(x, t) = Ae^{-i(kx+\omega t)}$):

$$j = -\frac{\hbar k}{m} |B|^2$$

4.1.4 Velocità di fase e di gruppo

Per velocità di fase si intende la velocità con cui si propaga la fase (cresta) di un'onda; considerando un'onda progressiva, si definisce come

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{\hbar k} = \frac{\hbar k}{2m}$$

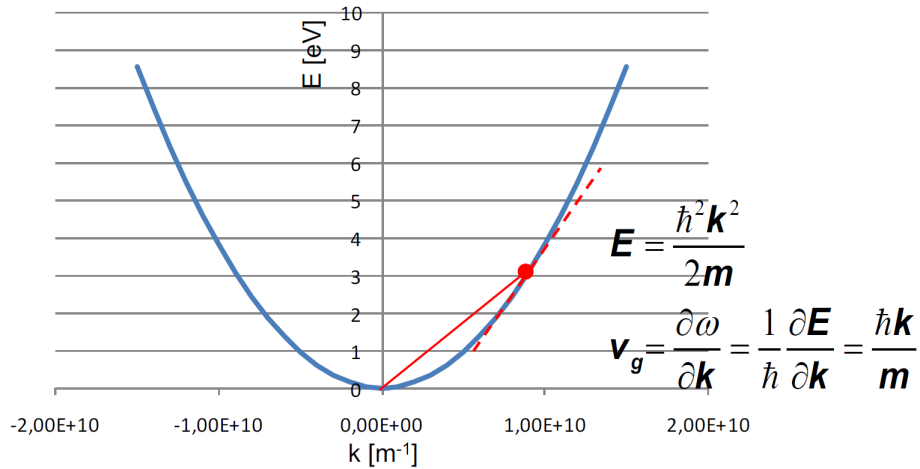
La velocità di gruppo è, invece, la velocità che avrebbe un pacchetto d'onde centrato in k ; si definisce come

$$f(x, t) = e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} + e^{i(k_2 x - \omega_2 t)} = e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} \left(1 + e^{i(\Delta k x - \Delta \omega t)} \right)$$

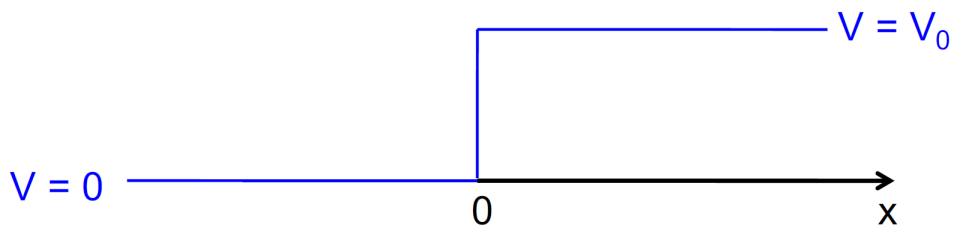
$$|f(x, t)|^2 = \left| 1 + e^{i\Delta k(x - \frac{\Delta \omega}{\Delta k} t)} \right|^2 \longrightarrow v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

4.1.5 Relazione di dispersione

È la relazione che lega E a k ; nel caso della particella libera assume la forma di una parabola.



4.2 Gradino di potenziale



Si definisce gradino di potenziale una regione in cui il potenziale V assume i seguenti valori:

$$\begin{cases} V = 0 & \text{per } x < 0 \\ V = V_0 & \text{per } x > 0 \end{cases} \quad (4.1)$$

4.2.1 Regione $x < 0$

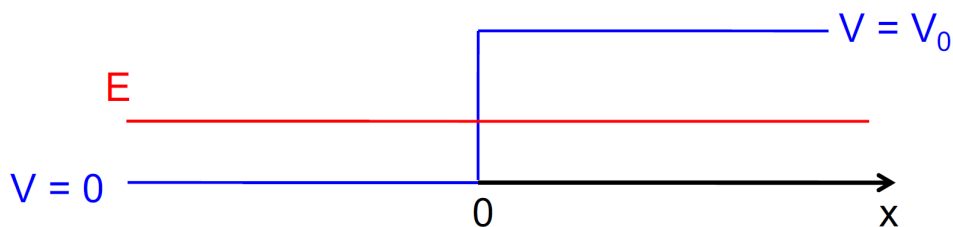
In questo caso il potenziale V è nullo, pertanto la situazione è analoga alla particella libera, cioè

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

4.2.2 Regione $x > 0$

Qui tutto dipende dal segno di $E - V_0$; è bene notare che, se $E < V_0$, la regione $x > 0$ è classicamente **proibita**.

Caso $E < V_0$



Riorganizzando l'equazione di Schrödinger si ottiene

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi(x)$$

chiamando poi $\alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$, risulta che

$$\psi(x) = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x}$$

N.B.: L'esponenziale crescente deve essere scartato per tenere finita l'autofunzione, perciò $C = 0$

Per quanto riguarda le condizioni al contorno, bisogna considerare che l'autofunzione e la sua derivata debbano essere continue, quindi

$$\begin{cases} \psi(0^-) = \psi(0^+) & \rightarrow A + B = D \\ \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0^-} = \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0^+} & \rightarrow ikA - ikB = -\alpha D \end{cases} \quad (4.2)$$

L'equazione diventa

$$\begin{cases} A + B = D \\ A - B = i\frac{\alpha}{k}D \end{cases} \quad (4.3)$$

quindi

$$\begin{cases} A = \frac{k + i\alpha}{2k}D \\ B = \frac{k - i\alpha}{2k}D \end{cases} \quad (4.4)$$

dove D è arbitrario!

In conclusione, la funzione d'onda sarà

$$\Psi(x < 0, t) = \frac{k + i\alpha}{2k}De^{i(kx - \omega t)} + \frac{k - i\alpha}{2k}De^{-i(kx + \omega t)}$$

ONDA VIAGGIANTE VERSO DESTRA, ONDA VIAGGIANTE VERSO SINISTRA

a sinistra del gradino, mentre sarà

$$\Psi(x > 0, t) = De^{-\alpha x}e^{-i\omega t}$$

a destra del gradino.

É ora lecito chiedersi quale sia il rapporto tra la componente riflessa e quella incidente: si può ricavare ciò rapportando il modulo quadro dei coefficienti, ovvero

$$\left| \frac{\frac{k - i\alpha}{2k}}{\frac{k + i\alpha}{2k}} \right|^2 = 1$$

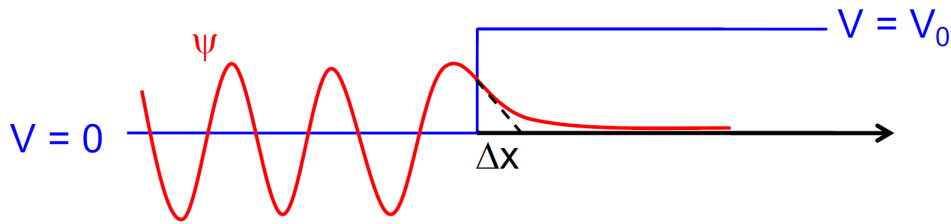
L'onda viene riflessa interamente!
Sviluppando, inoltre, i conti nell'autofunzione, si nota che

$$\psi(x) = \frac{k + i\alpha}{2k} D e^{ikx} + \frac{k - i\alpha}{2k} D e^{-ikx} = D \left(\cos(kx) - \frac{\alpha}{k} \sin(kx) \right)$$

ovvero si ha a che fare con un'onda **stazionaria**, perchè, una volta moltiplicata per $\phi(t)$, i nodi restano fermi mentre oscilla solo l'ampiezza. Da ciò si evince che onde viaggianti in direzione opposta con uguale lunghezza d'onda e ampiezza danno sempre origine ad un'onda stazionaria (interferenza).

Penetrazione nel gradino Secondo la meccanica classica, la possibilità di trovare la particella in $x > 0$ è nulla; non è così per la meccanica quantistica, che garantisce una probabilità finita di esistenza. Una stima della penetrazione è data dalla costante di decadimento della funzione esponenziale

$$\Delta x = \alpha^{-1} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$



Per il principio d'indeterminazione

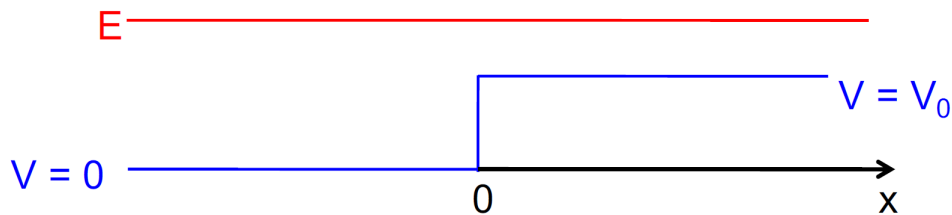
$$\Delta p = \frac{\hbar}{\Delta x} = \sqrt{2m(V_0 - E)}$$

e, dunque, per quanto concerne l'energia totale,

$$\Delta E = \frac{\Delta p^2}{2m} = V_0 - E$$

La penetrazione della barriera si giustifica con un'indeterminazione sull'energia totale, che potrebbe essere quindi maggiore di quella potenziale nel breve tempo della penetrazione nel gradino. Si gettano le basi per il **tunneling**.

Caso $E > V_0$

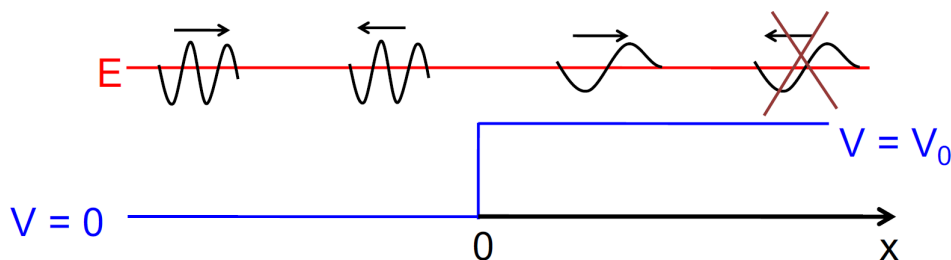


L'equazione di Schrödinger è ora formalmente la stessa per entrambe le regioni:

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) & \rightarrow \psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{per } x < 0 \\ \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi(x) & \rightarrow \psi(x) = Ce^{ik'x} + De^{-ik'x} & \text{per } x > 0 \end{cases} \quad (4.5)$$

$$\text{con } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \text{ e } k' = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$$

Come prima si può ragionare sull'effetto che può avere il gradino sulla particella proveniente da $x < 0$: ci saranno una componente riflessa e una trasmessa in $x > 0$; tuttavia, è impossibile avere una componente viaggiante verso sinistra proveniente da $x > 0$, perciò $D = 0$.



Studiando ora le condizioni al contorno come prima si ottiene

$$\begin{cases} \psi(0^-) = \psi(0^+) & \rightarrow A + B = C \\ \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0^-} = \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0^+} & \rightarrow ikA - ikB = ik'C \end{cases} \quad (4.6)$$

L'equazione diventa

$$\begin{cases} A + B = C \\ A - B = \frac{k'}{k}C \end{cases} \quad (4.7)$$

quindi

$$\begin{cases} C = \frac{2k}{k + k'}A \\ B = \frac{k - k'}{k + k'}A \end{cases} \quad (4.8)$$

In conclusione, la funzione d'onda sarà

$$\Psi(x < 0, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} + \frac{k - k'}{k + k'}Ae^{-i(kx + \omega t)}$$

a sinistra del gradino, mentre sarà

$$\Psi(x > 0, t) = \frac{2k}{k + k'}Ae^{i(k'x - \omega t)}$$

a destra del gradino.

Componenti riflessa e trasmessa Il coefficiente di riflessione è dato da

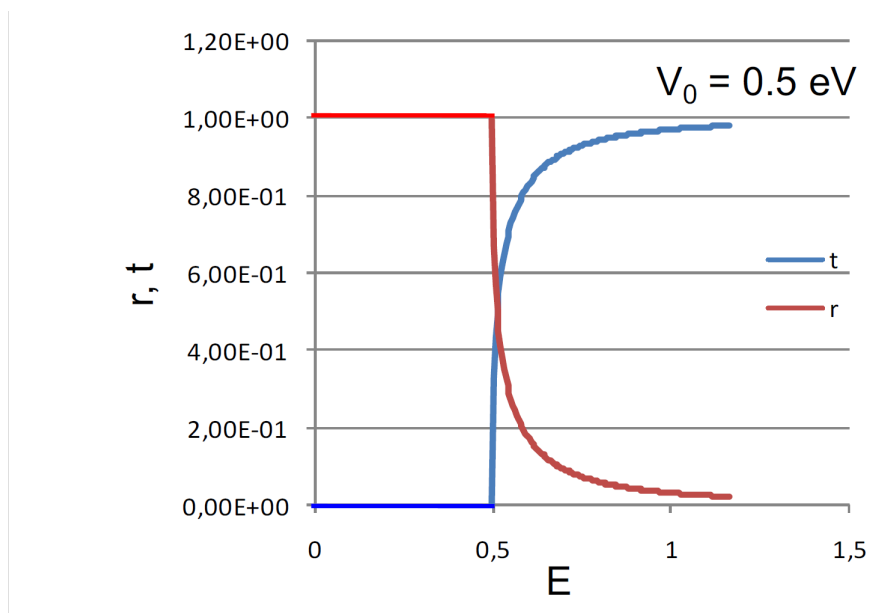
$$r = \left(\frac{A}{B}\right)^2 = \left(\frac{k - k'}{k + k'}\right)^2$$

che, ovviamente, è indipendente da A . Analogamente si ricava il coefficiente di trasmissione, come

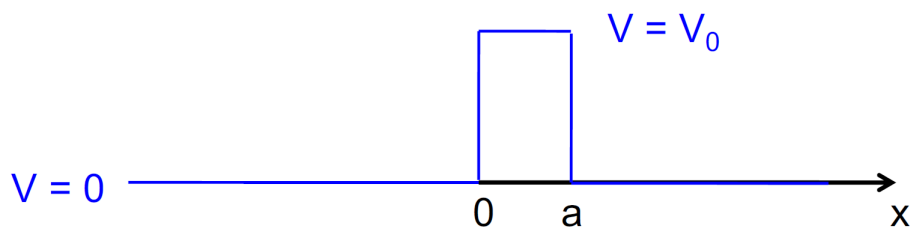
$$t = \frac{k'}{k} \left(\frac{C}{A}\right)^2 = \frac{k'}{k} \left(\frac{2k}{k + k'}\right)^2$$

Si può facilmente dimostrare che

$$r + t = 1$$



4.3 Barriera di potenziale



É come avere due gradini di seguito, quindi

$$\begin{cases} V = 0 & \text{per } x < 0, x > a \\ V = V_0 & \text{per } 0 < x < a \\ \psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{per } x < 0, x > a \\ \psi(x) \text{ dipende dal segno di } E - V_0 & \text{per } 0 < x < a \end{cases} \quad (4.9)$$

4.3.1 Caso $E < V_0$

$$\begin{cases} \psi(x < 0) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \psi(0 < x < a) = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x} \\ \psi(x > a) = Ee^{ikx} + Fe^{-ikx} \end{cases} \quad (4.10)$$

Come nei casi precedenti, è impossibile avere un'onda viaggiante da destra verso sinistra per $x > a$, perciò $F = 0$; diversamente da prima, però, non si può più annullare l'esponenziale crescente, dunque $C \neq 0$. Risolvendo ancora una volta le condizioni al contorno, si ottengono le seguenti costanti di integrazione:

$$\begin{cases} B = -i \frac{k^2 + \alpha^2}{\alpha k} A \frac{\sinh(\alpha a)}{2 \cosh(\alpha a) + i \frac{\alpha^2 - k^2}{\alpha k} \sinh(\alpha a)} \\ C = E \frac{e^{\alpha a} e^{ika}}{2} \left(1 - \frac{ik}{\alpha}\right) \\ D = E \frac{e^{-\alpha a} e^{ika}}{2} \left(1 + \frac{ik}{\alpha}\right) \\ E = 2A \frac{e^{-ika}}{2 \cosh(\alpha a) + i \frac{\alpha^2 - k^2}{\alpha k} \sinh(\alpha a)} \end{cases} \quad (4.11)$$

È interessante, inoltre, per quanto riguarda il coefficiente di trasmissione, una sua approssimazione

$$t \approx \left(\frac{4\alpha k}{\alpha^2 + k^2} \right)^2 e^{-2\alpha a} \approx e^{-2\alpha a}$$

per $\alpha a \gg 1$

Questa è alla base dell'approssimazione WKB per la probabilità di tunneling.

4.3.2 Caso $E > V_0$

$$\begin{cases} \psi(x < 0) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \psi(0 < x < a) = Ce^{ik'x} + De^{-ik'x} \\ \psi(x > a) = Ee^{ikx} + Fe^{-ikx} \end{cases} \quad (4.12)$$

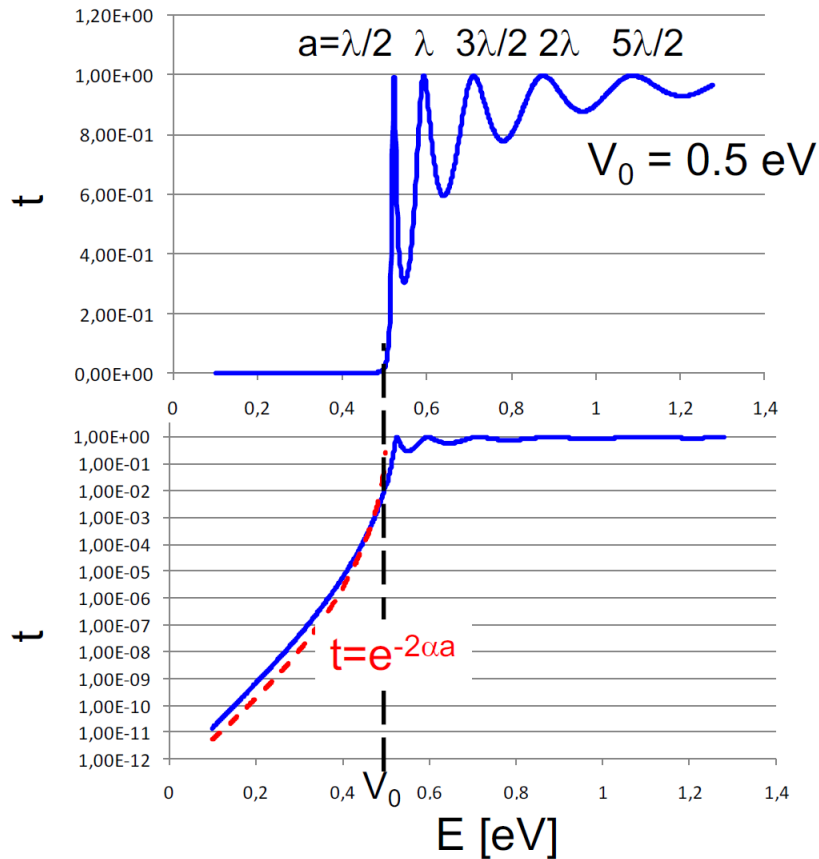
Ancora una volta

$$\begin{cases} B = E \frac{e^{ik'a}}{k'} (k' \cos(k'a) - ik \sin(k'a)) - A \\ C = E \frac{e^{-ik'a} e^{ika}}{2} \left(1 + \frac{k}{k'}\right) \\ D = E \frac{e^{ik'a} e^{ika}}{2} \left(1 - \frac{k}{k'}\right) \\ E = 2A \frac{e^{-ika}}{2 \cos(k'a) - i \frac{k^2 + k'^2}{kk'} \sin(k'a)} \\ F = 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

Si osserva, dopo innumerevoli calcoli, che

$$t = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 - k'^2}{2kk'}\right)^2 \sin^2(k'a)}$$

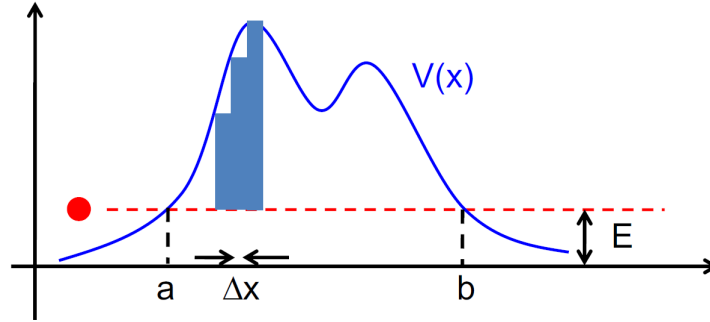
Questo risultato è particolare, perchè $t = 1$ quando $k'a = \pi n$ con $n = 1, 2, 3, \dots$, cioè $a = n \frac{\lambda}{2}$ dove λ è la lunghezza d'onda nella barriera.



4.4 Tunneling

L'attraversamento di barriere di potenziale da parte di particelle è un risultato prevedibile solo nella meccanica quantistica. Ci sono diversi casi macroscopici di tunneling, come il decadimento alpha in alcuni nuclei, le vibrazioni nella molecola di ammoniaca e, soprattutto, i vari effetti nella fisica dei dispositivi (correnti di gate nei MOSFET, programmazione e perdita di memoria in dispositivi flash, breakdown Zener nei diodi, etc.).

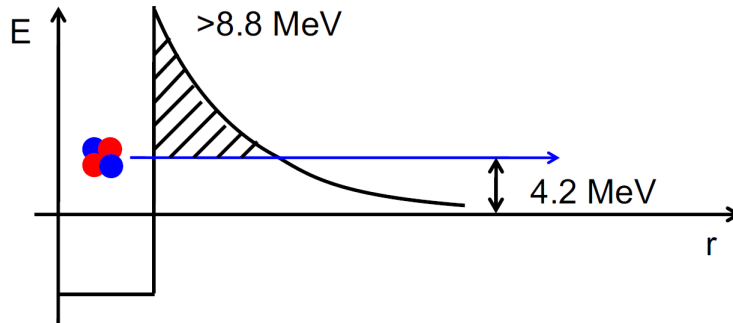
4.4.1 Approssimazione WKB



Già introdotta nella sezione precedente, l'approssimazione WKB permette di semplificare di molto la stima della probabilità di penetrazione:

$$\mathcal{P} = \prod_n e^{-2\alpha_n \Delta x} = \exp\left(-2 \sum_n \alpha_n \Delta x\right) \rightarrow \exp\left(-\int_a^b 2\alpha(x) dx\right) = \exp\left(-\int_a^b 2 \frac{\sqrt{2m(V(x) - E)}}{\hbar} dx\right)$$

Decadimento α Dagli esperimenti di scattering ad alta energia è noto che l'energia potenziale è pari ad almeno $8,8 \text{ MeV}$, mentre l'energia cinetica delle particelle α è di $4,2 \text{ MeV}$: questo è un paradosso.



Si può stimare il tempo di decadimento alpha attraverso l'approssimazione WKB avendo saputo che il tempo medio di tentativo di tunneling τ_0 è pari a

$$\tau_0 = \frac{2R}{v}$$

con v velocità della particella. Si ha perciò che

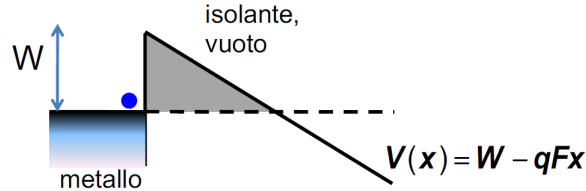
$$\left\{ \begin{array}{l} V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Zq^2}{r} \\ E = 4,2 \text{ MeV} \\ \mathcal{P} = \exp\left(-\int_R^{R_{\text{out}}} 2\alpha(r) dr\right) = \exp\left(-\int_R^{R_{\text{out}}} 2 \frac{\sqrt{2m(V(r) - E)}}{\hbar} dr\right) \end{array} \right. \quad (4.14)$$

Il tempo medio di decadimento è pertanto uguale a

$$\tau = \frac{\tau_0}{\mathcal{P}}$$

4.4.2 Formula di Fowler-Nordheim

È un caso particolare in cui la barriera è **triangolare**.



La probabilità di tunneling diventa

$$\mathcal{P} = \exp\left(-\int_a^b 2\frac{\sqrt{2m(V(x) - E)}}{\hbar} dx\right) = \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m}}{\hbar qF} \int_0^W \sqrt{y} dy\right) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar qF} W^{\frac{3}{2}}\right)$$

4.5 Stati non stazionari

Come si è visto precedentemente, una funzione d'onda costruita con una sola autofunzione è stazionaria, poichè è sempre vero che

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)e^{-i\omega t}|^2 = |\psi(x)|^2$$

In generale, tuttavia, è sempre costituita da più autofunzioni:

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n}{\hbar} t}$$

perciò **non è stazionaria**.

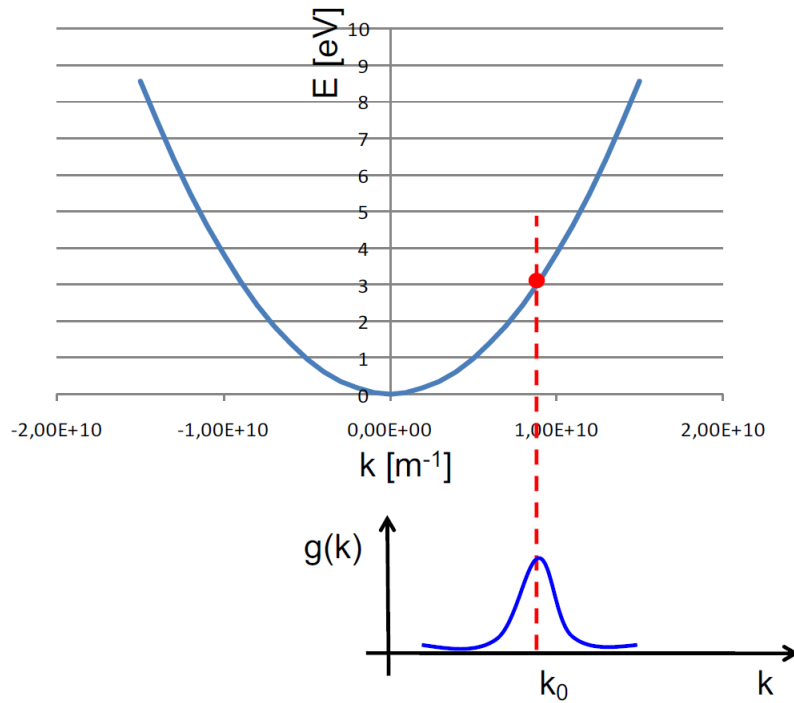
È utile ricordare che, combinando linearmente funzioni d'onda di particella libera, si ottengono pacchetti d'onda:

$$\Psi(x, t) = \int g(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

Si consideri innanzitutto un pacchetto costruito solo con le parti spaziali

$$f(x) = \int g(k) e^{ikx} dk$$

Il pacchetto sarà dunque una combinazione lineare di stati di particella libera centrati attorno ad uno stato k_0



dove $g(k)$ è detta funzione peso e si suppone avere distribuzione gaussiana, pertanto

$$g(k) = e^{-\alpha(k-k_0)^2}$$

Sviluppando ora l'integrale, si ha

$$f(x) = \int e^{-\alpha(k-k_0)^2} e^{ikx} dk = \dots = e^{ik_0x} e^{-\frac{x^2}{4\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Considerando ora un pacchetto costruito con onde viaggianti, la situazione cambia leggermente:

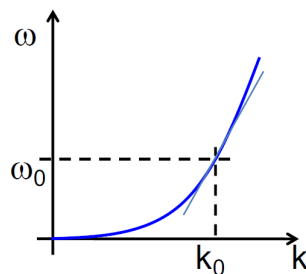
$$\Psi(x, t) = \int e^{-\alpha(k-k_0)^2} e^{i(kx-\omega t)} dk$$

dove la pulsazione ω è legata a k dalla relazione di dispersione localmente espressa tramite lo sviluppo di Taylor al secondo ordine

$$\omega = \omega_0 + \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\omega}{dk^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2$$

è bene poi ricordare che

$$v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} \quad \beta = \left. \frac{1}{2} \frac{d^2\omega}{dk^2} \right|_{k_0}$$



Dopo una serie interminabile di calcoli, si scopre che l'integrale è uguale a

$$\Psi(x, t) = e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} e^{-\frac{(x - v_g t)^2}{4(\alpha + i\beta t)}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha + i\beta t}}$$

Ma la grandezza fisicamente interessante è il modulo quadro:

$$|\Psi(x, t)|^2 = e^{-\frac{\alpha(x - v_g t)^2}{2(\alpha^2 + \beta^2 t^2)}} \frac{\pi}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 t^2}}$$

Da ciò si può concludere che

- Il pacchetto si sposta con velocità v_g
- Il pacchetto si disperde, con la sua varianza che aumenta secondo $\frac{\alpha + \beta^2 t^2}{\alpha}$
- Nel caso della particella libera, $v_g = \frac{\hbar k}{m}$ e $\beta = \frac{\hbar}{2m}$

Capitolo 5

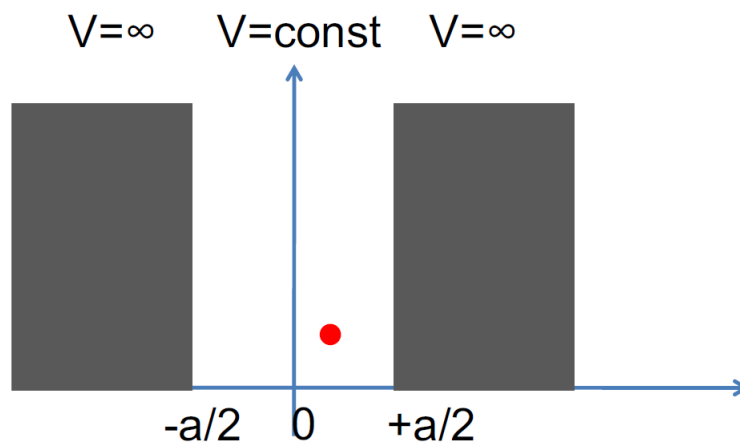
Particelle confinate

Si apre ora il capitolo dedicato alle particelle non più libere, ma confinate all'interno di buche di potenziale a pareti infinite e non.

5.1 Buca a pareti infinite

In questo tipo di buca, la particella è confinata e non può più uscirne poichè il potenziale al di fuori di essa tende all'infinito. In altri termini

$$\text{Se } V \rightarrow +\infty \implies \psi(x) = 0$$



Si può, come prima, definire $V = 0$ all'interno della buca; l'equazione tempo-indipendente di Schrödinger diventa dunque

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x)$$

equivalentemente al caso della particella libera (l'energia cinetica è uguale a quella totale). La soluzione è, anche in questo caso,

$$\psi(x) = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx}$$

con $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

É assolutamente lo stesso scrivere

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$$

poichè si ha sempre a che fare con onde stazionarie.

5.1.1 Condizioni al contorno

Cambiano, questa volta, le condizioni al contorno: l'autofunzione, infatti, **si annulla agli estremi della buca**

$$\begin{cases} A \sin(k\frac{a}{2}) + B \cos(k\frac{a}{2}) = 0 \\ -A \sin(k\frac{a}{2}) + B \cos(k\frac{a}{2}) = 0 \end{cases} \quad (5.1)$$

ovvero

$$\begin{cases} 2A \sin(k\frac{a}{2}) = 0 \\ 2B \cos(k\frac{a}{2}) = 0 \end{cases} \quad (5.2)$$

Dal momento che seno e coseno si annullano in punti diversi, A e B non possono mai essere uguali a zero nello stesso istante, pertanto si avranno due tipi di soluzioni, una pari e una dispari.

Soluzione pari

Si ha quando $A = 0$ e $\frac{ka}{2} = \left(\frac{1}{2} + n_p\right)\pi$, quindi

$$\begin{cases} \psi(x) = B \cos(kx) \\ k = (2n_p + 1)\frac{\pi}{a} \rightarrow a = \lambda \left(n_p + \frac{1}{2}\right) \end{cases} \quad (5.3)$$

Soluzione dispari

Si ha quando $B = 0$ e $\frac{ka}{2} = n_d\pi$, quindi

$$\begin{cases} \psi(x) = A \sin(kx) \\ k = (n_d)\frac{2\pi}{a} \rightarrow a = n_d\lambda \end{cases} \quad (5.4)$$

5.1.2 Condizioni sulle derivate e autovalori

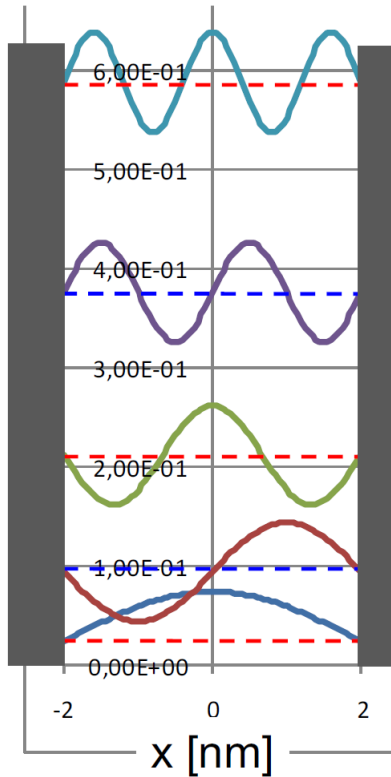
In presenza di potenziale infinito, la derivata seconda può essere infinita; ne consegue che la derivata prima debba essere necessariamente discontinua.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Dal momento che k ammette solo valori discreti, allora anche l'energia avrà valori **discreti**:

$$\begin{cases} k_n = n \frac{\pi}{a} \\ E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \end{cases} \quad (5.5)$$

con n numero quantico. Le particelle confinate sono caratterizzate da un set discreto di autovalori.



5.1.3 Normalizzazione

La normalizzazione del modulo quadro si ottiene integrando per ogni n :

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} B^2 \cos^2(kx) dx = 1 \rightarrow B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} A^2 \sin^2(kx) dx = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Energia di punto zero È interessante notare che il valore di energia più basso possibile, cioè E_1 , contrasta con la concezione classica di moto nullo al minimo dell'energia, poiché

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} \neq 0$$

Per il principio di indeterminazione, inoltre,

$$\Delta x = a$$

$$\Delta p_x = \sqrt{2mE_1} = \frac{h}{2a} \quad \Longrightarrow \quad \Delta x \Delta p_x = \frac{h}{2} \approx \frac{\hbar}{2}$$

Parità Per tutto ciò che è stato detto, la funzione d'onda per potenziale simmetrico deve essere simmetrica o antisimmetrica, cioè

- Pari: $\psi(x) = \psi(-x)$
- Dispari: $-\psi(x) = \psi(-x)$

Questo assicura che

$$|\psi(-x)|^2 = |\pm\psi(x)|^2 = |\psi(x)|^2$$

5.1.4 Onde stazionarie

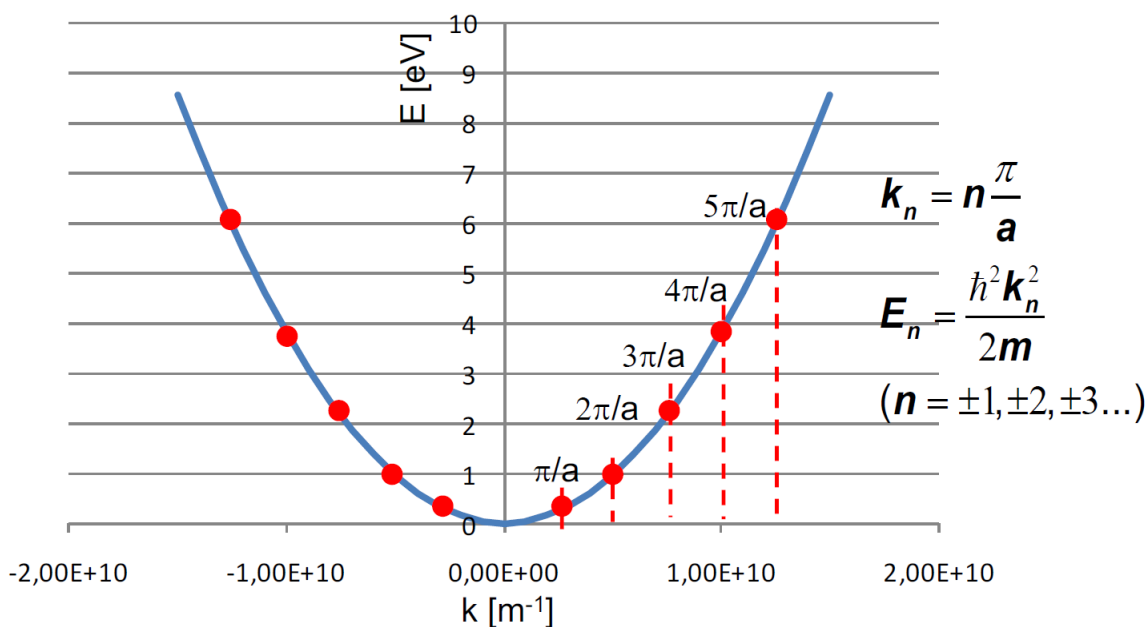
Come si è già intuito, la particella confinata può essere interpretata come un'onda stazionaria, così come la particella libera nel capitolo precedente. La stazionarietà impone pertanto alla particella solo determinate lunghezze d'onda, ovvero

$$k_n = n \frac{\pi}{a} \quad \longrightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2}{8ma^2} n^2$$

$$(n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots)$$

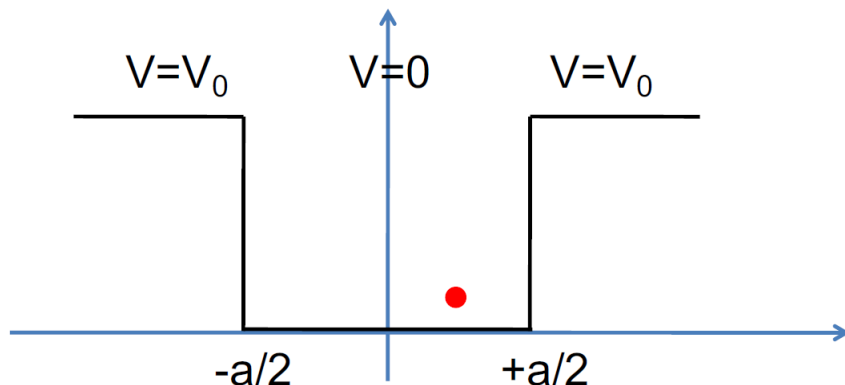
Si noti che il valore $k = 0$ è proibito perché non corrisponde ad un'onda, mentre i valori positivi sono indistinguibili da quelli negativi.

Relazione di dispersione In conclusione, la relazione di dispersione si presenta simile a quella della particella libera, con la differenza che questa volta è discreta.



5.2 Buca a pareti finite

Questo è il caso più realistico che è possibile incontrare; come nella sezione precedente, si ha una buca, tuttavia al di fuori di essa il potenziale è finito ed è pari a V_0 .

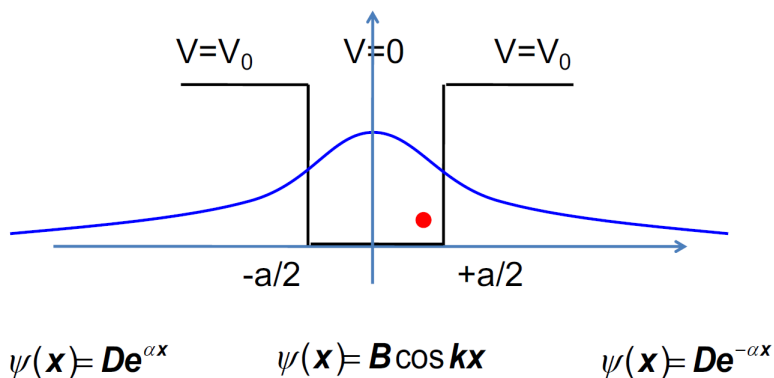


All'interno della buca la soluzione è ovvia, all'esterno diventa

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = (V_0 - E)\psi(x) \quad \longrightarrow \quad \psi(x) = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x}$$

con $\alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$; è bene ricordare che, per simmetria, le soluzioni possono essere solo pari o dispari, mentre le funzioni devono essere finite ($C = 0$ per $x \rightarrow +\infty$ e $D = 0$ per $x \rightarrow -\infty$). Si noti come all'esterno della buca si abbia un'onda non viaggiante, ma **evanescente**.

5.2.1 Funzione pari



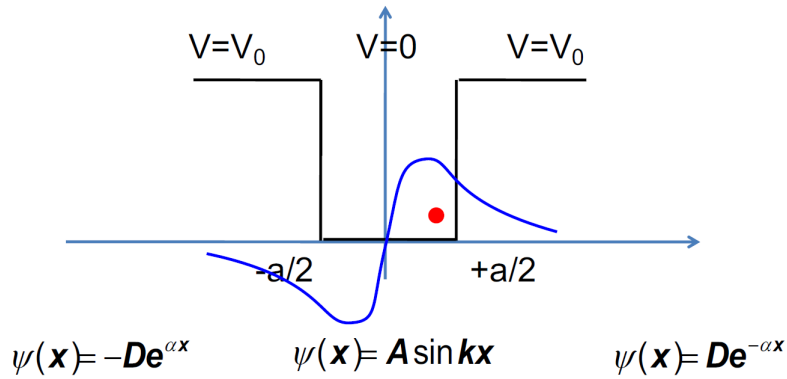
Si considerino ora le condizioni al contorno:

$$\begin{cases} B \cos(k \frac{a}{2}) = De^{-\alpha \frac{a}{2}} \\ -Bk \sin(k \frac{a}{2}) = -D\alpha e^{-\alpha \frac{a}{2}} \end{cases} \quad (5.6)$$

Si ottiene dunque

$$\tan\left(k\frac{a}{2}\right) = \frac{\alpha}{k} \quad \rightarrow \quad \tan\left(\frac{a\sqrt{2mE}}{2\hbar}\right) = \sqrt{\frac{V_0 - E}{E}}$$

5.2.2 Funzione Dispari



Si passa ora al caso opposto:

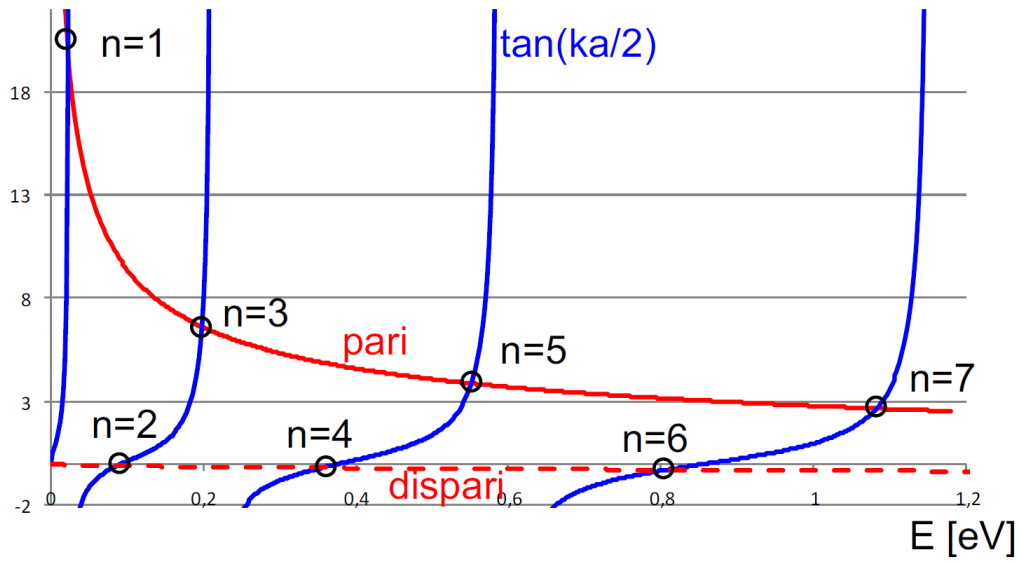
$$\begin{cases} A \sin(k\frac{a}{2}) = De^{-\alpha\frac{a}{2}} \\ Ak \cos(k\frac{a}{2}) = -D\alpha e^{-\alpha\frac{a}{2}} \end{cases} \quad (5.7)$$

Si ottiene dunque

$$\tan\left(k\frac{a}{2}\right) = -\frac{k}{\alpha} \quad \rightarrow \quad \tan\left(\frac{a\sqrt{2mE}}{2\hbar}\right) = -\sqrt{\frac{E}{V_0 - E}}$$

5.2.3 Soluzione

Si consideri come esempio una buca larga $a = 4 \text{ nm}$ e profonda $V_0 = 9 \text{ eV}$



Autovalori e autofunzioni Ecco ora un breve confronto rispetto alla buca a pareti infinite

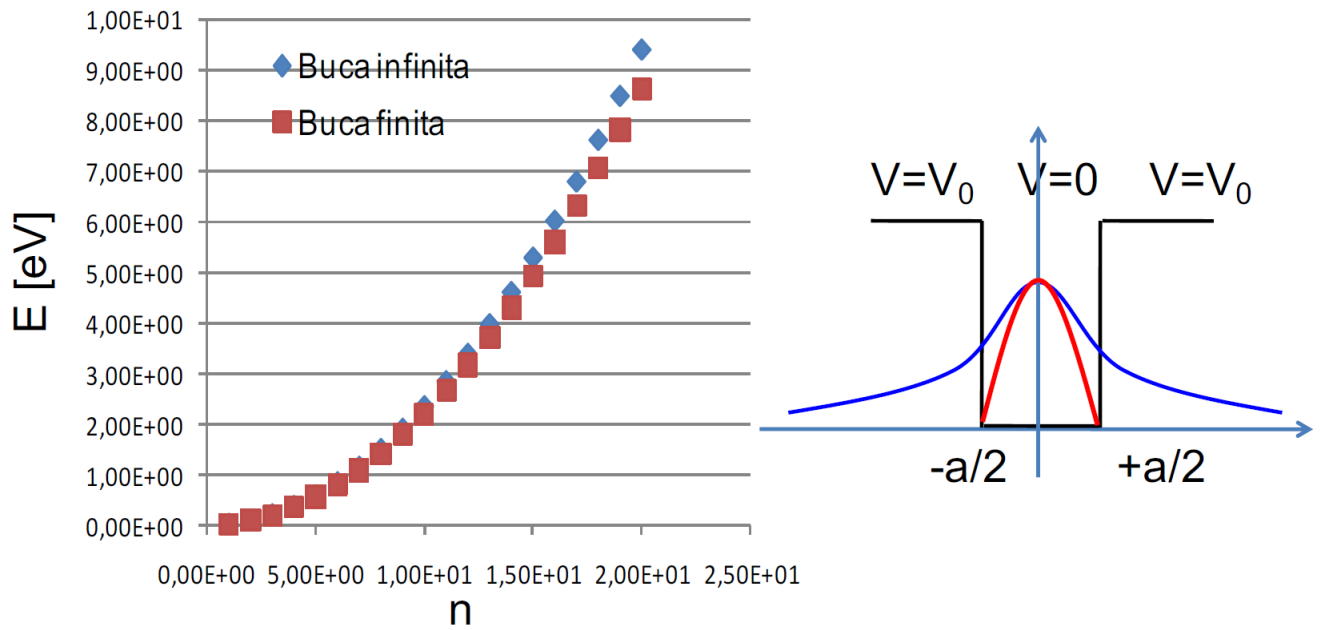


Figura 5.1: Confronto tra gli autovalori

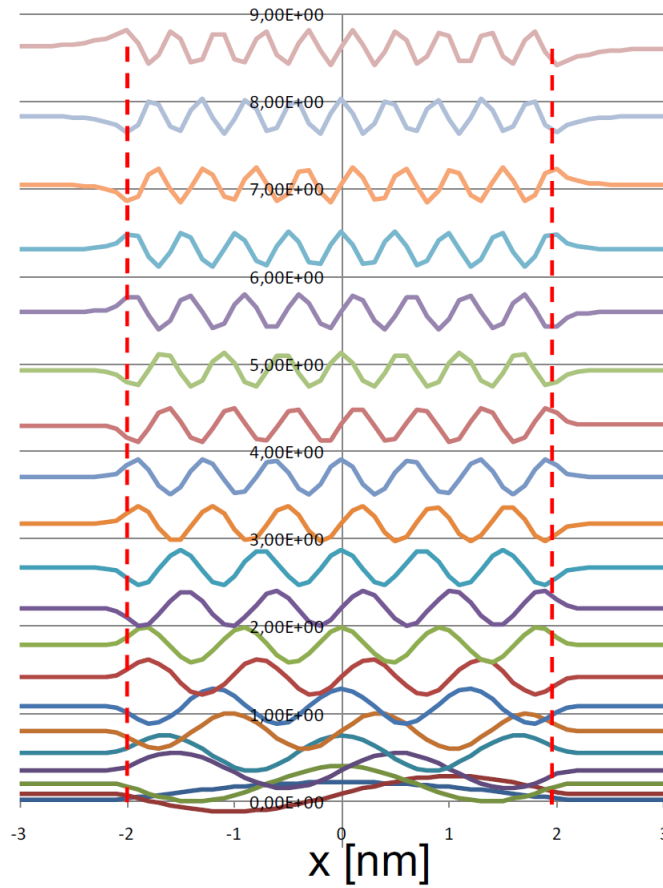
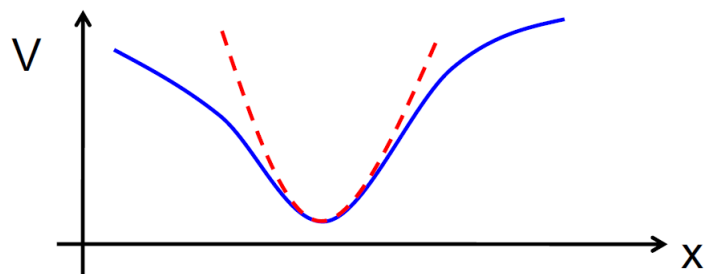


Figura 5.2: Autofunzioni

5.3 Oscillatore armonico

Si tratta ora il caso particolare in cui il potenziale $V(x)$ assume valore parabolico.



L'equazione di Schrödinger è data da

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \alpha x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x)$$

un'equazione di vasto interesse dato che molte funzioni possono essere approssimate come parabole. Gli autovalori che si ottengono hanno tutti la forma

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

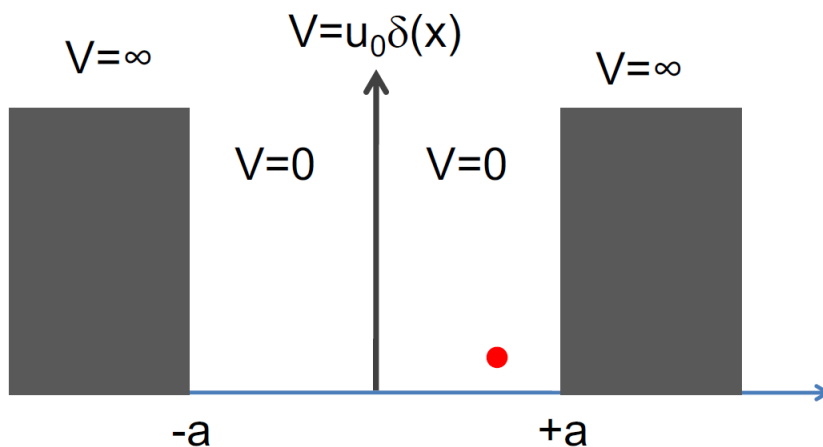
con n numero quantico e $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$

5.4 Buche accoppiate

Come cambia la situazione quando si pongono due buche identiche a stretto contatto tra di loro? Il problema è interessante perchè prelude all'effettivo reticolo cristallino in cui passano gli elettroni. Si consideri innanzitutto il caso più semplice.

5.4.1 Delta di potenziale

Le due buche sono separate da una barriera intermedia di spessore nullo, definibile come **delta di potenziale** $V_0 = u_0\delta(x)$



Si hanno le seguenti soluzioni:

- Buca sinistra: $\psi_1(x) = A_1 \cos(kx) + B_1 \sin(kx)$
- Buca destra: $\psi_2(x) = A_2 \cos(kx) + B_2 \sin(kx)$

con $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$; per la simmetria del potenziale possono esserci solo funzioni pari o dispari.

Soluzioni pari

Per la continuità

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad \longrightarrow \quad A_1 = A_2 = A$$

e per la parità

$$\psi_1(-x) = \psi_2(x)$$

quindi

$$A_1 \cos(kx) - B_1 \sin(kx) = A_2 \cos(kx) + B_2 \sin(kx) \quad \longrightarrow \quad -B_1 = B_2 = B$$

La derivata prima può anche non essere continua, visto che il potenziale è infinito, perciò

$$-\int_{0^-}^{0^+} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx + \int_{0^-}^{0^+} u\delta(x)\psi dx = \int_{0^-}^{0^+} E\psi dx$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\psi'(0^+) - \psi'(0^-)) + u\psi(0) = -\frac{\hbar^2}{2m} (kB_2 - kB_1) + uA = 0$$

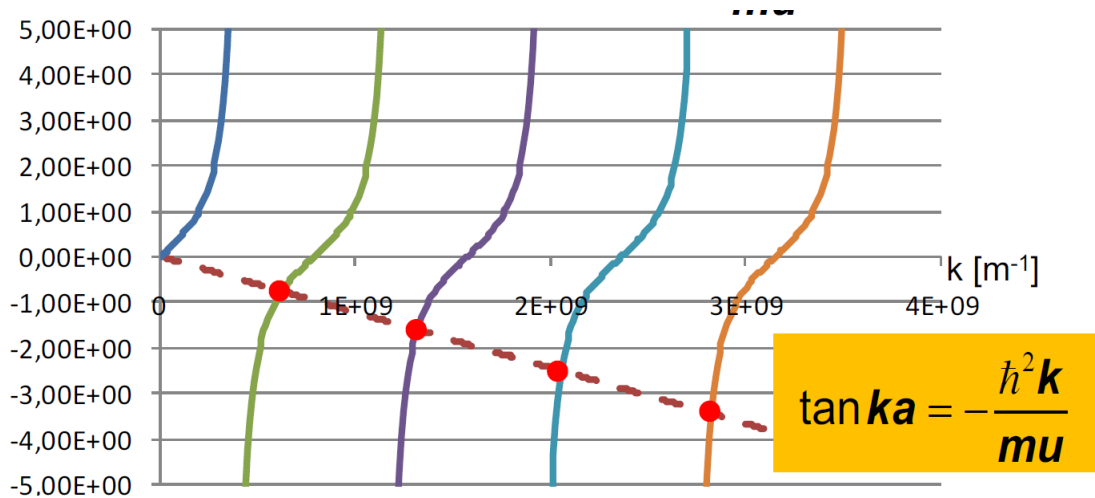
$$A = \frac{\hbar^2 k}{mu} B$$

Sostituendo nelle soluzioni e considerando l'annullamento a bordo buca si ottiene infine

$$\frac{\hbar^2 k}{mu} \cos(ka) + \sin(ka) = 0$$

cioè

$$\tan(ka) = -\frac{\hbar^2 k}{mu}$$



Soluzioni dispari

Per la continuità

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad \longrightarrow \quad A_1 = A_2 = A$$

e per la disparità

$$-\psi_1(-x) = \psi_2(x)$$

quindi

$$-A_1 \cos(kx) + B_1 \sin(kx) = A_2 \cos(kx) + B_2 \sin(kx) \quad \longrightarrow \quad A = 0, B_1 = B_2 = B$$

La condizione sulla derivata prima è identicamente verificata

$$-\int_{0^-}^{0^+} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx + \int_{0^-}^{0^+} u\delta(x)\psi dx = \int_{0^-}^{0^+} E\psi dx$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\psi'(0^+) - \psi'(0^-)) + u\psi(0) = -\frac{\hbar^2}{2m} (kB_2 - kB_1) + uA = 0$$

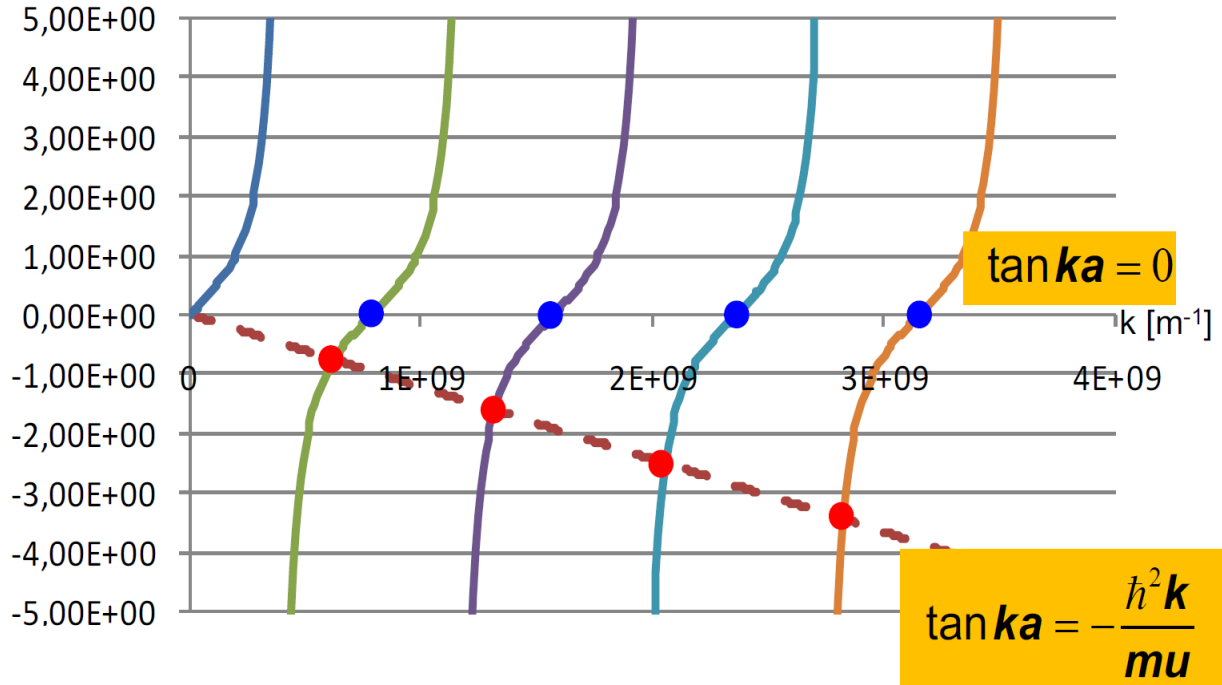
$$A = \frac{\hbar^2 k}{mu} B$$

Resta perciò come autofunzione soltanto

$$\psi_1(x) = \psi_2(x) = B \sin(kx)$$

e come autovalori

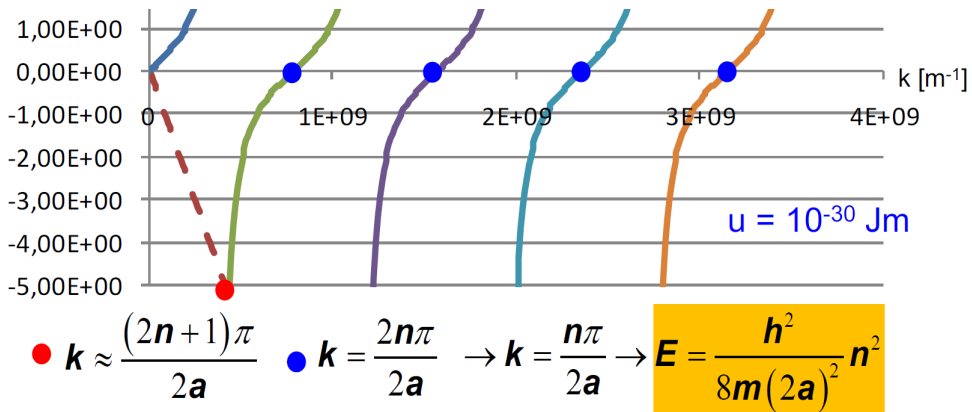
$$\sin(ka) = 0 \quad \rightarrow \quad k = n \frac{\pi}{a}$$



5.4.2 Tipi di accoppiamento

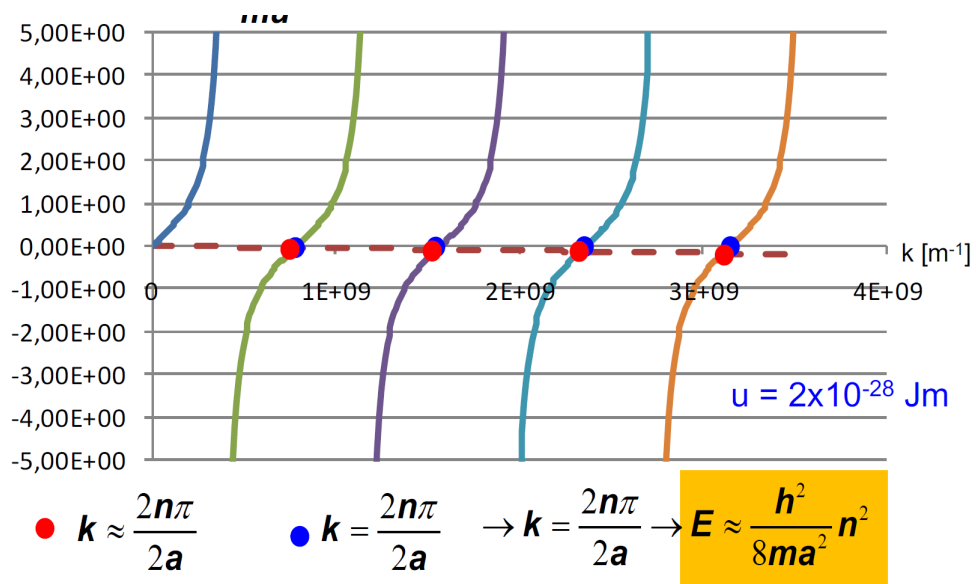
Esistono due modelli di accoppiamento per le buche, uno forte e uno debole; nel primo caso si considera $u \rightarrow 0$, perciò

$$\tan(ka) = -\frac{\hbar^2 k}{mu} \rightarrow +\infty$$

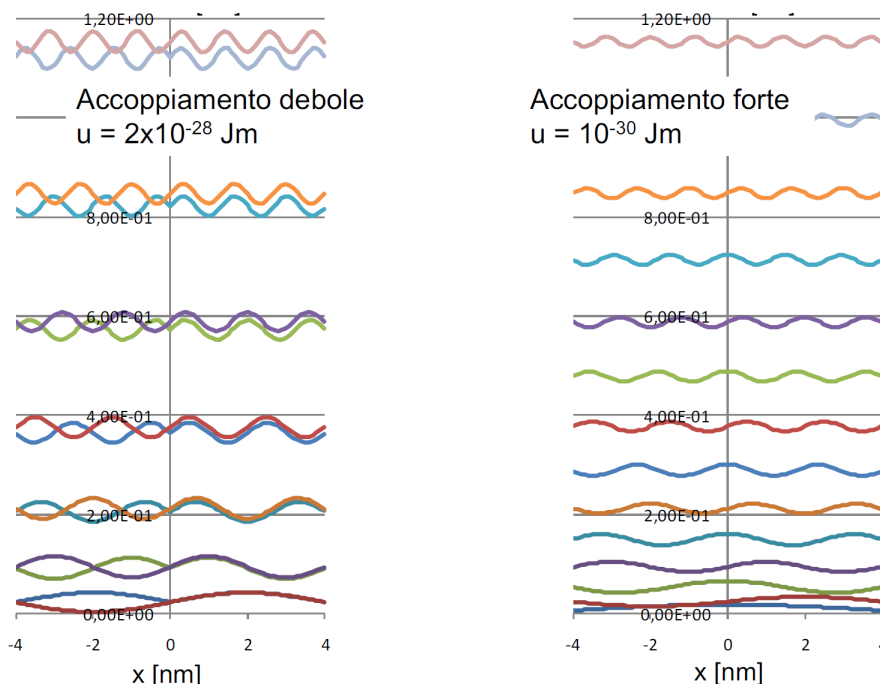


Nel secondo, invece, accade l'opposto: $u \rightarrow +\infty$, perciò

$$\tan(ka) = -\frac{\hbar^2 k}{mu} \rightarrow 0$$



Viene ora riportato un confronto tra le autofunzioni



5.5 Stati non stazionari

Il caso delle buche debolmente accoppiate è il più interessante tra quelli trattati; combinando i due stati adiacenti si ha che

$$\Psi(x, t) = a_{1,p}\psi_{1,p}(x)e^{-i\frac{E_{1,p}}{\hbar}t} + a_{1,d}\psi_{1,d}(x)e^{-i\frac{E_{1,d}}{\hbar}t}$$
$$|\Psi(x, t)|^2 = \left| e^{-i\frac{E_{1,p}}{\hbar}t} \left(a_{1,p}\psi_{1,p}(x) + a_{1,d}\psi_{1,d}(x)e^{-i\frac{E_{1,d}-E_{1,p}}{\hbar}t} \right) \right|^2$$

Si forma, in altri termini, un pacchetto. Considerando poi l'energia, mentre questa è definita per gli autostati ψ_1 e ψ_2 , non lo è per lo stato non stazionario:

$$\langle E \rangle = \int \Psi^*(x, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) dx = \int \left(|a_{1,p}|^2 |\psi_{1,p}|^2 E_{1,p} + |a_{1,d}|^2 |\psi_{1,d}|^2 E_{1,d} \right) dx = |a_{1,p}|^2 E_{1,p} + |a_{1,d}|^2 E_{1,d}$$

Si introduce ora il concetto di *splitting energetico*, inteso come la differenza di energia tra due bande; si può definire una frequenza di oscillazione

$$\nu = \frac{\Delta E_{12}}{h}$$

Maggiore lo splitting, maggiore la frequenza.

Parte II

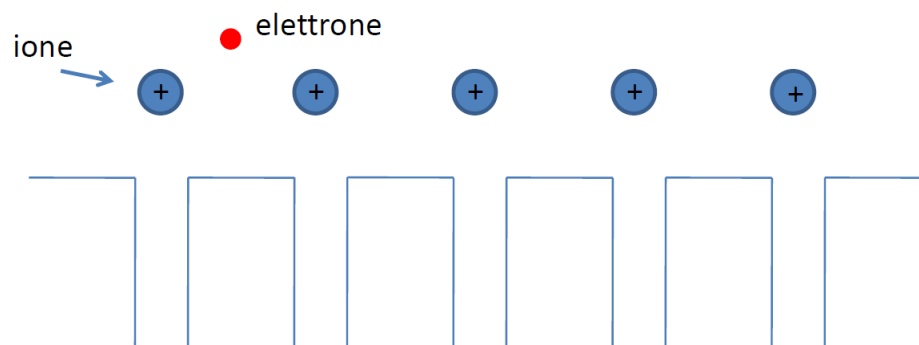
Teoria delle bande

Capitolo 6

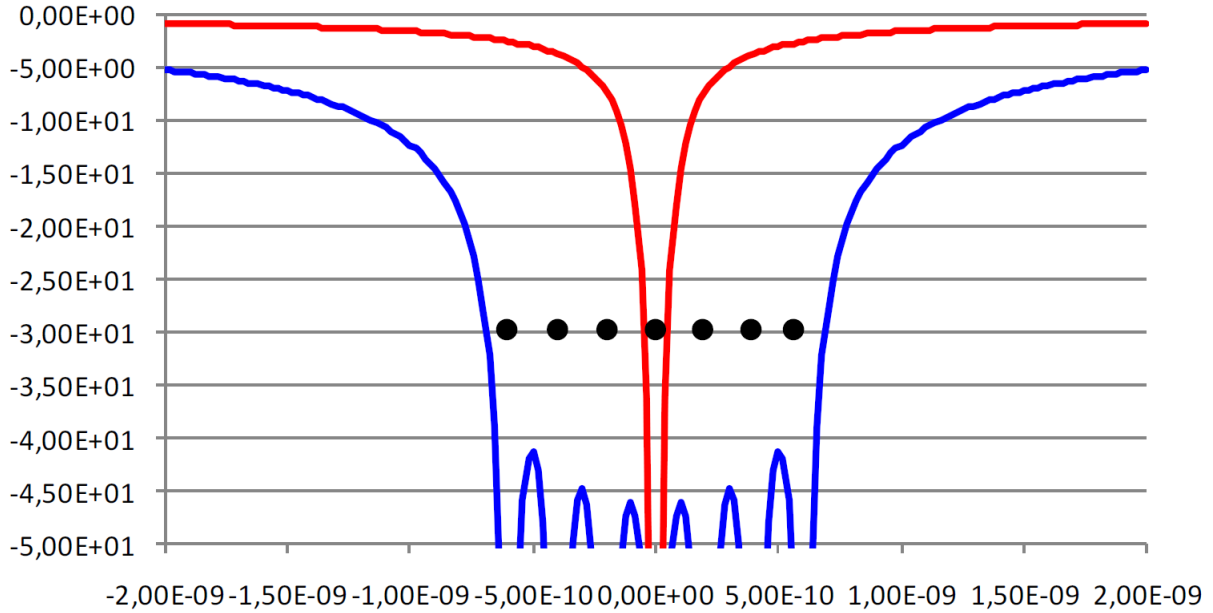
Struttura energetica del reticolo cristallino

6.1 Introduzione

Una volta che si è capito che lo stato delle particelle in un reticolo cristallino corrisponde alla loro funzione d'onda in un potenziale periodico, non resta che determinare i meccanismi di trasporto. Si consideri dunque come modello l'accoppiamento tra due buche e lo si estenda ad una situazione in cui si ha un reticolo periodico di buche; è utile ricordare che accoppiando due buche uguali tra loro si ottengono doppietti di autovalori, uno per ogni autovalore della buca singola, così come accade nell'accoppiamento di due atomi in una molecola.



Considerando il caso 1D, se si sommano buche coulombiane si ottiene un potenziale a box largo quanto il cristallo, modulato internamente dalle singole buche; è perciò ragionevole assumere il potenziale come periodico.



6.2 Teorema di Bloch¹

Il teorema di Bloch è uno strumento importante per lo studio del trasporto di elettroni in un potenziale periodico: esso afferma che se $V(x) = V(x + a)$, allora l'autofunzione dell'elettrone è tale che

$$\psi(x + a) = e^{ika}\psi(x) \quad (6.1)$$

che è equivalente a

$$\psi(x) = e^{ikx}u_k(x) \quad (6.2)$$

dove $u_k(x)$ ha la stessa periodicità del reticolo, cioè $u_k(x + a) = u_k(x)$.

Se si considera il teorema in 3D, l'autofunzione diventa

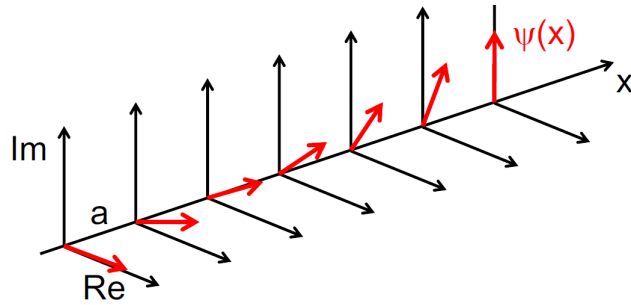
$$\psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}}\psi(\vec{r})$$

che è equivalente a

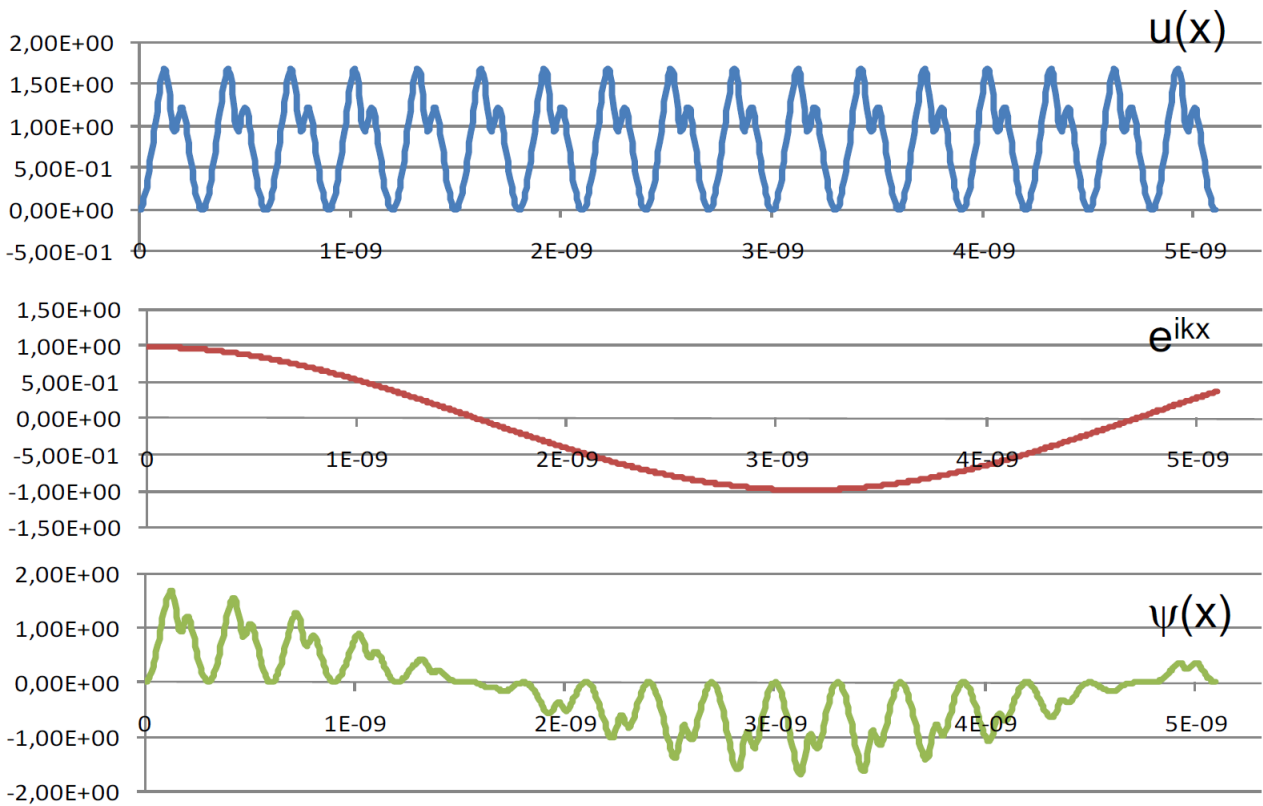
$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Le due equazioni, nonostante siano equivalenti, hanno due interpretazioni diverse: l'equazione 6.1 sottintende che l'autofunzione dell'elettrone sia periodica a meno di un fattore di fase e^{ika} che la ruota di un angolo ka ad ogni passo reticolare; ad esempio, se $\psi(x)$ fosse una Delta di Dirac, sarebbe

¹Da qui in avanti, k assume il significato di momento del cristallo, una costante del moto che incorpora l'interazione con il potenziale periodico del cristallo da parte dell'elettrone



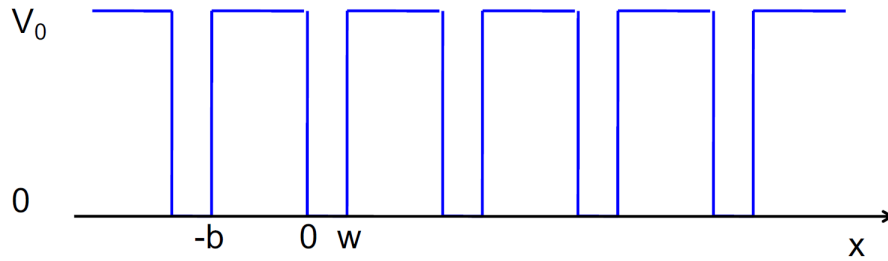
mentre l'equazione 6.2 implica che l'autofunzione dell'elettrone sia un'onda piana (fasore e^{ikx}) modulata da una funzione periodica $u_k(x)$



A questo proposito, $u_k(x)$ prende il nome di funzione di Bloch, e^{ikx} è la funzione involuppo, $k \in \mathbb{R}$ (altrimenti per un cristallo infinito si avrebbe un'autofunzione divergente) ed **assomiglia** alla funzione d'onda e l'elettrone **assomiglia** all'elettrone libero.

6.3 Modello di Krönig-Penney

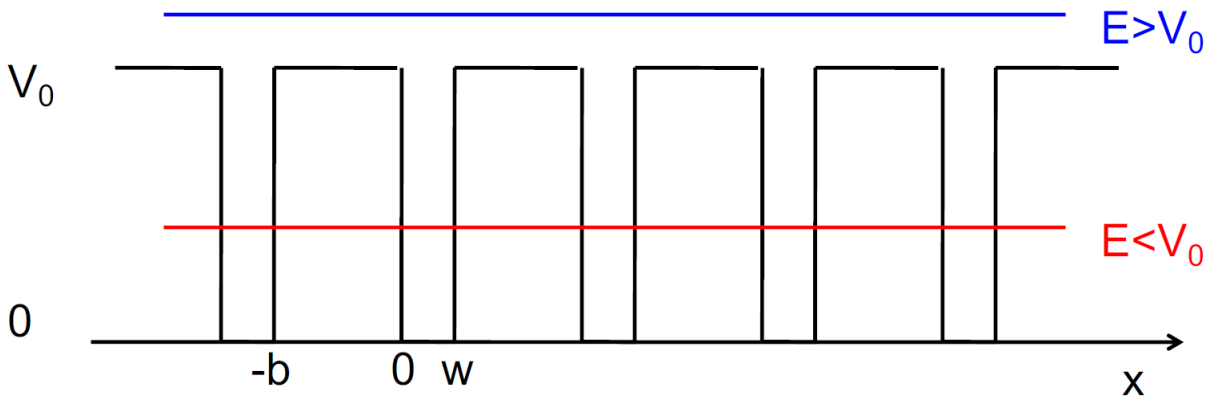
Trattasi del modello che meglio rappresenta un reticolo di N buche.



In corrispondenza della buca, l'equazione di Schrödinger è semplicemente

$$\frac{d^2\psi_w}{dx^2} + \alpha^2\psi_w = 0 \quad \text{per } 0 < x < w$$

con $\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$; in corrispondenza della barriera, invece, bisogna ovviamente distinguere due casi in base al confronto tra E e V_0



L'equazione di Schrödinger è

$$\frac{d^2\psi_b}{dx^2} + \beta^2\psi_b$$

con β che può assumere due valori a seconda dell'energia:

$$\beta = i\beta_- = i \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad \text{se } E < V_0$$

$$\beta = \beta_+ = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \quad \text{se } E > V_0$$

6.3.1 Condizioni al contorno

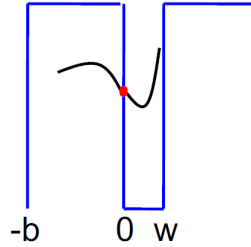
Siano le autofunzioni espresse in questo modo:

$$\psi_w(x) = A_w \sin(\alpha x) + B_w \cos(\alpha x)$$

$$\psi_b(x) = A_b \sin(\beta x) + B_b \cos(\beta x)$$

Si applicano le solite condizioni al contorno della barriera, cioè

$$\begin{cases} \psi_b(0) = \psi_w(0) \\ \left. \frac{d\psi_b}{dx} \right|_0 = \left. \frac{d\psi_w}{dx} \right|_0 \end{cases} \implies \begin{cases} B_b = B_w \\ \beta A_b = \alpha A_w \end{cases} \quad (6.3)$$

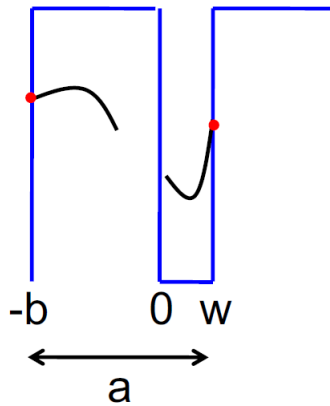


6.3.2 Condizioni di periodicità

Si impone ora il teorema di Bloch:

$$\begin{cases} \psi_w(w) = \psi_b(-b)e^{ik(w+b)} \\ \left. \frac{d\psi_w}{dx} \right|_w = \left. \frac{d\psi_b}{dx} \right|_{-b} e^{ik(w+b)} \end{cases} \quad (6.4)$$

con $a = w + b$ passo reticolare.



Sostituendo alle autofunzioni si ottiene

$$\begin{cases} A_w \sin(\alpha w) + B_w \cos(\alpha w) = (-A_b \sin(\beta b) + B_b \cos(\beta b))e^{ika} \\ \alpha A_w \cos(\alpha w) - \alpha B_w \sin(\alpha w) = (\beta A_b \cos(\beta b) + \beta B_b \sin(\beta b))e^{ika} \end{cases} \quad (6.5)$$

Dopo aver mischiato tutto, esce come risultato

$$\cos(ka) = \cos(\alpha w) \cos(\beta b) - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha w) \sin(\beta b)$$

6.3.3 Soluzione del sistema

Si definiscano ora i parametri

$$\alpha_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar} \quad \eta = \frac{E}{V_0}$$

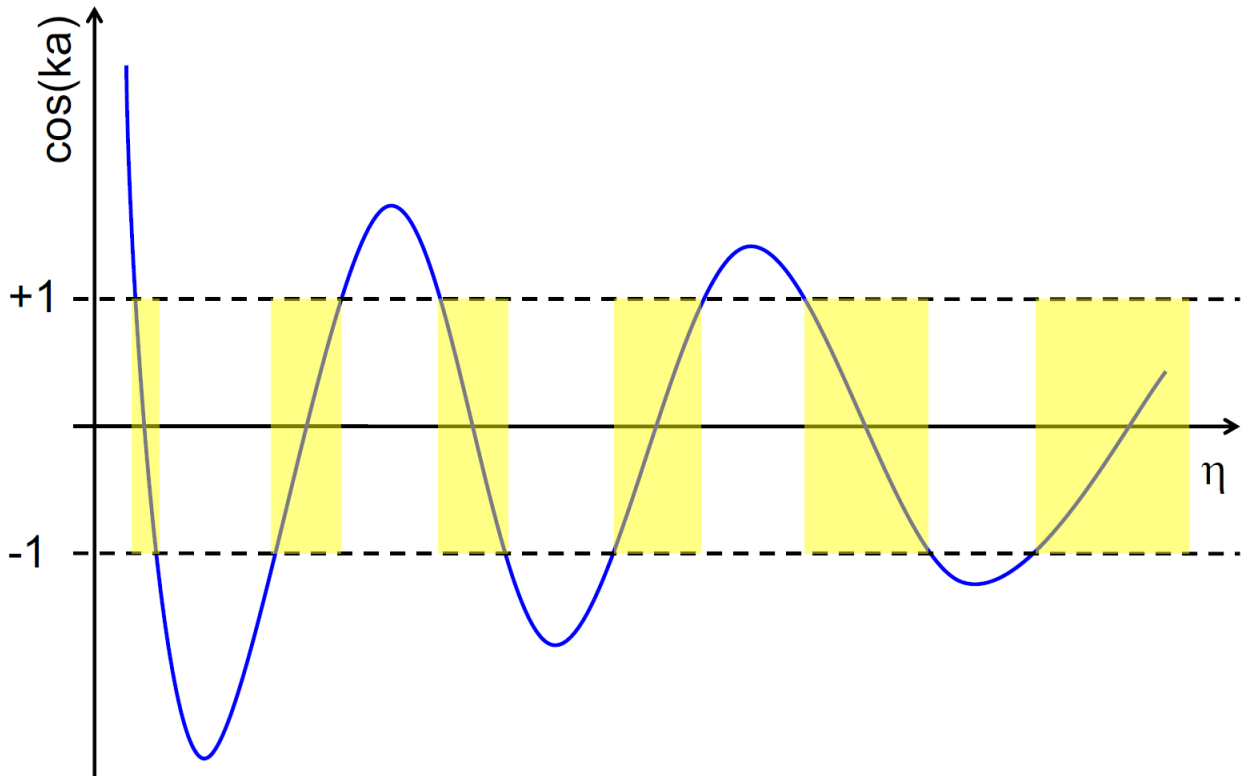
in modo da avere

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 \sqrt{\eta} \\ \beta_+ &= \alpha_0 \sqrt{\eta - 1} \\ \beta_- &= \alpha_0 \sqrt{1 - \eta} \end{aligned}$$

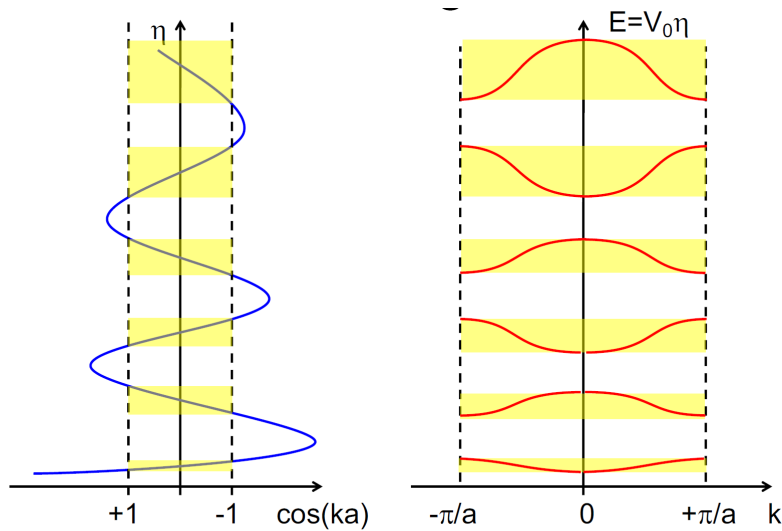
Sostituendo **tutto quanto**

$$\begin{aligned} \cos(ka) &= \cos(\alpha_0 w \sqrt{\eta}) \cosh(\alpha_0 b \sqrt{1 - \eta}) + \frac{1 - 2\eta}{2\sqrt{\eta(1 - \eta)}} \sin(\alpha_0 w \sqrt{\eta}) \sinh(\alpha_0 b \sqrt{1 - \eta}) & \text{quando } 0 < \eta < 1 \\ \cos(ka) &= \cos(\alpha_0 w \sqrt{\eta}) \cosh(\alpha_0 b \sqrt{\eta - 1}) - \frac{2\eta - 1}{2\sqrt{\eta(\eta - 1)}} \sin(\alpha_0 w \sqrt{\eta}) \sinh(\alpha_0 b \sqrt{\eta - 1}) & \text{quando } \eta > 1 \end{aligned}$$

Per dare un senso a tutto questo, si consideri il grafico ottenuto tracciando la $f(\eta)$, ricordando che $\cos(ka) = f(\eta) < 1$



Come si può notare, per ogni valore $f(\eta) < 1$ si può trovare un corrispondente k e, di conseguenza, costruire la relazione di dispersione $E - k =$ BANDE DI ENERGIA, mentre per $f(\eta) > 1$ si trovano solo regioni proibite, corrispondenti ai GAP DI ENERGIA



Prima zona di Brillouin Dato $\cos(ka)$, si potrebbe scegliere un'infinità di valori k per risolvere il sistema, ma normalmente si preferisce condensare tutti gli autovalori in quella che viene definita come **prima zona di Brillouin**, ovvero $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$.

6.4 Casi particolari

Si prenda ora il caso in cui i valori di k tra le funzioni di Bloch differiscano di $2n\frac{\pi}{a}$; ne conseguirebbe che

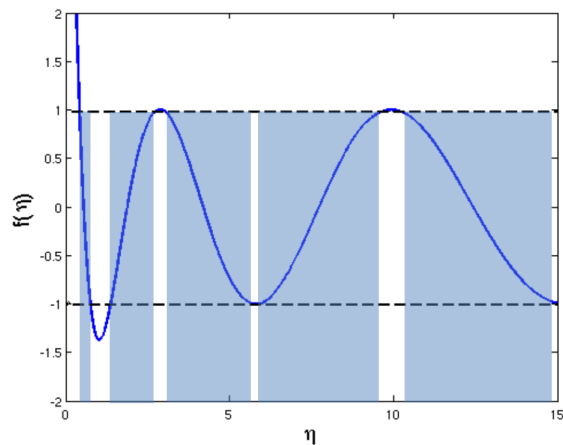
$$\psi_k(x) = \psi_{k+2n\frac{\pi}{a}}(x)$$

e dunque

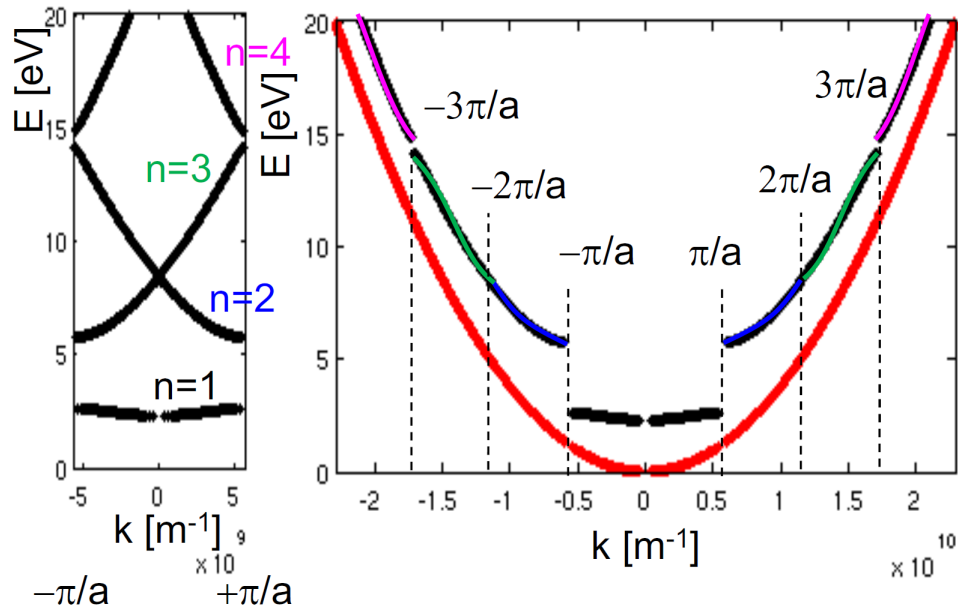
$$u_k(x)e^{ikx} = u_{k+2n\frac{\pi}{a}}(x)e^{ikx}e^{i2n\frac{\pi}{a}x}$$

$$u_{k+2n\frac{\pi}{a}}(x) = u_k(x)e^{-i2n\frac{\pi}{a}x}$$

Rappresentando il tutto graficamente

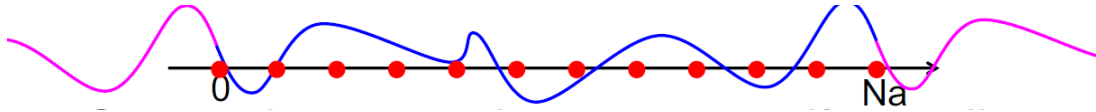


La relazione di dispersione, infine, risulta frammentata:



6.4.1 Condizioni al contorno

Si veda ora nel dettaglio quali valori può assumere k . Considerando il cristallo infinito, tutti i valori vanno bene, ma non tutte le energie sono possibili! Prendendo invece un cristallo con N celle, è utile sfruttare la **periodicità al contorno** ($\psi(0) = \psi(Na)$).



Applicando dunque le condizioni al contorno

$$u_k(Na)e^{ikNa} = u_k(0) \rightarrow e^{ikNa} = 1$$

soddisfatta per $k = \pm 2n \frac{\pi}{Na}$ con $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2}$. Concludendo, ci sono in tutto N stati nella prima zona di Brillouin. Ora non resta che dare un'interpretazione fisica a seconda dei casi in cui si può presentare l'elettrone, ovvero se $E < V_0$ oppure $E > V_0$.

6.5 Weak binding

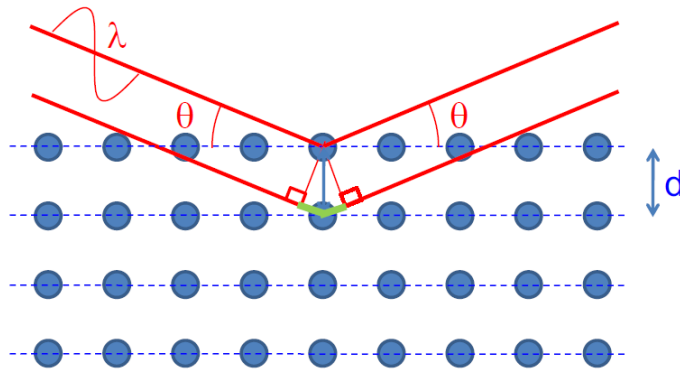
Si ha *weak binding* quando $E > V_0$; per poter studiare approfonditamente questo caso, è utile richiamare la **teoria di Bragg**.

6.5.1 Riflessione di Bragg

Si consideri un'onda piana che si propaga in un reticolo di potenziale: ad ogni nodo del reticolo parte dell'onda viene riflessa indietro; in particolare, se $a \neq n \frac{\lambda}{2}$, le riflessioni risultano sfasate e si cancellano reciprocamente, se invece $a = n \frac{\lambda}{2}$ le riflessioni sono in fase e si ha la **riflessione di Bragg**, coincidente con la condizione di

Bragg $n\lambda = 2a \sin \theta = 2a$ e con il bordo zona di Brillouin $k = n\frac{\pi}{a}$ dove sono collocati i gap². Si assuma a questo punto che i piani cristallini riflettano secondo le leggi di Snell (angoli di incidenza e riflessione uguali): per interferenza costruttiva occorre che

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



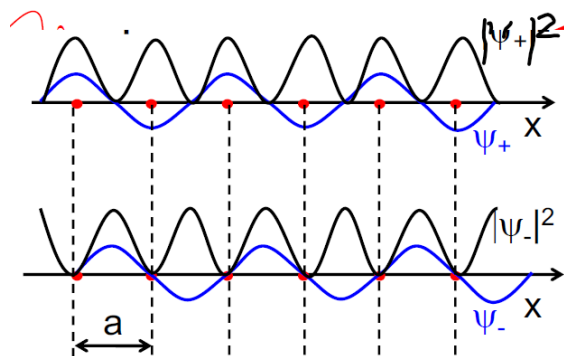
Bisogna ora distinguere due casi: il primo riguarda le onde stazionarie, il secondo quelle viaggianti.

Onde stazionarie

Quando si è sul bordo della zona di Brillouin, la composizione dell'onda incidente e di quella riflessa origina due autofunzioni di tipo stazionario descritte secondo le seguenti espressioni

$$\psi_+(x) = e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\psi_-(x) = e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} \propto \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

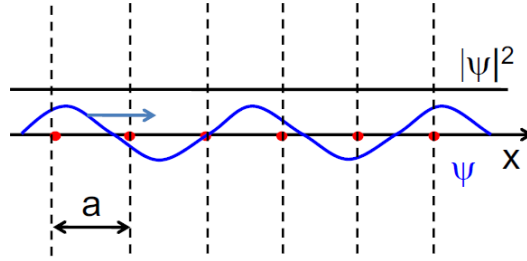


Come si può notare, ψ_+ è centrata sulle buche di potenziale e ha pertanto minore energia, mentre ψ_- è centrata sulle barriere e ha perciò maggiore energia.

Onde viaggianti

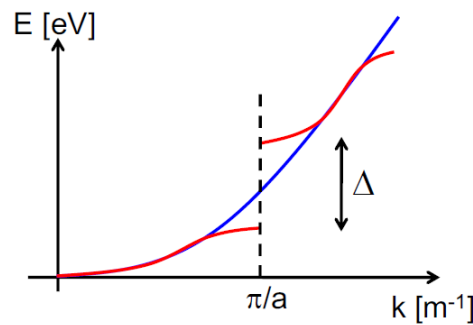
A differenza del caso precedente, le onde viaggianti $\psi(x) = e^{ikx}$, avendo il modulo quadro costante, non hanno una significativa interazione con il potenziale periodico.

²Le regioni proibite di energia sono conseguenza della riflessione di onde piane causata dal potenziale periodico



6.5.2 Interpretazione fisica

In conclusione, la riflessione di Bragg e la conseguente interazione col reticolo delle onde stazionarie provocano un fenomeno conosciuto come *splitting* delle energie a bordo zona.



È ora necessario stimare l'entità di questo *splitting*, calcolando il valore di aspettazione dell'energia secondo la formula operatoriale con alcune approssimazioni:

$$\langle E_+ \rangle = \int_0^L \psi_+^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_c \right) \psi_+ dx$$

nella quale il potenziale periodico del cristallo è ottenuto attraverso la serie di Fourier

$$V_c(x) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} V_m e^{i \frac{2\pi}{a} m x}$$

e l'autofunzione è

$$\psi_+(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi}{a} x\right)$$

Si può ora scindere l'equazione considerando separatamente il termine cinetico e quello potenziale.

Termine cinetico

Il termine cinetico è

$$\langle E_{+0} \rangle = \int_0^L \psi_+^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi_+ dx = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 \int_0^L \psi_+^* \psi_+ dx = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$$

e corrisponde alla parte "imperturbata" dell'equazione, prevedibile dal modello a elettroni liberi.

Termine potenziale

Prima di esplicitare il termine potenziale, è opportuno notare che vige l'ortonormalità tra onde piane con L multiplo del periodo, ovvero

$$\frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} e^{ik'x} dx = \delta_{k,k'} \quad \begin{array}{l} \delta_{k,k'} = 1 \quad (k = k') \\ \delta_{k,k'} = 0 \quad (k \neq k') \end{array}$$

Inoltre, nella sommatoria si scarta il termine V_0 (valor medio del potenziale), poichè dà soltanto uno shift verticale uguale per tutti gli autostati; si considerino dunque, come esempio, i termini V_1 , V_{-1} e V_2 . Per il termine V_1 si ha

$$\begin{aligned} \frac{2V_1}{L} \int_0^L \frac{e^{-i\frac{\pi}{a}x} + e^{i\frac{\pi}{a}x}}{2} e^{i\frac{2\pi}{a}x} \frac{e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}}{2} dx &= \frac{V_1}{2L} \int_0^L \left(2 + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + e^{i\frac{2\pi}{a}x}\right) e^{i\frac{2\pi}{a}x} dx = \\ &= \frac{V_1}{2L} \int_0^L \left(2e^{i\frac{2\pi}{a}x} + 1 + e^{i\frac{4\pi}{a}x}\right) dx = \frac{V_1}{2} \end{aligned}$$

Analogamente, per V_{-1}

$$\begin{aligned} \frac{2V_{-1}}{L} \int_0^L \frac{e^{-i\frac{\pi}{a}x} + e^{i\frac{\pi}{a}x}}{2} e^{-i\frac{2\pi}{a}x} \frac{e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}}{2} dx &= \frac{V_{-1}}{2L} \int_0^L \left(2 + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + e^{i\frac{2\pi}{a}x}\right) e^{-i\frac{2\pi}{a}x} dx = \\ &= \frac{V_{-1}}{2L} \int_0^L \left(2e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + 1 + e^{-i\frac{4\pi}{a}x}\right) dx = \frac{V_{-1}}{2} \end{aligned}$$

Mentre per V_2

$$\begin{aligned} \frac{2V_2}{L} \int_0^L \frac{e^{-i\frac{\pi}{a}x} + e^{i\frac{\pi}{a}x}}{2} e^{i\frac{4\pi}{a}x} \frac{e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}}{2} dx &= \frac{V_2}{2L} \int_0^L \left(2 + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + e^{i\frac{2\pi}{a}x}\right) e^{i\frac{4\pi}{a}x} dx = \\ &= \frac{V_2}{2L} \int_0^L \left(2e^{i\frac{4\pi}{a}x} + e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{i\frac{6\pi}{a}x}\right) dx = 0 \end{aligned}$$

E così è per tutti i termini di ordine superiore.

Equazione completa

L'equazione dunque ha questa forma

$$\langle E_+ \rangle = \langle E_{+0} \rangle + V_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + V_1$$

Se V_c è attrattivo per gli elettroni, $V_1 < 0$, perciò la perturbazione diminuisce E_+ .

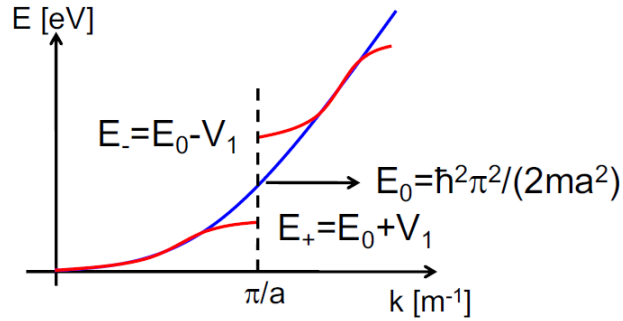
Si può operare allo stesso modo con $\psi_- = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$; in questo caso, il termine cinetico rimane invariato, mentre quello potenziale è opposto rispetto a prima:

$$V_c = \frac{-V_1}{2} + \frac{-V_{-1}}{2} = -V_1$$

quindi

$$\langle E_- \rangle = \langle E_{-0} \rangle - V_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - V_1$$

Lo *splitting* è così stimato



È interessante notare che all'aumentare dell'ordine del bordo zona, bisogna considerare anche i termini V_2, V_3 etc. e, di conseguenza, diminuisce lo splitting.

Conclusioni

Le conclusioni sono immediate:

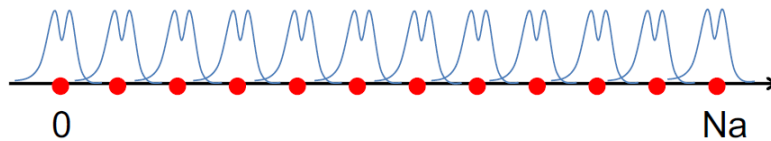
- in centro zona le onde sono anche viaggianti e non ci sono perturbazioni;
- in prossimità del bordo zona c'è una riflessione di Bragg non trascurabile e la banda è perturbata;
- a bordo zona l'effetto della perturbazione è massimo;
- tutto ciò dà luogo a bande di energia separate da gap di energia, dati dalle trasformate di Fourier del potenziale perturbativo periodico;
- è preferita la rappresentazione di zona ridotta, ottenuta concentrando nella prima zona di Brillouin tutta la relazione di dispersione;
- le varie bande si distinguono introducendo un opportuno indice di banda $n = 1, 2, 3, \dots$

6.6 Tight binding

Nel caso in cui $E < V_0$ è preferibile un approccio di tipo *tight binding*: le autofunzioni del cristallo si costruiscono come combinazione lineare di autofunzioni dell'atomo isolato, ovvero

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N c_j \phi(x - x_j)$$

con $\phi(x)$ funzione di atomo isolato.



Questa funzione deve, ovviamente, rispettare il teorema di Bloch

$$\psi(x + a) = e^{ika} \psi(x)$$

perciò i coefficienti possono essere presi esponenziali ($c_j = e^{ikx_j}$), infatti

$$\psi(x+a) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{ikx_j} \phi(x+a-x_j) = e^{ika} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{ik(x_j-a)} \phi(x-(x_j-a)) = e^{ika} \psi(x)$$

L'energia, poi, può essere calcolata come per il *weak binding*:

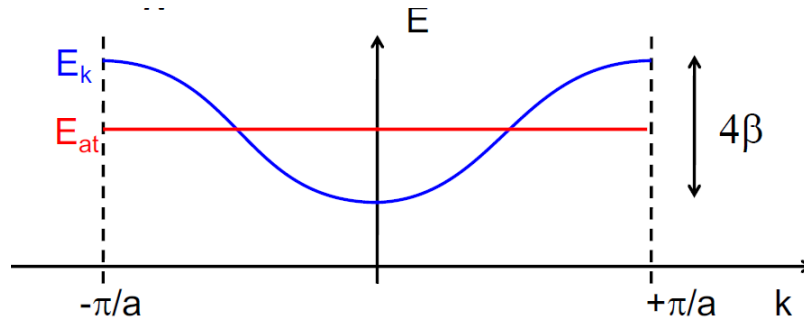
$$\langle E_k \rangle = \int_0^L \psi_k^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_c \right) \psi_k dx = \langle E_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j,n=1}^N \int_0^L e^{-ikx_n} \phi^*(x-x_n) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_c \right) e^{ikx_j} \phi(x-x_j) dx$$

Per ipotesi ci sono solo interazioni tra i primi vicini

$$\int_0^L \phi^*(x-x_n) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_c \right) \phi(x-x_j) dx = \begin{cases} E_{at} & \text{con } n=j \\ -\beta & \text{con } n=j \pm 1 \\ 0 & \text{con altri } n \end{cases}$$

Si ottiene, dunque, come risultato

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{N} (NE_{at} - N\beta(e^{ika} + e^{-ika})) = E_{at} - 2\beta \cos(ka)$$



Capitolo 7

Moto di un elettrone in un cristallo

Come si è visto, il teorema di Bloch descrive gli stati dell'elettrone; non resta ora che approfondire lo studio del suo moto all'interno di un reticolo e l'occupazione delle bande di energia.

7.1 Modello semiclassico

Si ricorda che la velocità di gruppo è

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

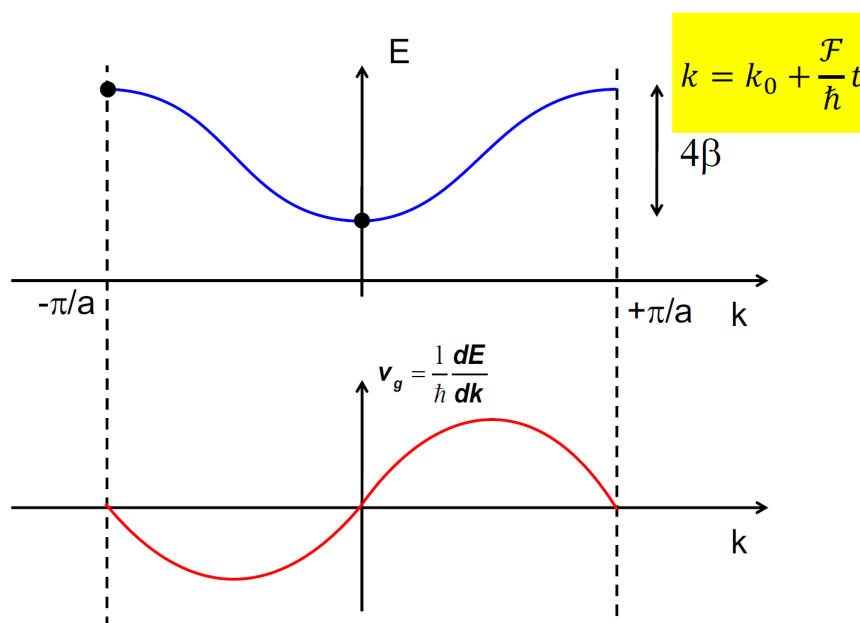
mentre l'effetto di una forza \mathcal{F} è descrivibile attraverso la seguente relazione:

$$dE = \mathcal{F} dx \quad \longrightarrow \quad \frac{dE}{dt} = \mathcal{F} v_g$$

perciò

$$\frac{dE}{dk} \frac{dk}{dt} = \frac{\mathcal{F}}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad \longrightarrow \quad \hbar \frac{dk}{dt} = \mathcal{F}$$

dove $\hbar k$ è detto momento del cristallo.



7.2 Massa efficace

Se si volesse esprimere la variazione del momento cristallino in relazione alla velocità spaziale v_g si avrebbe

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \mathcal{F}$$

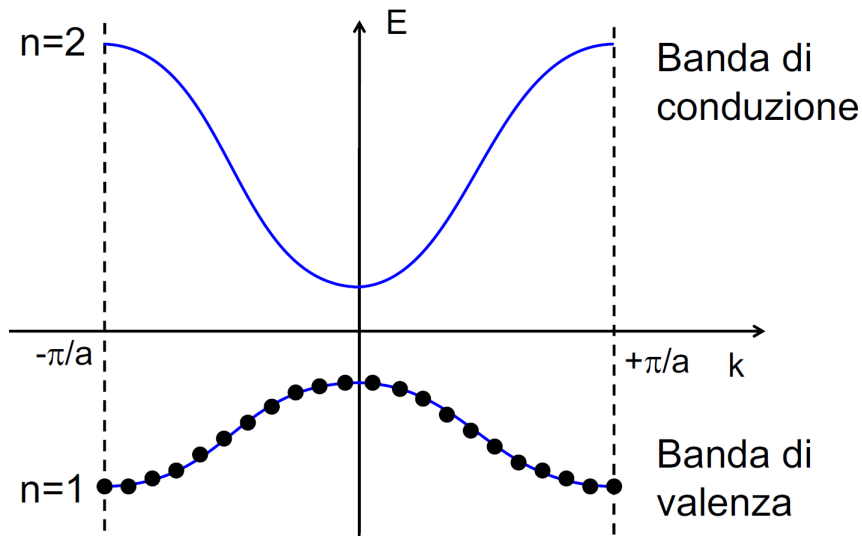
quindi

$$\mathcal{F} = m^* \frac{dv_g}{dt}$$

dove $m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2}$ è la **massa efficace**, un'approssimazione che permette di trattare l'elettrone all'interno

del cristallo come se fosse una particella libera. In generale, dipende dall'energia, tuttavia, considerando che normalmente gli elettroni si trovano in prossimità del minimo dell'energia, la banda si può approssimare ad una parabola e, di conseguenza, la massa efficace è costante.

7.3 Popolamento delle bande ($T = 0 K$)



Tutti gli elettroni sono concentrati nella banda di valenza e da lì non si muovono; se si volesse considerare la corrente, questa sarebbe nulla poiché per ogni $+v_i$ esiste una $-v_i$ che ne compensa gli effetti.

Corrente di banda piena Quando una banda è completamente piena non può condurre corrente elettrica:

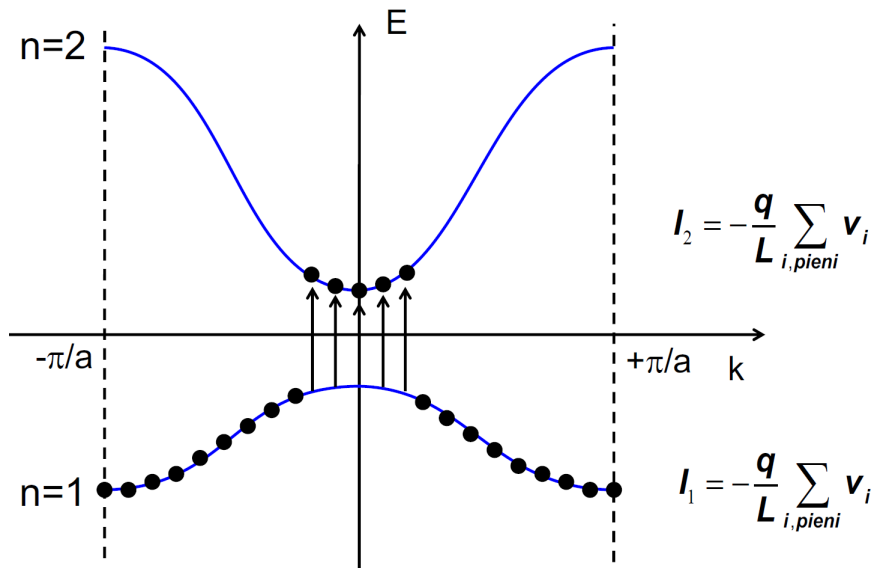
$$I_{el} \propto -q \sum_{i, \text{tutti}} v_i \approx -\frac{q}{\hbar} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dE}{dk} dk = -\frac{q}{\hbar} [E]_{-\pi/a}^{\pi/a} = 0$$

Non può condurre neanche corrente termica:

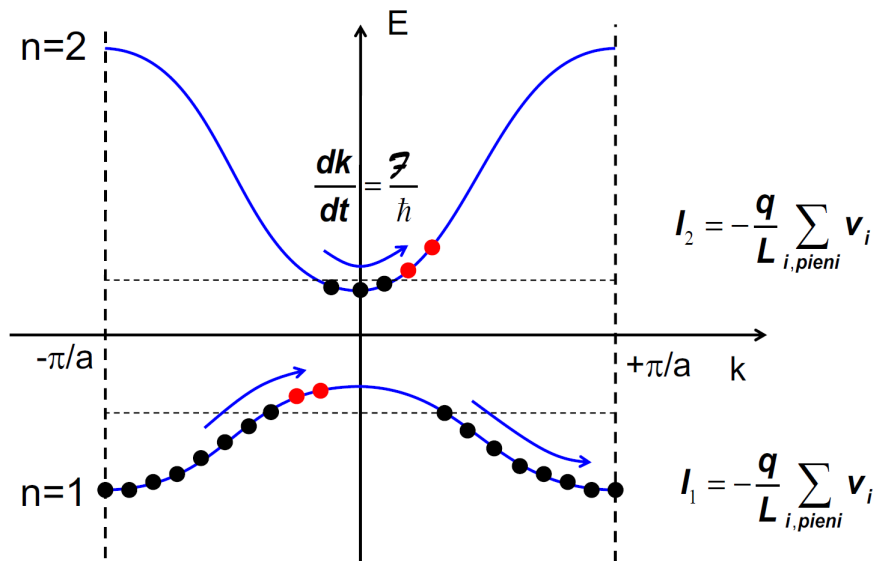
$$I_{th} \propto \sum_{i, \text{tutti}} E_i v_i \approx \frac{1}{\hbar} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} E \frac{dE}{dk} dk = \frac{1}{2\hbar} [E^2]_{-\pi/a}^{\pi/a} = 0$$

7.4 Corrente a $T > 0 K$

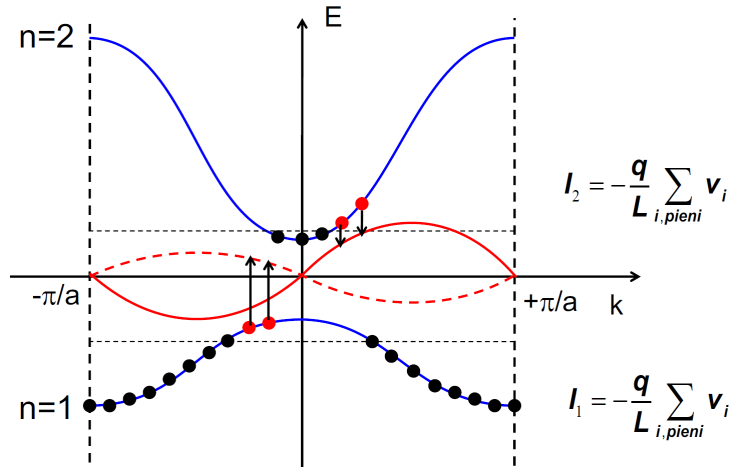
L'eccitazione termica sposta elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione.



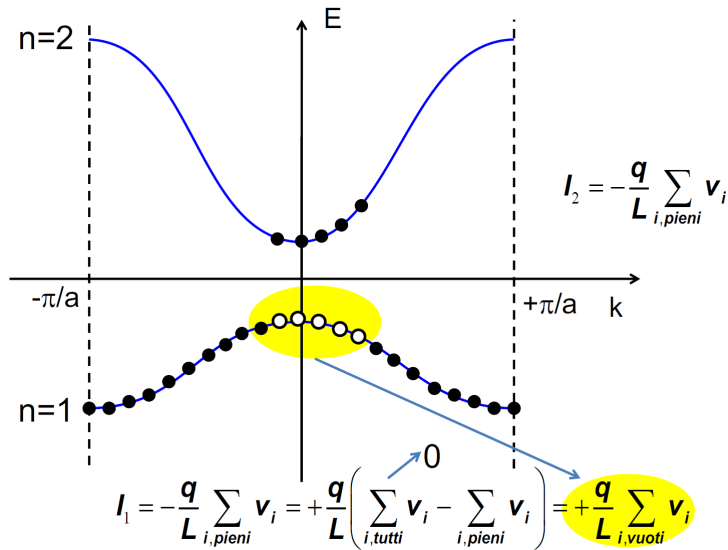
Si può notare che, a causa dello shift degli stati popolati, ci sono stati con v_i non più compensate, cosa che determina $I_{1,2} \neq 0$



È importante sottolineare che, nonostante $m^* < 0$, gli elettroni in banda 1 che contribuiscono alla corrente si muovono con velocità $v_{e-} > 0$



Lacune Per comodità, si considera una banda quasi vuota di particelle fittizie, le lacune, che hanno carica e massa efficace positive.



Corrente in banda di conduzione Secondo l'approssimazione semiclassica $k = k_0 + \frac{\mathcal{F}}{\hbar}t$, la velocità ha un andamento oscillante; per esempio, se $E(k) = E_0 - 2\beta \cos(ka)$, allora

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{2\beta a}{\hbar} \sin(ka) = \frac{2\beta a}{\hbar} \sin \left[\left(k_0 + \frac{\mathcal{F}}{\hbar}t \right) a \right]$$

7.5 Oscillazioni di Bloch

Le oscillazioni di Bloch descrivono il tipo di moto, che è appunto oscillatorio, con cui un pacchetto in una banda si muove nello spazio reale; nello spazio k , invece, il pacchetto si muove di moto uniforme. Tuttavia, esso non è osservabile per tempi lunghi, dal momento che viene distrutto da dispersione e scattering; le oscillazioni di Bloch, pertanto, non vengono di norma osservate in metalli e semiconduttori. Si adotta

dunque un modello in cui un elettrone azzera il suo momento ogni volta che incorre in una collisione: si introduce il *tempo di rilassamento*

$$\tau_m \approx 10^{-14} \sim 10^{-12} \text{ s}$$

Da ciò si può ricavare il libero cammino medio come

$$\lambda = v_{th} \tau_m$$

dove v_{th} è la velocità termica degli elettroni ed equivale, dal bilancio energetico, a

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3KT}{m_e^*}} \approx 10^5 \text{ ms}^{-1}$$

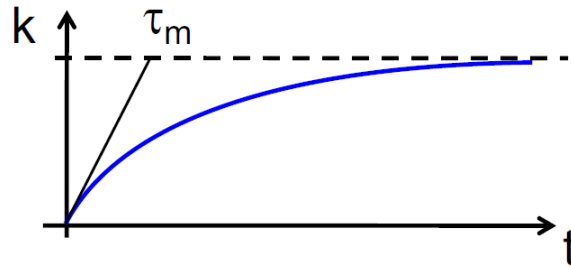
7.6 Modello di Drude

Lo scattering è una resistenza al moto della particella; il k medio soddisfa

$$\frac{dk}{dt} + \frac{k}{\tau_m} = \frac{qF}{\hbar}$$

Con campo costante, dopo un primo transitorio che dura τ_m , k raggiunge un valore asintotico dato da

$$k = \frac{qF\tau_m}{\hbar} \quad \longrightarrow \quad v_e = \frac{\hbar k}{m_e^*} = \frac{q\tau_m}{m_e^*} F$$



É interessante che

$$F \propto v_e$$

e non all'accelerazione dell'elettrone come ci si aspetterebbe dalla fisica classica. Stesso discorso vale per la lacuna, la cui velocità è

$$v_h = \frac{q\tau_m}{m_h^*} F$$

Mobilità Si definisce mobilità la quantità

$$\mu = \frac{v}{F} = \frac{q\tau_m}{m^*}$$

intesa come la facilità con cui le particelle si muovono all'interno del cristallo.

Resistività Si definisce resistività la quantità

$$\rho = \frac{1}{qn\mu} = \frac{m^*}{q^2 n \tau_m}$$

Capitolo 8

Struttura a bande in due e tre dimensioni

8.1 Il reticolo reciproco

Considerando un reticolo diretto $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ e l'onda piana $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ (\vec{r} qualunque), in generale l'onda piana non ha la stessa periodicità del reticolo diretto. È dunque opportuno introdurre il *reticolo reciproco*, ovvero il reticolo di punti \vec{K} tali che l'onda piana abbia la stessa periodicità del reticolo reale:

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{R}+\vec{r})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \Leftrightarrow e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \Leftrightarrow \vec{K}\cdot\vec{R} = 2\pi n$$

Bisogna tener presente che un vettore \vec{K} del reticolo reciproco soddisfa

$$\vec{K} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$$

e che

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

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \text{con } \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \text{ volume della cella unitaria}$$

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

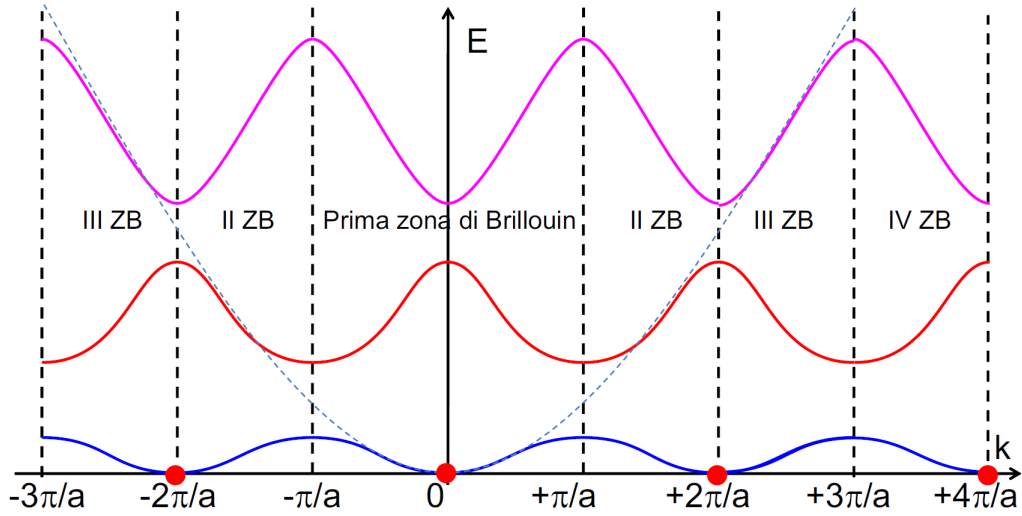
È bene inoltre considerare che

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

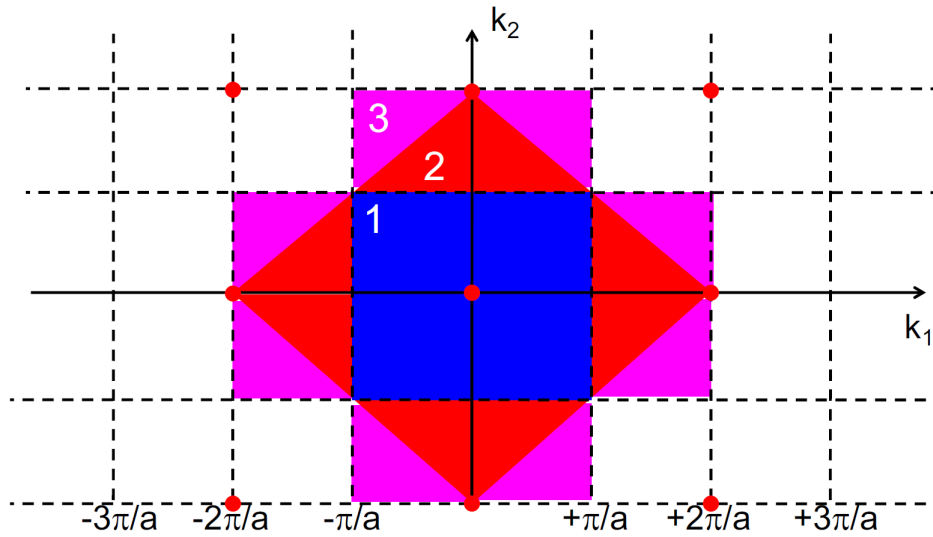
e che

$$\vec{K}\cdot\vec{R} = 2\pi(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3)$$

In una dimensione, dunque, si ottiene il seguente risultato



mentre in due dimensioni



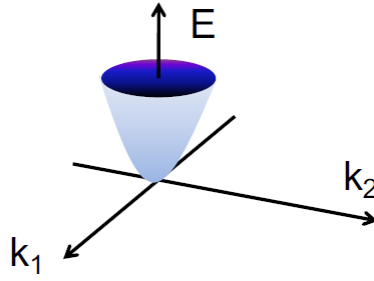
dove le zone di Brillouin sono definite come le celle di Wiegner-Seitz del reticolo reciproco

8.2 Struttura a bande del reticolo reciproco

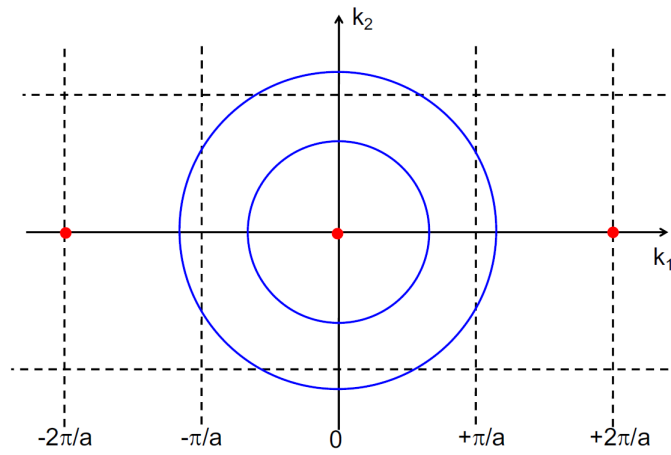
8.2.1 Due dimensioni

É opportuno trattare il reticolo reciproco in due dimensioni sfruttando il concetto di **superficie di Fermi** (superficie isoenergetica), ovvero una superficie che contiene gli stati in cui si concentrano preferenzialmente gli elettroni; la superficie di Fermi ha la struttura di un paraboloide ed è descritta da questa espressione:

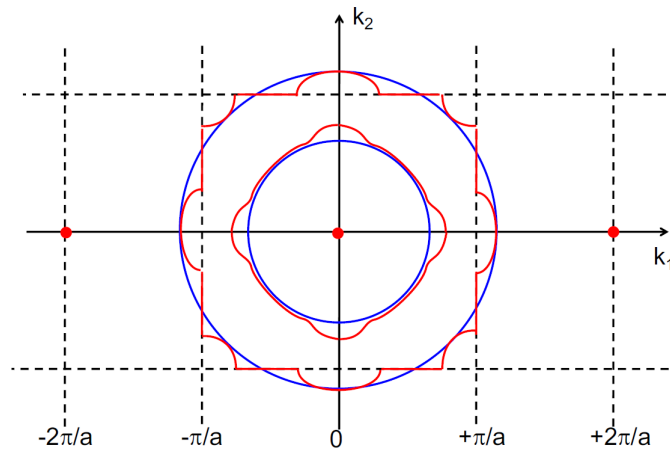
$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 + k_2^2)$$



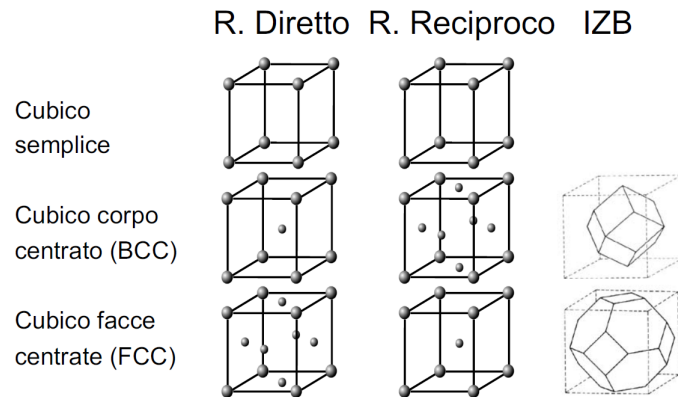
Se gli elettroni sono liberi, la superficie appare regolare



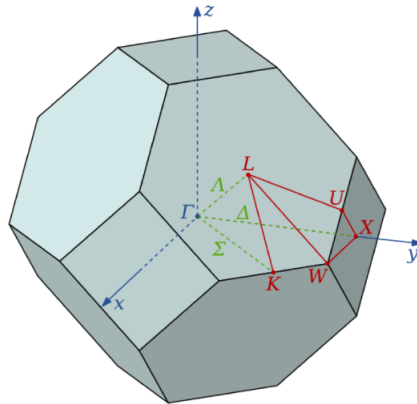
Tuttavia, come la parabola si deformava nel caso monodimensionale a causa del **weak binding**, lo stesso accade ora



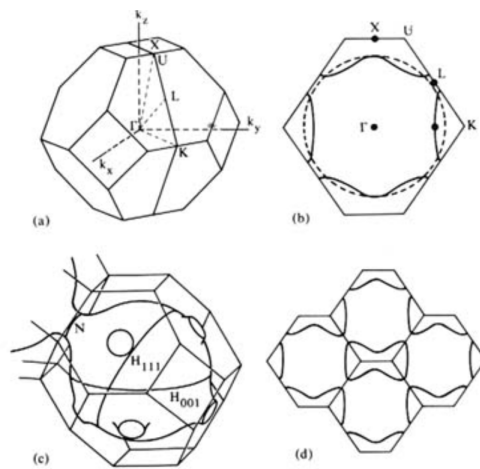
8.2.2 Tre dimensioni



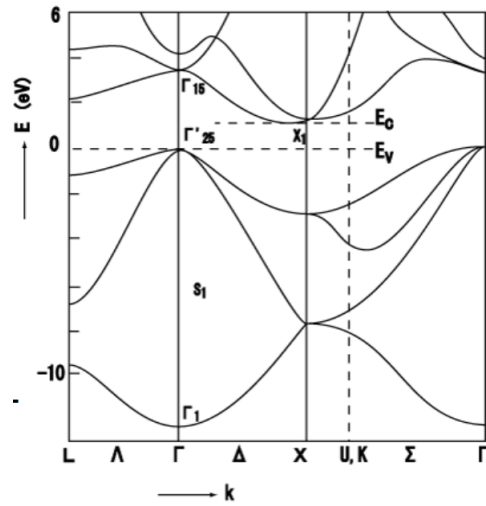
Considerando la zona di Brillouin dell'FCC, è utile trovare punti ad alta simmetria, di cui i principali sono Γ (centro banda), X (direzione (100) e L (direzione (111))



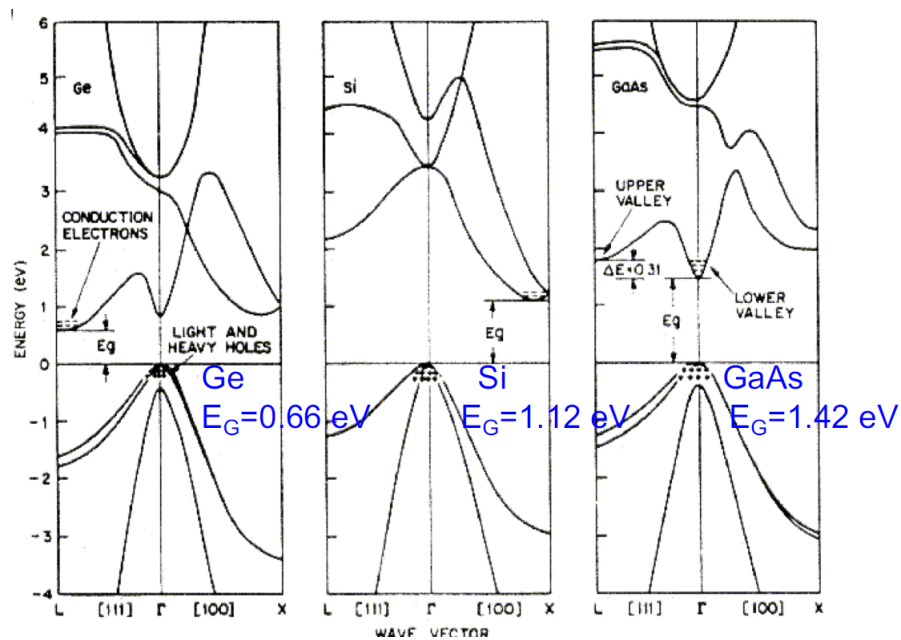
Il corrispettivo delle superfici di Fermi in 3D è



Nel caso reale, tuttavia, non è immediato ricavarle; è molto meglio per questo motivo studiare l'andamento dell'energia lungo le direzioni ad alta simmetria

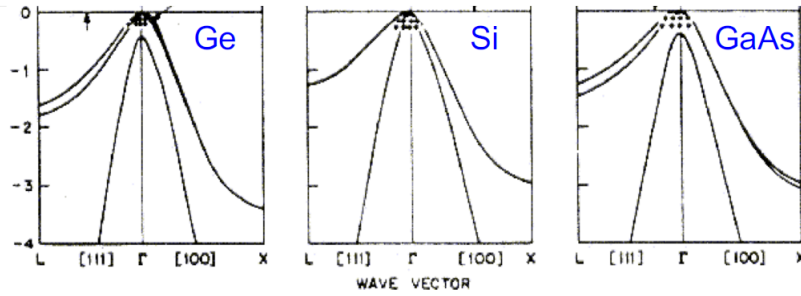


Si veda ora un confronto tra i tre principali semiconduttori: Ge, Si e GaAs



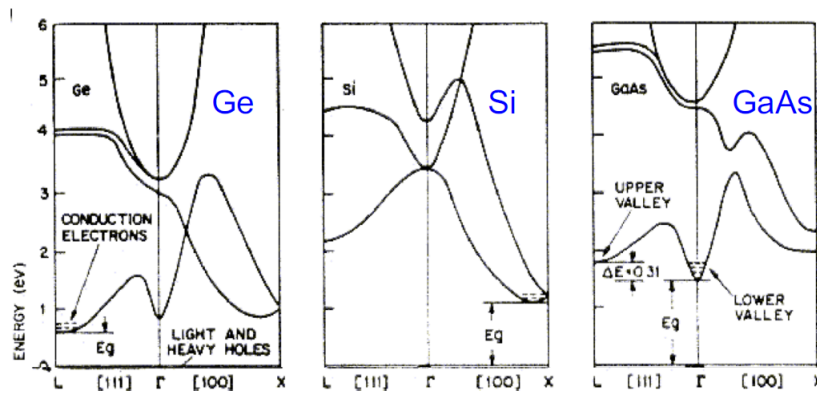
Banda di valenza

Come si può notare, il massimo della banda di valenza è sempre in Γ ed è suddivisa in tre sottobande, di cui due degeneri in $k = 0$ (*heavy hole* e *light hole*) e una ad energia inferiore (*split-off*); le tre bande a confronto sono essenzialmente isotrope in Γ

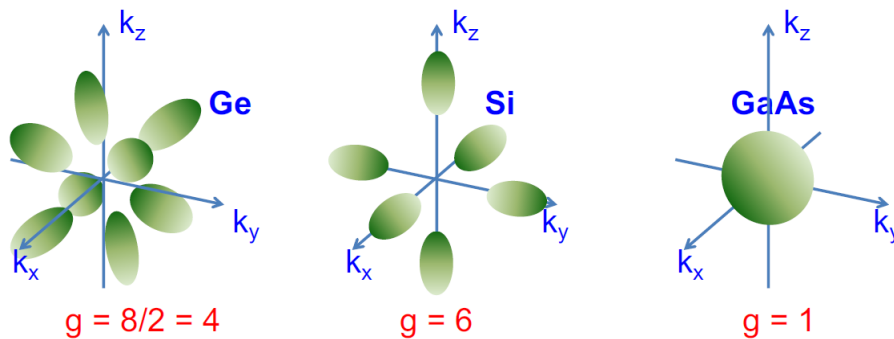


Banda di conduzione

Anche in questo caso, la banda si suddivide in varie sottobande, tuttavia la posizione dei minimi è diversa a seconda del materiale considerato; per quanto riguarda il Ge, infatti, esso coincide con il punto *L* (degenerazione $\frac{8}{2} = 4$), per il Si si trova circa all'80% di $\Gamma - X$ (degenerazione 6), mentre per il GaAs è proprio Γ (nessuna degenerazione, minimo isotropo)



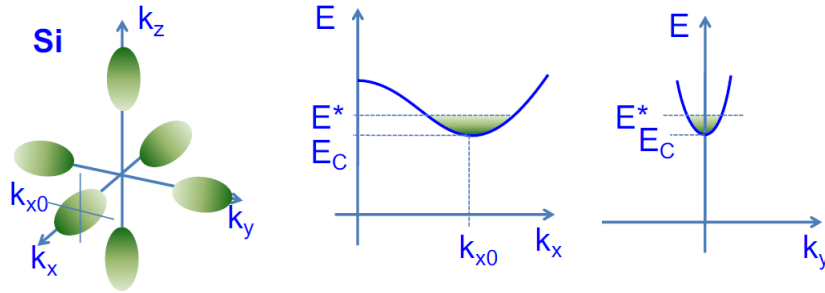
Superfici di Fermi La forma della superficie dipende dal tipo di massa efficace: se m^* è isotropa, la superficie sarà una sfera, se è anisotropa sarà un ellissoide. Il numero delle superfici, invece, dipende dalla degenerazione g dei minimi nella banda di conduzione:



Anisotropia della massa Nell'intorno del minimo, l'energia può essere scritta in forma parabolica

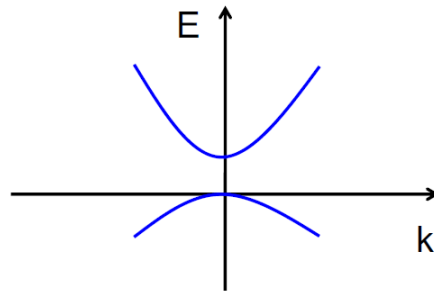
$$E = E_c + \frac{\hbar^2}{2m_l^*}(k_x - k_{x0})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_t^*}k_y^2 + \frac{\hbar^2}{2m_t^*}k_z^2$$

dove m_l^* è la massa longitudinale, che si trova nella stessa direzione dell'asse k in cui si trova il minimo, mentre m_t^* è la massa trasversale, che si trova invece nella direzione perpendicolare all'asse k su cui si trova il minimo.

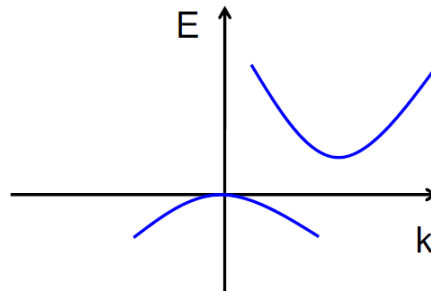


8.3 Gap diretto e gap indiretto

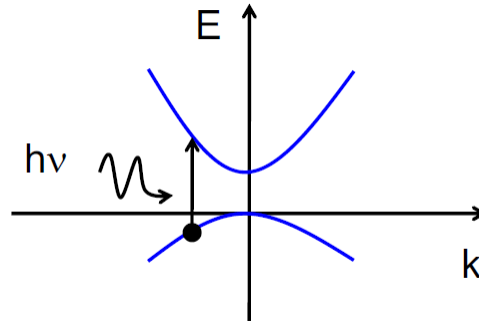
Si dice semiconduttore a gap diretto un semiconduttore in cui il massimo della BV e il minimo della BC si trovano sullo stesso k ; ciò determina buone proprietà ottiche. Il GaAs è un semiconduttore a gap diretto.



Analogamente, se massimo e minimo non sono sullo stesso k , il semiconduttore sarà a gap indiretto e avrà pessime proprietà ottiche. Ge e Si sono semiconduttori a gap indiretto



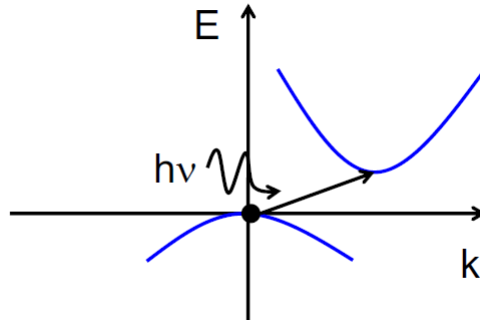
8.3.1 Proprietà ottiche



Si consideri un campione di GaAs illuminato: poichè il gap è diretto, nell'assorbimento si conservano sia l'energia sia il momento. Il contributo di momento del fotone è trascurabile rispetto a quello dell'elettrone.

$$h\nu = E_G + \frac{\hbar^2}{2m_e^*}k^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h^*}k^2 \quad \rightarrow \quad k = \frac{\sqrt{2m_{\text{eq}}^*(h\nu - E_G)}}{\hbar}$$

con $m_{\text{eq}}^* = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}$



Per la conservazione del momento, l'elettrone ha bisogno di un contributo che il fotone non può dare; si richiede quindi l'intervento del fonone, ovvero di una vibrazione termica reticolare. Dal momento che il processo è a tre corpi, è improbabile che abbia luogo.

8.3.2 Dipendenza dalla temperatura

La contrazione termica e il rafforzamento dell'interazione tra siti atomici dovuti alla diminuzione della temperatura determinano un significativo aumento dell'energia di gap secondo la legge

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

dove α e β sono parametri di *best fitting*.

Capitolo 9

Statistica dei portatori

Si è visto precedentemente come si muove un elettrone all'interno di un cristallo e come è strutturato il reticolo stesso; ora bisogna calcolare la densità di corrente di elettroni $j = -qnv_d$ sia nei metalli sia nei semiconduttori. Per fare ciò, bisogna trovare innanzitutto la velocità di deriva, intesa come

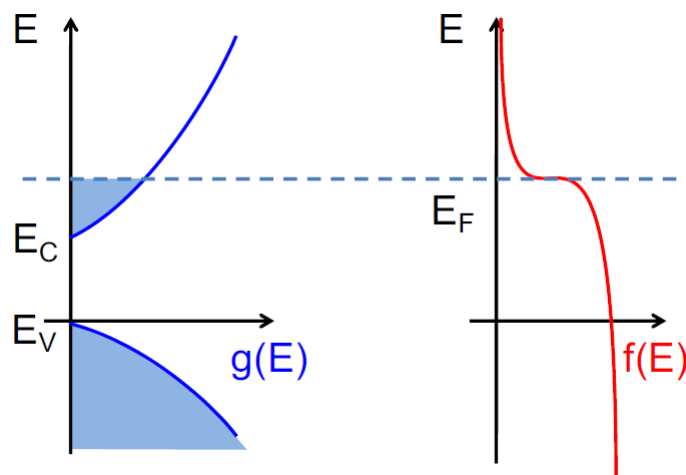
$$v_d = \mu F$$

poi, argomento di questo capitolo, occorre stimare la densità dei portatori che partecipano al trasporto, ossia quelli in banda di conduzione. Tale densità si può ricavare come il prodotto tra la densità di stati e la probabilità di occupazione, il tutto da integrare sull'energia

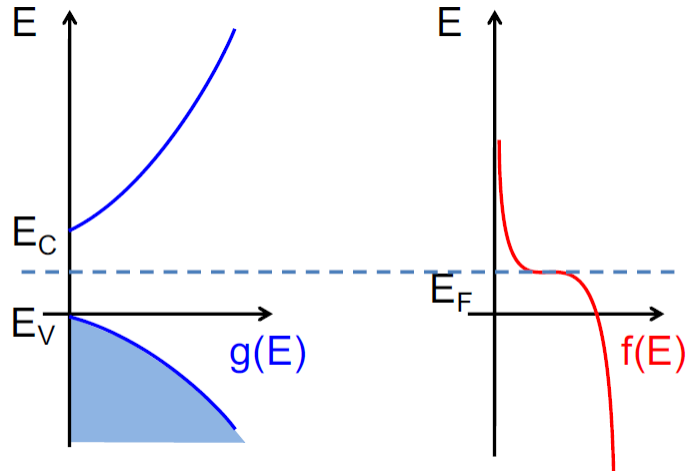
$$n = \int_{E_c}^{+\infty} g(E)f(E)dE$$

Livello di Fermi Il livello di Fermi è un livello di potenziale chimico degli elettroni nel solido che funge da confine tra stati occupati e vuoti; a seconda che si stia trattando di metalli o di semiconduttori, esso si colloca in posizioni diverse determinando diversi valori di conducibilità elettrica e termica.

Metalli Il livello di Fermi in questo caso è allineato con una banda; ne consegue che la banda è parzialmente piena, cosa che provoca alta conducibilità.



Semiconduttori Diversamente da prima, il livello di Fermi è allineato con un gap; ciò significa che la banda di valenza è completamente piena, mentre quella di conduzione è completamente vuota a $T = 0 K$, cosa che provoca bassa conducibilità.



9.1 Densità di stati in approssimazione parabolica

Poichè, come si è visto nel capitolo precedente, i fenomeni di trasporto e ottici avvengono principalmente in corrispondenza del massimo/minimo delle due bande, è giusto adottare l'approssimazione parabolica

$$E = E_c + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} k^2$$

per ottenere una formula analitica per $g(E)$, chiaramente distinguendo in base alle dimensioni.

9.1.1 Caso monodimensionale

Richiamando le condizioni di periodicità al contorno

$$\psi(Na) = \psi(0) \rightarrow u(Na)e^{ikNa} = u(0) \rightarrow e^{ikNa} = 1 \rightarrow k = \frac{2\pi}{Na}n$$

con $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2}$

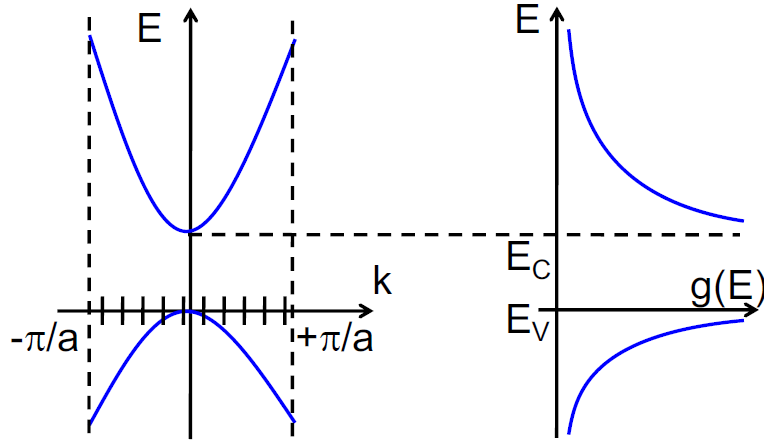
e considerando che due stati sull'asse k distano

$$\Delta k = \frac{2\pi}{Na}$$

la densità è

$$g(k)dk = g_s \frac{\eta dk}{\Delta k} \frac{1}{\Omega} = 2 \frac{2\pi}{Na} \frac{1}{Na} = \frac{2}{\pi} dk$$

dove g_s è lo spin, ηdk è la lunghezza tra k e $k + dk$ e Ω è il volume del cristallo.



La densità di energia ha dunque questa relazione

$$g(E)dE = g(k)dk$$

poichè, inoltre,

$$E = E_c + \frac{\hbar^2}{2m_e^*}k^2 \quad \rightarrow \quad \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{m_e^*}k$$

la densità di energia è

$$g_{1D}(E) = g(k) \frac{dk}{dE} = \frac{2}{\pi} \frac{m_e^*}{\hbar^2 k} = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m_e^*}{E - E_c}}$$

9.1.2 Caso bidimensionale

Analogamente a prima, le condizioni al contorno sono

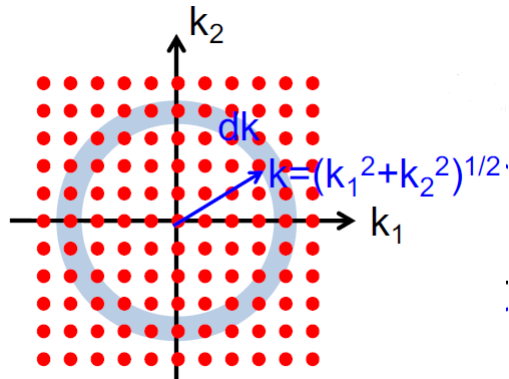
$$k_1 = \frac{2\pi}{N_1 a_1} n_1, \quad k_2 = \frac{2\pi}{N_2 a_2} n_2$$

e il volume associato allo stato k è

$$(\Delta k)^2 = \frac{(2\pi)^2}{N_1 a_1 N_2 a_2} = \frac{2\pi}{\Omega}$$

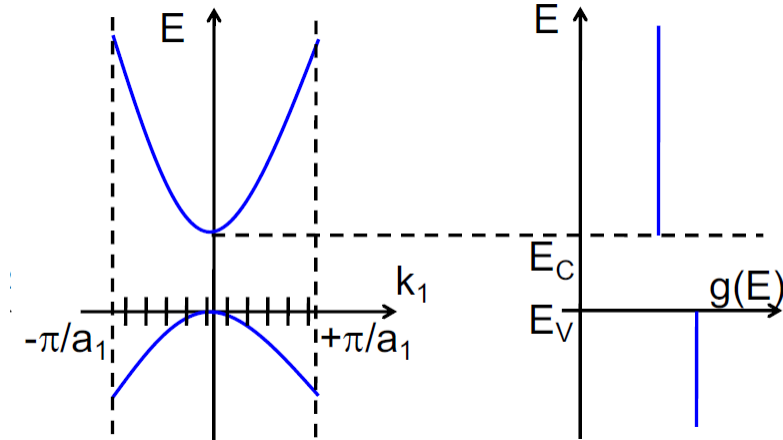
perciò si ottiene

$$g(k)dk = 2 \frac{2\pi k dk}{\frac{(2\pi)^2}{\Omega}} \frac{1}{\Omega} = \frac{k}{\pi} dk$$



È bene sottolineare che questa volta $k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}$, quindi

$$g_{2D}(E) = \frac{k}{\pi} \frac{m_e^*}{\hbar^2 k} = \frac{m_e^*}{\pi \hbar^2}$$



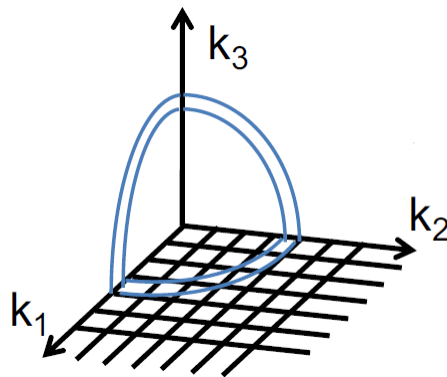
9.1.3 Caso tridimensionale

Ormai è immediato che

$$(\Delta k)^3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

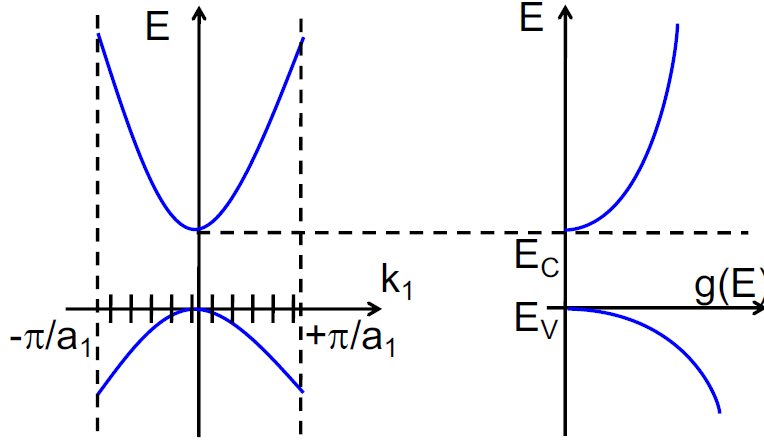
dunque

$$g(k)dk = 2 \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{(2\pi)^3}{\Omega}} \frac{1}{\Omega} = \frac{k^2}{\pi^2} dk$$



Questa volta $k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}$, quindi

$$g_{3D}(E) = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{m_e^*}{\hbar^2 k} = \frac{(2m_e^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c}$$



9.1.4 Massa efficace DOS

Si considerino le seguenti densità di energia, rispettivamente per la banda di conduzione e per quella di valenza

$$g_c(E) = \frac{(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E - E_c}$$

$$g_v(E) = \frac{(2m_p^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_v - E}$$

Le masse m_n^* e m_p^* sono dette **masse efficaci DOS (Density of States)** e hanno valore diverso a seconda che i massimi/minimi siano unici in Γ e isotropi oppure che ci siano casi degeneri e anisotropi. Nel primo caso, le masse DOS coincidono con la massa del portatore (GaAs), nel secondo, invece, bisogna trovare una massa tale che la sfera di Fermi equivalente contenga lo stesso numero di stati degli ellissoidi di Fermi reali.

Per la banda di conduzione, è sufficiente uguagliare i volumi ed ottenere così

$$m_n^{*\frac{3}{2}} = g(m_l^* m_t^*)^{\frac{1}{2}} \rightarrow m_n^* = g^{\frac{2}{3}} m_l^{*\frac{1}{3}} m_t^{*\frac{2}{3}}$$

mentre per la banda di valenza si deve considerare la degenerazione *light/heavy hole*: basta sommare le densità di stati $g_v = g_{hh} + g_{lh}$ ricavando

$$m_p^* = \left(m_{hh}^{*\frac{3}{2}} + m_{lh}^{*\frac{3}{2}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

9.1.5 Massa di conduzione

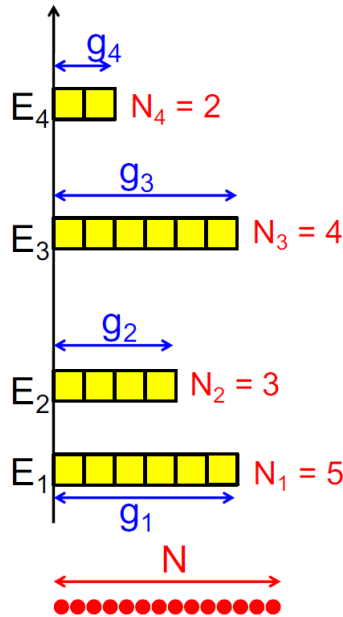
La massa di conduzione è impiegata ai fini del calcolo della mobilità; è una media dei contributi in parallelo delle diverse masse alla conduzione, ma siccome la conducibilità è inversamente proporzionale alla massa

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{\frac{2}{m_l^*} + \frac{2}{m_t^*} + \frac{2}{m_t^*}}{6} \rightarrow m_c^* = \frac{3}{\frac{1}{m_l^*} + \frac{2}{m_t^*}}$$

(Questo nel caso del Si)

9.2 Statistica di particelle

Ora non resta che fornire una funzione efficace per la distribuzione delle particelle sui vari livelli di energia, a loro volta suddivisi in stati; a questo proposito, N è il numero di particelle, g_j è il j -esimo gruppo di stati corrispondente al j -esimo livello di energia E_j :



Un particolare stato del sistema ha W possibili configurazioni. È intuibile che lo stato del sistema con il massimo numero di configurazioni è il più probabile (stato di equilibrio); è inoltre da considerare che il massimo numero di configurazioni coincide con il massimo dell'entropia:

$$S = K \log W$$

Esistono tre approcci a questo problema, validi in determinate condizioni:

- Statistica di Fermi-Dirac
- Statistica di Bose-Einstein
- Statistica di Maxwell-Boltzmann

9.2.1 Statistica di Fermi-Dirac

La statistica di Fermi-Dirac si basa su queste condizioni:

- le particelle sono indistinguibili;
- in ogni stato è possibile collocare una e una sola particella;
- gli stati sono sempre a coppie e le particelle che li occupano hanno spin opposto.

Condensando il tutto in una formula analitica si ha

$$W_{\text{FD}} = \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!}$$

Per trovare il massimo numero di considerazioni bisogna risolvere il logaritmo $\log W_{\text{FD}}$ attraverso la formula di Stirling

$$\log(x!) = x \log(x) - x$$

quindi

$$\log W_{\text{FD}} = \sum_j \left[g_j \log g_j - N_j \log N_j - (g_j - N_j) \log(g_j - N_j) \right]$$

Occorre ora massimizzare il logaritmo in questo modo:

$$\delta \log W_{\text{FD}} = \sum_j \frac{\partial \log W_{\text{FD}}}{\partial N_j} \delta N_j = 0$$

con i vincoli

$$\delta N = \sum_j \delta N_j = 0$$

$$\delta U = \sum_j E_j \delta N_j = 0$$

Si procede dunque cercando il massimo della funzione a due variabili con i moltiplicatori di Lagrange; impongo

$$\delta \log W_{\text{FD}} - a \delta N - b \delta U = \sum_j \left(\frac{\partial \log W_{\text{FD}}}{\partial N_j} - a - b E_j \right) \delta N_j = 0$$

ma data l'indipendenza dei δN_j , la soluzione deve essere necessariamente

$$\frac{\partial \log W_{\text{FD}}}{\partial N_j} - a - b E_j = 0$$

Sostituendo **tutto quanto** ricavo

$$N_j = \frac{g_j}{e^{a+bE_j} + 1}$$

con una probabilità di occupazione pari a

$$f_{j,\text{FD}} = \frac{N_j}{g_j} = \frac{1}{e^{a+bE_j} + 1}$$

Ora bisogna capire che significato abbiano a e b : è utile richiamare la prima legge della termodinamica.

Prima legge della termodinamica L'energia in un processo termodinamico si conserva

$$dU = \delta Q - \delta L$$

dove U è l'energia interna, Q il calore ed L il lavoro compiuto dal sistema; tradotto tutto in differenziali esatti viene

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

dove si è incluso anche lo scambio di energia sotto forma di materia, con μ potenziale chimico delle particelle N . La variazione di entropia a volume costante è quindi

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu}{T} dN$$

Ritornando all'equazione iniziale, si può notare che

$$\begin{cases} dS = bKdU + aKdN \\ dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu}{T}dN \end{cases} \implies \begin{cases} b = \frac{1}{KT} \\ a = -\frac{\mu}{KT} \end{cases}$$

e la distribuzione Fermi-Dirac diventa

$$N_j = \frac{g_j}{e^{\frac{E_j - \mu}{KT}} + 1}$$

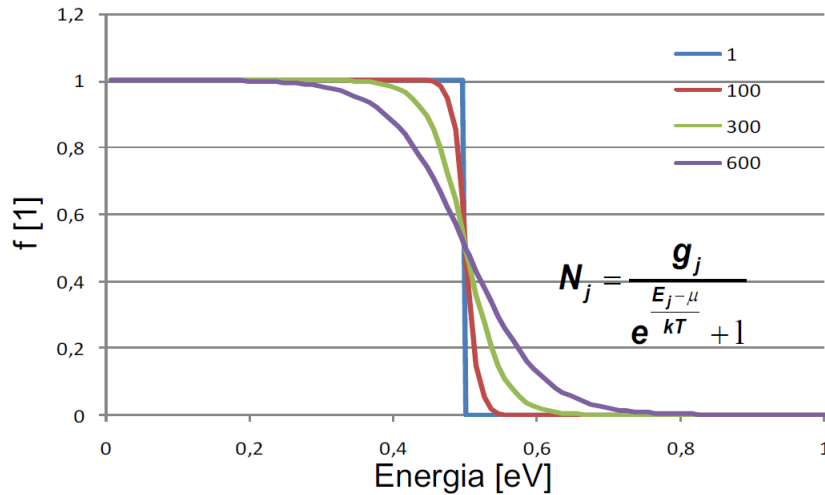
con $\mu = E_F$ energia di Fermi (potenziale chimico degli elettroni).

Posso ora adottare una semplificazione: la distribuzione f deve essere pari a $\frac{1}{2}$ in $E_F = \mu$

$$f_{FD} = \frac{1}{e^{a+bE_F} + 1} = \frac{1}{2} \rightarrow a = -bE_F$$

perciò

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - E_F}{KT}} + 1}$$



9.2.2 Statistica di Bose-Einstein

Si ripete tutto il procedimento, solo che questa volta in ogni stato è possibile collocare un numero illimitato di particelle; il numero di combinazioni sarebbe

$$W_{BE} = \prod_j \frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j!(g_j - 1)!}$$

e il rispettivo logaritmo

$$\log W_{BE} = \sum_j \left[(N_j + g_j - 1) \log(N_j + g_j - 1) - N_j \log N_j - (g_j - 1) \log(g_j - 1) \right]$$

Le condizioni di massimo vincolato saranno le stesse di prima, così come il procedimento con i moltiplicatori di Lagrange, perciò

$$N_j = \frac{g_j}{e^{\frac{E_j - \mu}{kT}} - 1}$$

e infine

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - E_F}{kT}} - 1}$$

9.2.3 Statistica di Maxwell-Boltzmann

La grossa differenza rispetto ai casi precedenti consiste nel fatto che le particelle sono distinguibili, dunque le configurazioni saranno

$$W_{MB} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

quindi

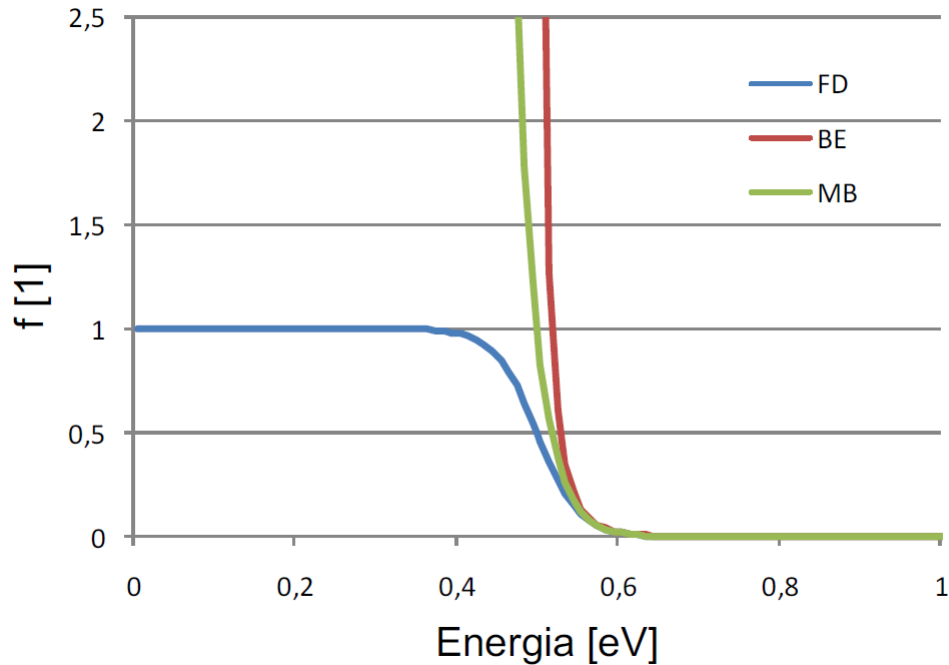
$$N_j = g_j e^{-\frac{E_j - \mu}{kT}}$$

e infine

$$f_{MB}(E) = e^{-\frac{E - E_F}{kT}}$$

9.2.4 Conclusioni

Per riassumere gli impieghi delle varie statistiche, la FD si applica ai fermioni (particelle a spin semi-intero), come gli elettroni, mentre la BE ai bosoni (particelle a spin intero), come i fotoni e i fononi¹. La MB, invece, è un'approssimazione per la FD e la BE ad energie $E \gg \mu$.



¹In questo caso, fotoni e fononi non si conservano, ma possono essere creati o distrutti, quindi il vincolo $\delta N = 0$ viene meno e $\mu = a kT = 0$

Capitolo 10

Concentrazione di portatori all'equilibrio

10.1 Concentrazione nei metalli

La concentrazione si ricava come

$$n = \int_{E_c}^{+\infty} g(E) f_{\text{FD}}(E) dE = \int_{E_c}^{+\infty} \frac{(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} dE$$

Poichè pongo $T = 0 K$, posso approssimare la distribuzione di Fermi ad un gradino, quindi

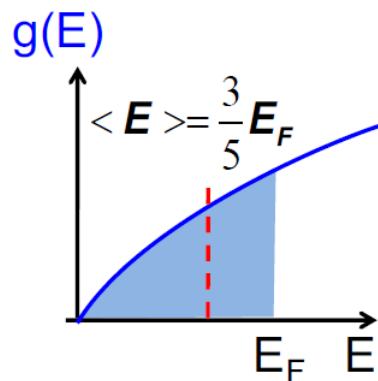
$$n = \int_0^{E_F} \frac{(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE$$

con $E_c = 0$; integrando, si ottiene

$$n = \frac{(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3} E_F^{\frac{3}{2}} \quad \Rightarrow \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m_n^*} (3n\pi^2)^{\frac{2}{3}}$$

mentre l'energia media si calcola come

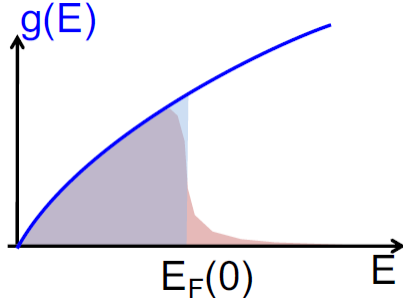
$$\langle E \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{+\infty} E g(E) f(E) dE \approx \frac{1}{n} \int_0^{E_F} \frac{(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{\frac{3}{2}} dE = \frac{3}{5} E_F$$



Per $T > 0 K$, invece, l'integrale dà un risultato leggermente diverso

$$E_F = E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{KT}{E_F(0)} \right)^2 \right]$$

dovuto al maggior peso della coda di distribuzione per alte energie.



10.2 Concentrazione nei semiconduttori

I semiconduttori si possono suddividere in *intrinseci* (puri) ed *estrinseci* (drogati); la differenza sostanziale tra le due categorie è racchiusa nella posizione di E_F . Si riporta ora il popolamento delle bande.

Concentrazione nella banda di conduzione Densità di stati e statistica di occupazione sono le stesse dei metalli, tuttavia, per $E_c > E_F + 3KT$ la distribuzione di Fermi-Dirac può essere approssimata a quella di Maxwell-Boltzmann

$$n \approx \int_{E_c}^{+\infty} \frac{(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E - E_c} e^{-\frac{E-E_F}{KT}} dE = \frac{(2m_n^*KT)}{2\pi^2\hbar^3} e^{-\frac{E_c-E_F}{KT}} \int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{1}{4\hbar^3} \left(\frac{2m_n^*KT}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_c-E_F}{KT}} = N_c e^{-\frac{E_c-E_F}{KT}}$$

dove N_c è la densità di stati effettiva in banda di conduzione.

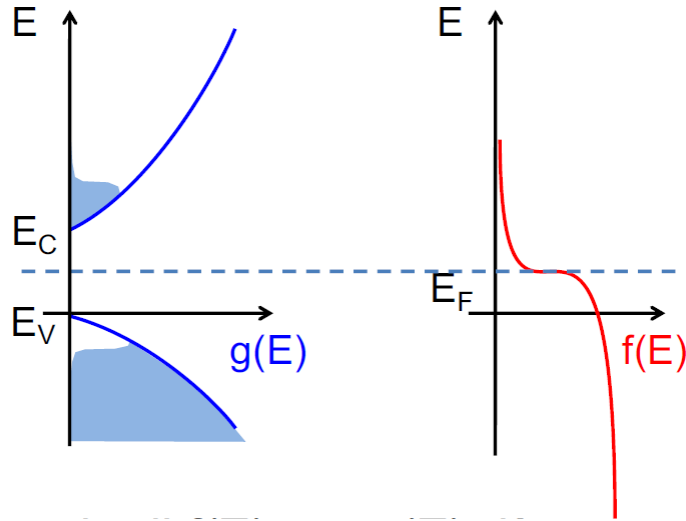
Concentrazione nella banda di valenza Quasi tutto è uguale a prima, tranne per la statistica di occupazione che, intuitivamente, sarà $1 - f(E)$; l'approssimazione MB vale solo se $E_v < E_F - 3KT$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g(E)(1-f(E))dE = \int_{-\infty}^{E_v} \frac{(2m_p^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E_v - E} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{KT}} + 1} dE \approx \frac{1}{4\hbar^3} \left(\frac{2m_p^*KT}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_v-E_F}{KT}} = N_v e^{\frac{E_v-E_F}{KT}}$$

dove N_v è la densità di stati effettiva in banda di valenza.

10.2.1 Semiconduttori intrinseci

Il prodotto della coda di $f(E)$ per $g(E)$ dà una distribuzione $n(E)$ in banda di conduzione; analogamente accade per le lacune.



Livello intrinseco Il livello intrinseco E_i solo in questo caso corrisponde al livello di Fermi e si ricava partendo dalla constatazione che $n = p = n_i$:

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{KT}{2} \log \frac{N_v}{N_c}$$

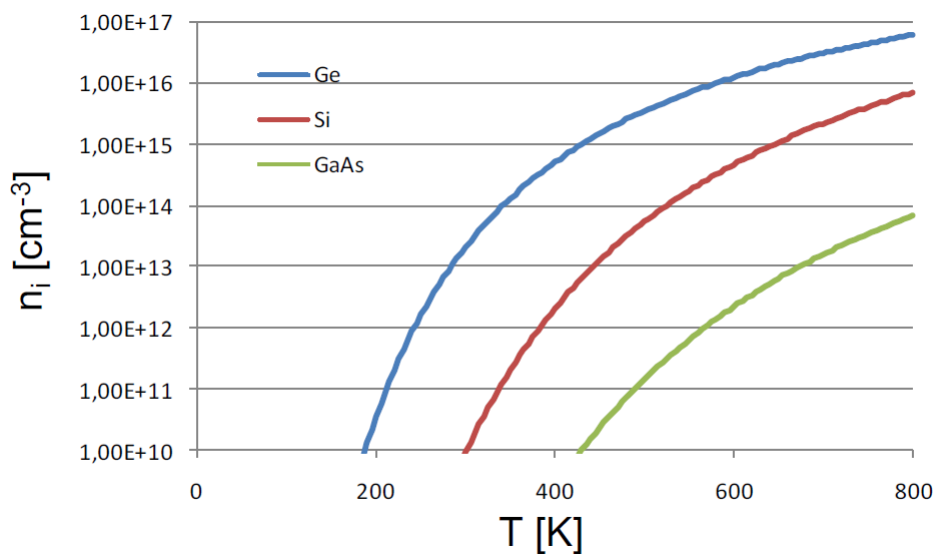
ugualmente

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3KT}{4} \log \frac{m_p^*}{m_n^*}$$

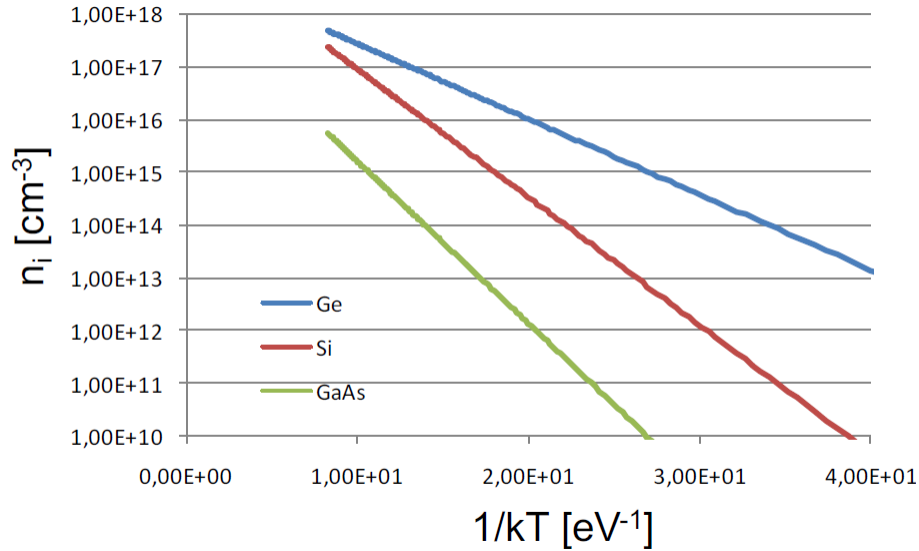
Concentrazione intrinseca Si accennato prima al fatto che $n = p = n_i$, dove n_i è definita come *concentrazione intrinseca*. Essa si può calcolare come

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_G}{2KT}}$$

Tale concentrazione dipende dalla temperatura: maggiore è T , infatti, maggiori saranno le code di f ed $1 - f$ sui margini delle bande, perciò aumenterà anche n_i .



Più elettroni, infatti, vengono promossi in banda di conduzione; la relazione è espressa meglio mediante il grafico di Arrhenius.



É inoltre possibile riscrivere n_i in funzione di n e p :

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} = N_c e^{-\frac{E_c - E_i}{kT}} e^{-\frac{E_i - E_F}{kT}} = n_i e^{-\frac{E_i - E_F}{kT}}$$

$$p = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{kT}} = N_v e^{\frac{E_v - E_i}{kT}} e^{\frac{E_i - E_F}{kT}} = n_i e^{\frac{E_i - E_F}{kT}}$$

Legge di azione di massa Se si facesse il prodotto tra i portatori ricavati per un generico semiconduttore intrinseco o estrinseco si avrebbe

$$np = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} e^{\frac{E_v - E_F}{kT}} = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_v}{kT}} = n_i^2$$

indipendentemente da E_F . Questa è definita come *legge di azione di massa* e sottintende che il prodotto np è costante.

10.2.2 Semiconduttori estrinseci

A seconda che il drogante sia donore o accettore, popola o la banda di conduzione o quella di valenza; così facendo, il livello di Fermi si sposta dal livello intrinseco per compensare lo sbilanciamento delle concentrazioni. Il semiconduttore drogato, dunque, rimane neutro per l'effetto delle legge di azione di massa (nel caso dei donori, l'elettrone in eccesso si bilancia con la carica fissa del drogante ionizzato N_D^+ , idem per l'accettore). É giusto sottolineare che l'elettrone non resta legato al donore, poichè l'energia di legame è talmente debole che a temperatura ambiente quasi tutti i donori sono ionizzati.

Interazione elettrone-donore

É possibile affermare che l'elettrone interagisce con lo ione positivo del donore così come un elettrone con il protone in un atomo di idrogeno, quindi è lecito assumere come modello l'equilibrio di forze su un'orbita

circolare:

$$\begin{cases} \frac{mv^2}{R} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q^2}{R^2} \\ pR = mvR = \hbar \end{cases}$$

Dal sistema si ottiene

$$R = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{mq^2} = a_0 \frac{\epsilon_r}{\frac{m_c^*}{m_0}}$$

dove $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ è il raggio di Bohr. Per quanto riguarda l'energia di legame

$$\begin{cases} E = K + U = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q^2}{R} = -\frac{1}{8\pi\epsilon} \frac{q^2}{R} \\ R = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{mq^2} \end{cases}$$

da cui

$$E = -\frac{mq^4}{2(4\pi\epsilon\hbar)^2} = \frac{m_c^*}{\epsilon_r^2} R_y$$

dove $R_y = -13.6 \text{ eV}$ è l'energia di legame dell'elettrone nell'atomo di idrogeno.

Livelli di Fermi

In un semiconduttore drogato n la situazione si presenta così:

$$\begin{cases} n = N_D \\ p = \frac{n_i^2}{n} = \frac{n_i^2}{N_D} \ll n \end{cases}$$

Riprendendo dunque la relazione tra i portatori e la concentrazione intrinseca

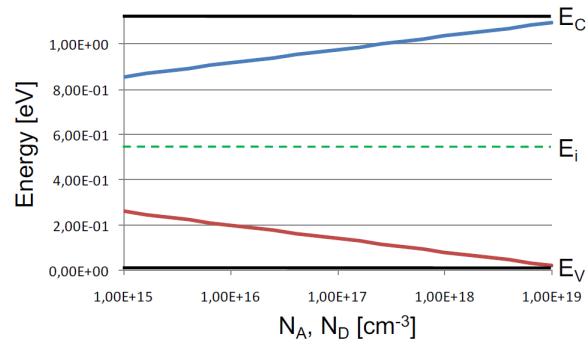
$$\begin{aligned} n = n_i e^{-\frac{E_i - E_F}{KT}} & \implies E_F = E_i + KT \log \frac{n}{n_i} \\ p = n_i e^{\frac{E_i - E_F}{KT}} & E_F = E_i + KT \log \frac{n_i}{p} \end{aligned}$$

Per il semiconduttore drogato p si ripete il procedimento¹.

¹L'approssimazione MB è valida solo se $E_v + 3KT < E_F < E_c - 3KT$

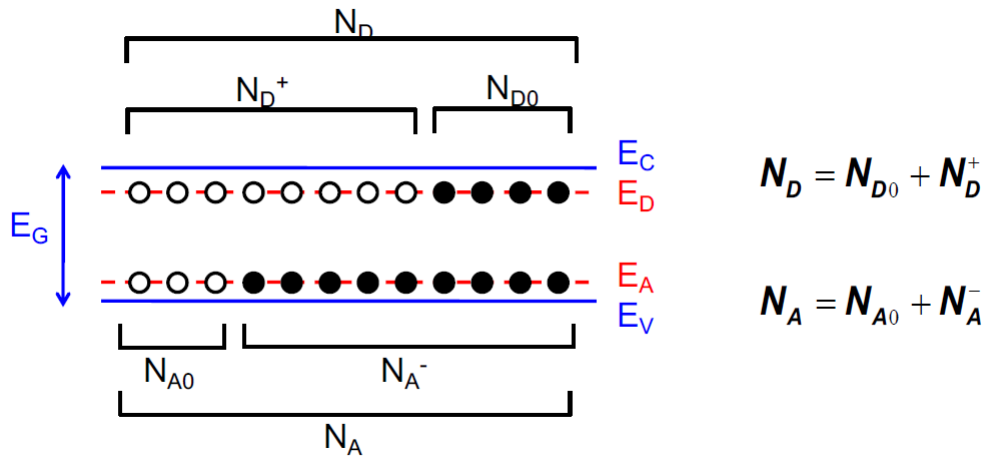


Andamento di E_F



Ionizzazione del drogante

Data la bassa energia di legame tra i portatori e i rispettivi droganti ($20 - 70 \text{ meV}$), a temperatura ambiente la ionizzazione, come si è visto, è quasi completa; a basse temperature, è necessario confrontare la probabilità di occupazione dello stato donore/accettore rispetto a quella in banda di conduzione/valenza.



Configurazioni di elettroni in donori Come si è fatto per trovare la statistica di Fermi-Dirac, così si ripete il procedimento, tenendo presente che gli elettroni sono indistinguibili e possono occupare uno stato con spin \uparrow o \downarrow , ma di conseguenza, per repulsione coulombiana, lo stato a spin opposto non conta più. Ne esce che

$$W_D = \frac{2^{N_{D_0}} N_D!}{N_{D_0}! (N_D - N_{D_0})!}$$

Ancora una volta calcolo il logaritmo

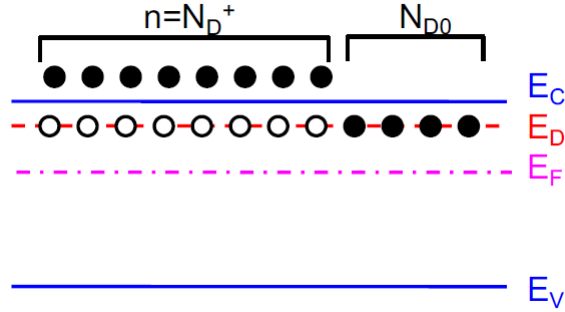
$$\log W_D \approx N_{D_0} \log 2 + N_D \log N_D - N_{D_0} \log N_{D_0} - (N_D - N_{D_0}) \log(N_D - N_{D_0})$$

e lo massimizzo con il solito Lagrange

$$\left(\frac{\partial}{\partial N_{D_0}} \log W_D - a - bE_D \right) \delta N_{D_0} = 0$$

ottenendo infine

$$\frac{N_{D_0}}{N_D} = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{\frac{E_D - E_F}{KT}} + 1}$$



Come risultato finale, N_D elettroni si distribuiscono tra stati donori e banda di conduzione; si assume inoltre che $E_D \gg E_F + 3KT$, vale allora

$$N_{D_0} \approx 2N_D e^{-\frac{E_D - E_F}{KT}}$$

Probabilità di non-ionizzazione Per stimare correttamente la probabilità che gli elettroni rimangano in stati donori, si considerano drogaggi non degeneri ($N_D \ll N_c$), perciò

$$\frac{N_{D_0}}{N_{D_0} + n} \approx \frac{2N_D e^{-\frac{E_D - E_F}{KT}}}{2N_D e^{-\frac{E_D - E_F}{KT}} + N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{KT}}} = \frac{1}{1 + \frac{N_c}{2N_D} e^{-\frac{E_c - E_D}{KT}}} \approx \frac{2N_D}{N_c} e^{\frac{E_c - E_D}{KT}}$$

Configurazioni di lacune in accettori Stesse considerazioni di prima, solo che stavolta gli stati da considerare sono 4 e non 2 data l'esistenza di due masse per la lacuna (*heavy hole e light hole*). Ne concludo che

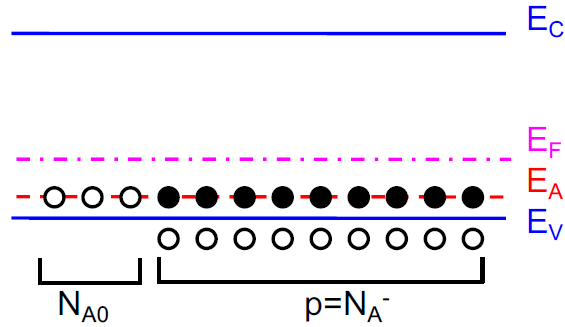
$$W_A = \frac{4^{N_{A_0}} N_A!}{N_{A_0}! (N_A - N_{A_0})!}$$

Conviene, in questo caso, esprimere il risultato in funzione degli accettori ionizzati

$$W_A = \frac{4^{N_A - N_A^-} N_A!}{(N_A - N_A^-)! N_A^-!}$$

In conclusione

$$\frac{N_A^-}{N_A} = \frac{1}{4e^{\frac{E_A - E_F}{KT}} + 1}$$



Esplicitando gli accettori non ionizzati

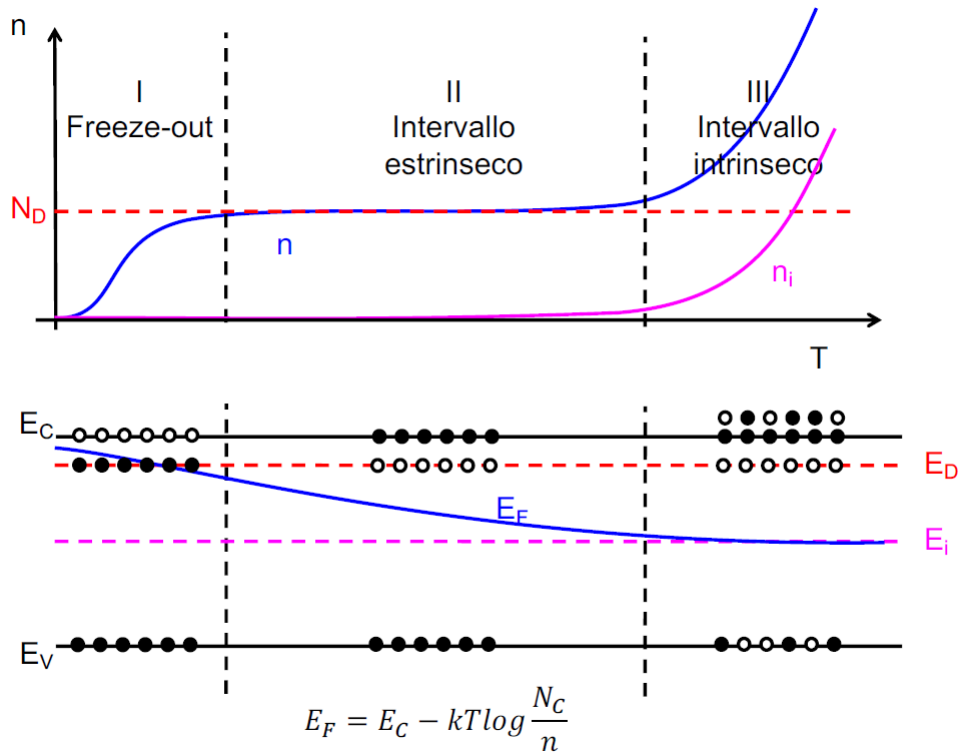
$$N_{A_0} \approx 4N_A e^{\frac{E_A - E_F}{kT}}$$

Probabilità di non-ionizzazione Come prima, si considerano solo drogaggi non degeneri ($N_A \ll N_v$), perciò

$$\frac{N_{A_0}}{N_{A_0} + p} \approx \frac{4N_A e^{\frac{E_A - E_F}{kT}}}{4N_A e^{\frac{E_A - E_F}{kT}} + N_v e^{\frac{E_v - E_F}{kT}}} = \frac{1}{1 + \frac{N_v}{4N_A} e^{\frac{E_v - E_A}{kT}}} \approx \frac{4N_A}{N_v} e^{-\frac{E_v - E_A}{kT}}$$

Popolamento degli stati

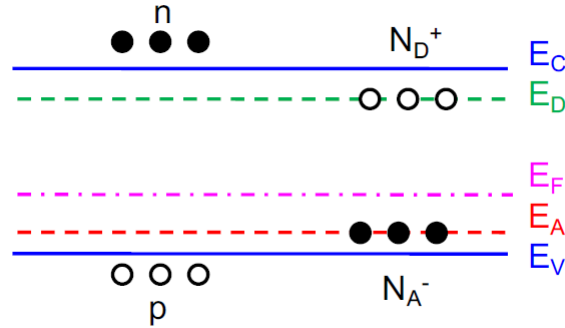
Come si è visto, la statistica di non-ionizzazione dipende dalla temperatura: maggiore è T , più è trascurabile il termine energetico e più è importante quello entropico (maggior ionizzazione). In base alla temperatura, inoltre, si possono osservare tre stadi



Nel primo la temperatura è insufficiente alla ionizzazione ($n \ll N_D$), nel secondo $n \approx N_D \gg n_i(T)$, mentre nel terzo è sufficiente alla generazione direttamente dalla banda di valenza ($n = n_i \gg N_D$). Il livello di Fermi, inoltre, varia di conseguenza.

Neutralità dell' ambiente Per la neutralità dell'ambiente, le cariche positive devono necessariamente bilanciare le cariche negative, dunque è sempre vero che

$$p - n + N_D^+ - N_A^- = 0$$



Regione I e II Prendo come esempio un semiconduttore drogato n, così posso trascurare N_A^- e p ; posso trovare gli ioni positivi come

$$N_D^+ = N_D - N_{D_0} \approx N_D - \frac{N_D}{\frac{1}{2}e^{\frac{E_D - E_F}{KT}} + 1} = \frac{N_D}{1 + 2e^{-\frac{E_D - E_F}{KT}}}$$

Per la neutralità di carica $n = N_D^+$, allora

$$n = \frac{N_D}{1 + 2e^{-\frac{E_D - E_F}{KT}}}$$

ma siccome

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{KT}} \rightarrow e^{\frac{E_F}{KT}} = \frac{n}{N_c} e^{\frac{E_c}{KT}}$$

si ottiene

$$n = \frac{N_D}{1 + 2 \frac{n}{N_c} e^{\frac{E_c - E_D}{KT}}} = \frac{N_D}{1 + \frac{n}{N'_c}}$$

dove $N'_c = \frac{N_c}{2} e^{-\frac{E_c - E_D}{KT}}$; allora

$$n = \frac{N'_c}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4N_D}{N'_c}} - 1 \right)$$

Poichè, infine, nella regione estrinseca $N'_c \gg N_D$, vale

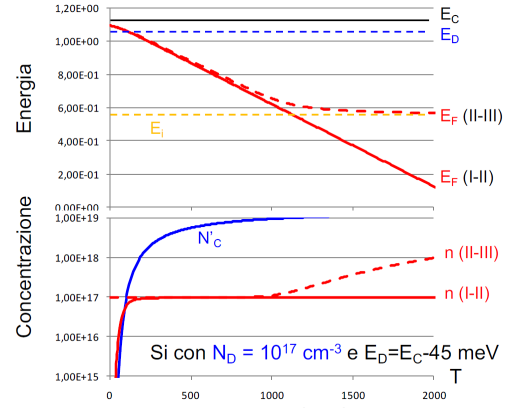
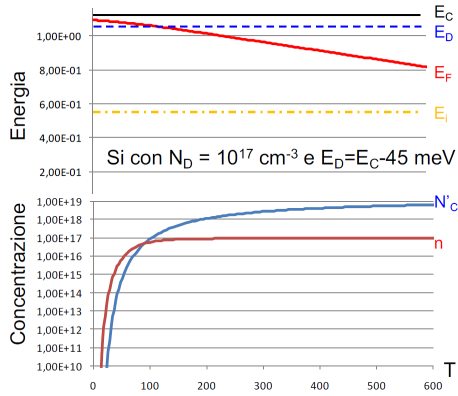
$$n \approx \frac{N'_c}{2} \left(1 + \frac{2N_D}{N'_c} - 1 \right) = N_D$$

Se, invece, la regione è quella di freeze-out ($N'_c \ll N_D$)

$$n \approx \sqrt{N'_c N_D} = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} e^{-\frac{E_c - E_D}{2KT}}$$

Livello di Fermi I risultati ottenuti sono più accurati rispetto alla probabilità di non-ionizzazione perchè non c'è stata l'approssimazione MB; dalla concentrazione, poi, si può trovare il livello di Fermi come

$$E_F = E_c + KT \log \frac{n}{N_c} = E_c + KT \log \left[\frac{N'_c}{2N_c} \left(\sqrt{1 + \frac{4N_D}{N'_c}} - 1 \right) \right]$$



Parte III

Trasporto dei portatori

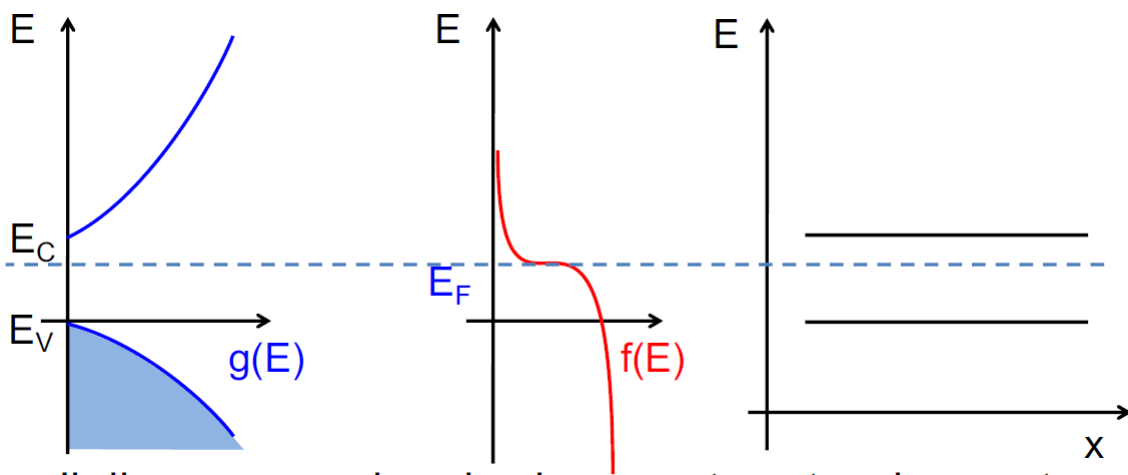
Capitolo 11

Trasporto elettrico nei semiconduttori

È finalmente possibile calcolare la densità di corrente, la quale contiene normalmente due contributi, uno di *drift* in cui il trasporto è guidato dal campo elettrico e uno di *diffusione* in cui è guidato dalla differenza di concentrazione dei portatori. Per approssimare l'argomento, è utile introdurre i diagrammi a bande.

11.1 Diagramma a bande

Il diagramma a bande è usato per la discussione del funzionamento di dispositivi elettronici; in esso si riportano il minimo della banda di conduzione E_c e il massimo della banda di valenza E_v , insieme a E_F ed E_i



Gli elettroni sono indicati con cerchi pieni, le lacune con cerchi vuoti; si muovono in senso reciprocamente opposto rispetto ad un campo elettrico.

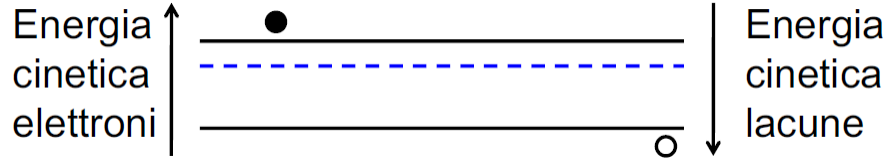
Energia cinetica/potenziale, campo elettrico e densità di carica L'energia cinetica degli elettroni in banda di conduzione è data da $E - E_c$, infatti

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} = E_c + \frac{m_e^* v_e^2}{2}$$

mentre quella delle lacune in banda di valenza da $E_v - E$, infatti

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} = E_v - \frac{m_h^* v_h^2}{2}$$

perciò la prima cresce verso l'alto, la seconda verso il basso.



Per quanto riguarda l'energia potenziale, è data da $\mp qV = E - E_k = E_c$ rispettivamente per BC e BV; il campo elettrico, poi, è descritto come

$$F = -\frac{dV}{dx} = \frac{1}{q} \frac{dE_c}{dx}$$

mentre la densità di carica come

$$\rho = \epsilon \frac{dF}{dx}$$

11.2 Corrente di deriva

La corrente di deriva è dovuta all'applicazione di un campo elettrico sul semiconduttore, il quale genera un moto **ordinato** di cariche. La densità di corrente per le lacune è

$$j_p = \frac{qN_h}{At_f} = \frac{qN_h v_h}{AL} = qp v_h$$

dove N_h è il numero di lacune nel volume, t_f il tempo per percorrere una distanza L e v_h la velocità di deriva; considerando anche gli elettroni, la densità totale è

$$j = q(pv_h + nv_e)$$

introducendo, inoltre, il concetto di mobilità già trattato in precedenza

$$j = q(p\mu_p + n\mu_n)F$$

Scattering Lo scattering è dovuto principalmente a tre cause:

- i fononi (μ_{fn}, μ_{fp})
- ii impurezze ionizzate (μ_{in}, μ_{ip})
- iii difetti vari

Generalmente, i vari contributi si sommano secondo la *regola di Matthiessen*

$$\mu = \left(\frac{1}{\mu_f} + \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1}$$

inoltre

$$\mu_f \propto T^{-\frac{3}{2}}$$

perchè l'aumento di temperatura causa un incremento della densità di fononi, mentre

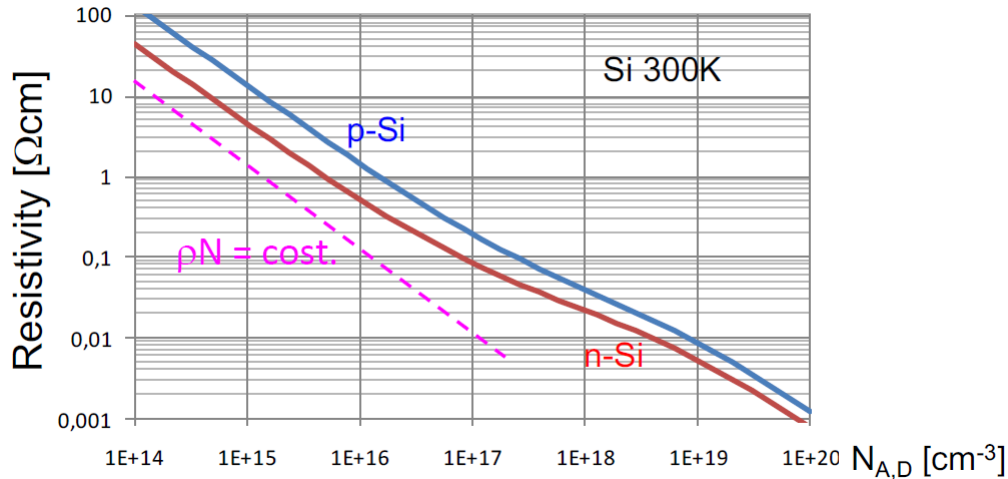
$$\mu_i \propto \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_i}$$

perchè il portatore passa meno tempo vicino alle impurezze.

Conducibilità e resistività Posso riscrivere la densità di corrente come

$$j = q(p\mu_p + n\mu_n)F = \sigma F$$

dove $\sigma = q(p\mu_p + n\mu_n)$; l'inverso della conducibilità è chiamato resistività e si indica con ρ .



Effetto Hall L'effetto Hall è un metodo sperimentale per misurare la mobilità; che si tratti di lacune o di elettroni è indifferente, quindi, per comodità, si prenda un campione di Si drogato p immerso in un campo magnetico \vec{B} e con una differenza di potenziale ai suoi lati pari a V_L ; per la forza di Lorentz

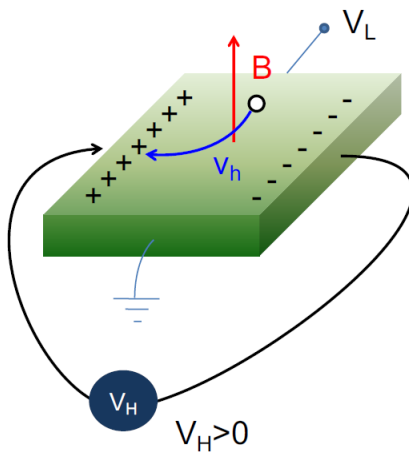
$$\vec{F} = q\vec{v}_h \times \vec{B}$$

le lacune si accumuleranno sul bordo del semiconduttore, generando un campo elettrico che contrasterà proprio questo accumulo

$$qv_h B = qF_H$$

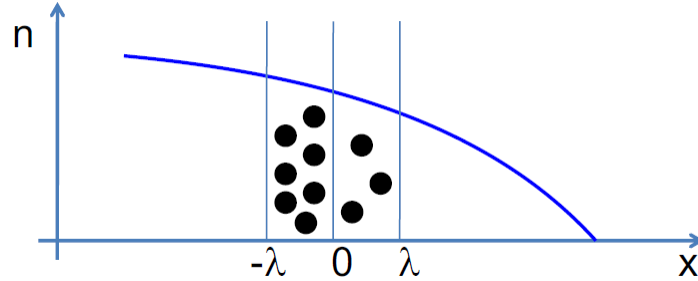
quindi

$$\mu_p = \frac{V_H L}{V_L W} \frac{1}{B}$$



11.3 Corrente di diffusione

Quando la concentrazione di portatori non è uniforme, il sistema cerca di raggiungere l'equilibrio spostando le particelle mediante flussi di diffusione: si ha corrente di diffusione.



Prima legge di Fick Si veda ora il bilancio dei flussi di diffusione attraverso la superficie in $x = 0$; in media, solo la metà delle particelle a sinistra transita verso destra

$$\phi_{\rightarrow} = \frac{1}{2}n \left(-\frac{\lambda}{2}\right) v_{th}$$

analogamente

$$\phi_{\leftarrow} = \frac{1}{2}n \left(\frac{\lambda}{2}\right) v_{th}$$

Il flusso netto si ottiene sommando algebricamente i due contributi

$$\phi = \phi_{\rightarrow} - \phi_{\leftarrow} \approx -\frac{1}{2}v_{th}\lambda \frac{dn}{dx} = -D_n \frac{dn}{dx}$$

Legge di Einstein Date le seguenti equazioni

$$\begin{cases} D_n = \frac{1}{2}v_{th}\lambda \\ \lambda = v_{th}\tau \\ KT = \frac{1}{2}m^*v_{th}^2 \end{cases}$$

è possibile ricombinarle per ottenere

$$D_n = \frac{KT}{q} \mu$$

nota come legge di Einstein.

Seconda legge di Fick Facendo un bilancio sul segmento λ centrato in 0, si ha

$$\phi \left(-\frac{\lambda}{2}\right) - \phi \left(\frac{\lambda}{2}\right) = \frac{dn}{dt} \lambda$$

e dopo innumerevoli calcoli

$$\frac{dn}{dt} = D_n \frac{d^2n}{dx^2}$$

La corrente di diffusione sarà quindi

$$j_n = qD_n \frac{dn}{dx}$$

per gli elettroni e

$$j_p = -qD_p \frac{dp}{dx}$$

per le lacune.

La densità di corrente totale è la somma di tutti i contributi:

$$j_{\text{TOT}} = j_n + j_p = qn\mu_n F + qD_n \frac{dn}{dx} + qp\mu_p F - qD_p \frac{dp}{dx}$$

Capitolo 12

Equazioni del trasporto

L'obiettivo di questo capitolo è impostare il problema del trasporto in un semiconduttore in presenza di tensioni, gradienti di concentrazione ed effetti di generazione, ricombinazione e iniezione.

12.1 Modello *drift/diffusion*

Generalmente si hanno due stati, uno **stazionario**, in cui la densità di corrente totale è data dalla somma dei contributi di elettroni e lacune

$$j_{\text{TOT}} = j_n + j_p = qn\mu_n F + qD_n \frac{dn}{dx} + qp\mu_p F - qD_p \frac{dp}{dx}$$

e uno **transitorio**, caratterizzato dall'introduzione di una densità di corrente di spostamento

$$j_D = \frac{\partial D}{\partial t}$$

legata alla variazione della polarizzazione del mezzo, perciò

$$j_{\text{TOT}} = j_n + j_p + j_D$$

Livelli di quasi-Fermi Si tratta di livelli di energia così definiti:

$$\begin{aligned} n &= n_i e^{\frac{F_n - E_i}{KT}} & \implies & F_n = E_i + KT \log \frac{n}{n_i} \\ p &= n_i e^{-\frac{F_p - E_i}{KT}} & & F_p = E_i - KT \log \frac{p}{n_i} \end{aligned}$$

Essi sostituiscono il livello di Fermi nelle condizioni di fuori equilibrio, dove non avrebbe senso di esistere. Considerando dunque un gradiente di concentrazione

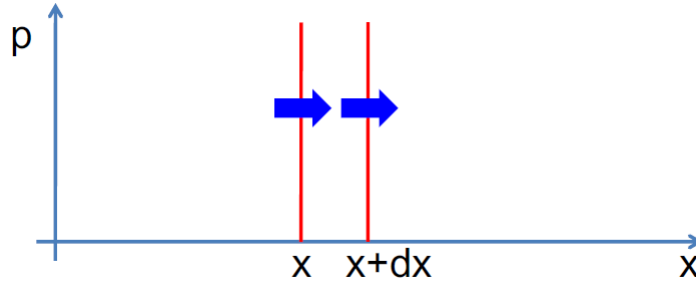
$$\frac{dp}{dx} = \frac{d}{dx} n_i e^{-\frac{F_p - E_i}{KT}} = \frac{n_i}{KT} e^{-\frac{F_p - E_i}{KT}} \left(\frac{dE_i}{dx} - \frac{dF_p}{dx} \right) = \frac{qp}{KT} F - \frac{p}{KT} \frac{dF_p}{dx}$$

e sostituendolo nell'equazione della densità di corrente di diffusione si ottiene

$$\begin{aligned} j_p &= \mu_p p \frac{dF_p}{dx} \\ j_n &= \mu_n n \frac{dF_n}{dx} \end{aligned}$$

dove F_p ed F_n si devono sostituire con E_F in caso di equilibrio.

12.2 Equazione di continuità



Si consideri la variazione di lacune in un intervallo di tempo tra x e $x + dx$

$$\frac{\partial p}{\partial t} dx = \frac{1}{q} j_p(x) - \frac{1}{q} j_p(x + dx) = -\frac{1}{q} \frac{\partial j_p}{\partial x} dx \implies \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial j_p}{\partial x}$$

Se poi ci aggiungo i tassi di generazione e ricombinazione

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial j_p}{\partial x} + g_p - r_p$$

Stessa cosa per gli elettroni

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial j_n}{\partial x} + g_n - r_n$$

Sotto alcune ipotesi¹, l'equazione di continuità per i minoritari (n_p e p_n) assume una forma più specifica; si considerino dunque come esempio gli elettroni minoritari in un semiconduttore drogato p , la cui densità di corrente sarà

$$j_n = qn\mu_n F + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \approx qD_n \frac{\partial n}{\partial x}$$

quindi

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + g_n - r_n$$

Poichè, inoltre, $n = n_0 + n'$ con n_0 indipendente da x e t , e per la seconda legge di Fick

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n'}{\partial x^2} + g_n - r_n$$

Si riscriva, infine, il tasso di ricombinazione come $r_n = \frac{n'}{\tau_n}$ con τ_n tempo di ricombinazione dei minoritari; si ha

$$\frac{\partial n'_p}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n'_p}{\partial x^2} + g_n - \frac{n'_p}{\tau_n}$$

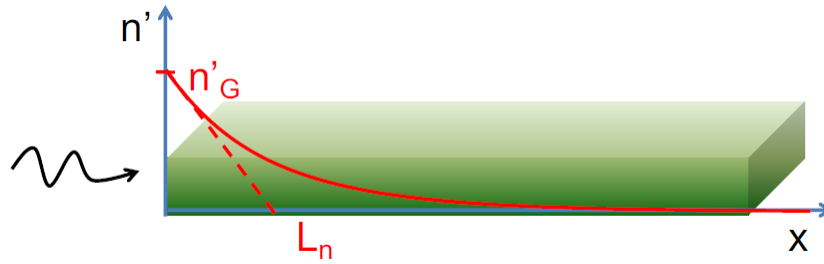
Lo stesso vale ovviamente per le lacune

$$\frac{\partial p'_n}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p'_n}{\partial x^2} + g_p - \frac{p'_n}{\tau_p}$$

Si vedano ora alcune situazioni.

¹ $F \approx 0$ nella regione di interesse, concentrazioni di minoritari all'equilibrio uniformi e iniezione di basso livello ($n'_p \ll N_A$ e $p'_n \ll N_D$)

12.2.1 Stato stazionario disuniforme



Si ha una barretta di semiconduttore irradiata su un lato, in modo che $n'(0) = n'_G$ costante nel tempo; il profilo è

$$D_n \frac{\partial^2 n'}{\partial x^2} = \frac{n'}{\tau_n} \Rightarrow \frac{\partial^2 n'}{\partial x^2} = \frac{n'}{\tau_n D_n} = \frac{n'}{L_n^2}$$

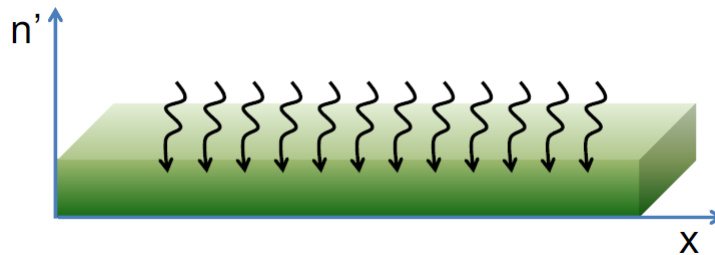
dove $L_n^2 = \sqrt{D_n \tau_n}$ è la distanza di ricombinazione; la soluzione è

$$n'(x) = Ae^{\frac{x}{L_n}} + Be^{-\frac{x}{L_n}}$$

cui si devono aggiungere le condizioni al contorno $n'(0) = n'_G$ e $n(+\infty) = 0$:

$$n'(x) = n'_G e^{-\frac{x}{L_n}}$$

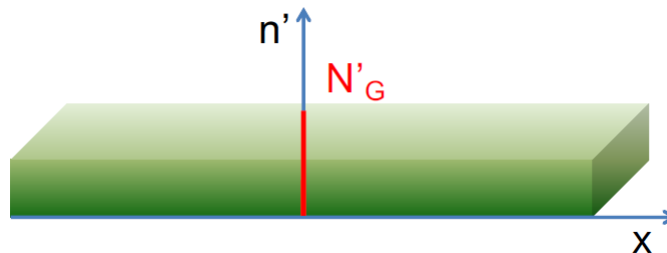
12.2.2 Stato transitorio uniforme



Si ha una barretta di semiconduttore irradiata in modo uniforme fino a $t = 0$; il profilo è

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = -\frac{n'}{\tau_n} \Rightarrow n'(t) = n'_G e^{-\frac{t}{\tau_n}}$$

12.2.3 Stato transitorio disuniforme



Si ha una barretta di semiconduttore irradiata con un impulso in $x = 0$ e $t = 0$ in modo da creare un delta di minoritari in eccesso pari a

$$N'_G = \int_{-\infty}^{+\infty} n'(x, 0) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} N'_G \delta(x) dx$$

Il profilo è

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{dj_n}{dx} + g_n - r_n = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu_n F \frac{\partial n}{\partial x} + \cancel{\mu_n n \frac{\partial F}{\partial x}} + \cancel{g_n} - \frac{n'}{\tau}$$

e considerando gli elettroni in eccesso

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n'}{\partial x^2} + \mu_n F \frac{\partial n'}{\partial x} - \frac{n'}{\tau}$$

la soluzione è nella forma

$$n'(x, t) = n''(x, t) e^{-\frac{t}{\tau_n}}$$

Sostituendo si ottiene

$$\frac{\partial n''}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n''}{\partial x^2} + \mu_n F \frac{\partial n''}{\partial x}$$

che, risolto con il metodo della trasformata di Laplace, diventa

$$n''(x, t) = \frac{N'_G}{\sqrt{4\pi D_n t}} \exp \left[-\frac{(x + \mu_n F t)^2}{4D_n t} \right]$$

quindi

$$n'(x, t) = \frac{N'_G e^{-\frac{t}{\tau_n}}}{\sqrt{4\pi D_n t}} \exp \left[-\frac{(x + \mu_n F t)^2}{4D_n t} \right]$$

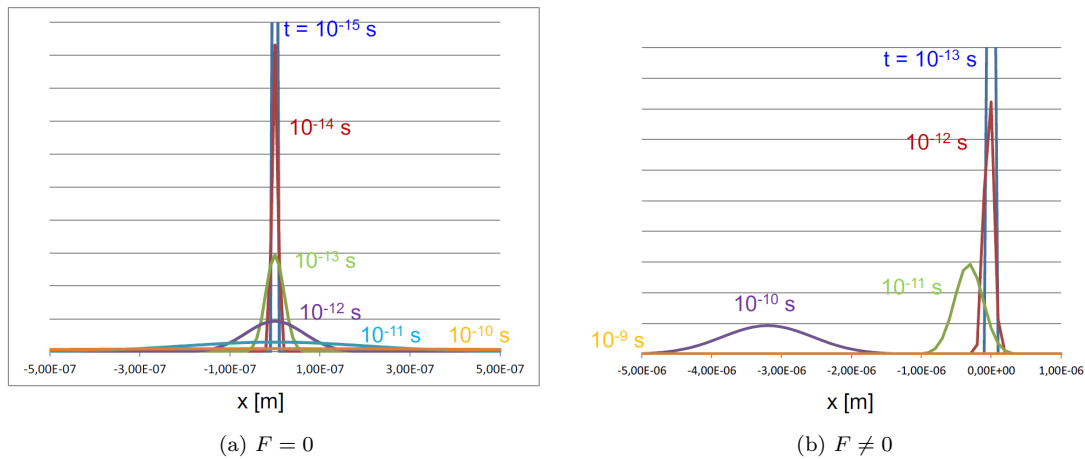
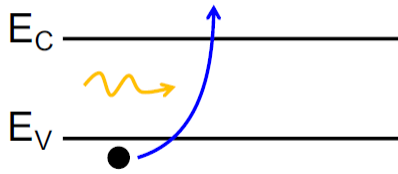


Figura 12.1: Soluzioni a seconda dei valori di F

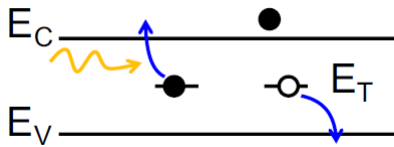
12.3 Generazione e ricombinazione

Vengono ora approfonditi i meccanismi della generazione e della ricombinazione, che possono essere di tre tipi per la prima e cinque per la seconda.

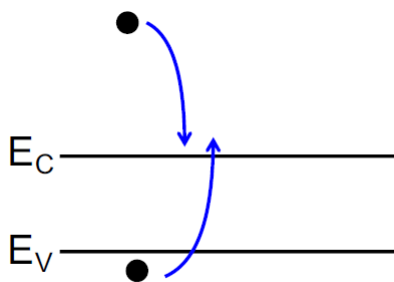
12.3.1 Generazione



a) Banda-banda (fotogenerazione, generazione termica)



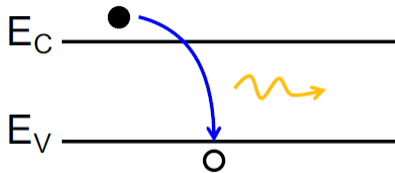
b) Centro di generazione "deep" (fotoemissione, generazione termica)



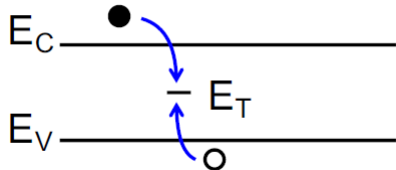
c) Ionizzazione ad impatto: elettrone "caldo" rilassa in banda di conduzione generando una coppia $e - h$

Si vedano ora i vari tipi di ricombinazione possibili.

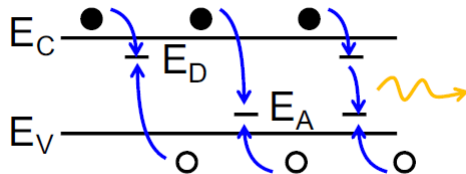
12.3.2 Ricombinazione



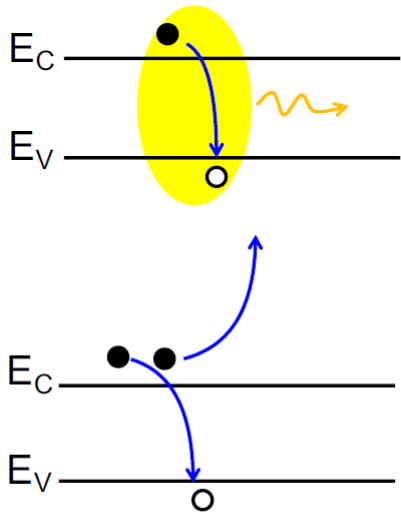
a) Banda-banda (radiativo)



b) Centro di ricombinazione "deep" (non radiativo)



c) Accettore/donore "shallow" (radiativo, improbabile a temperature non troppo basse, alta ionizzazione)



d) Eccitone (radiativo, libero o legato a sito donore/accettore)

e) Ricombinazione Auger (non radiativo, processo a tre corpi)

Eccitone Vale la pena di trattare nel dettaglio questo particolare caso. Essi si verifica quando un elettrone in banda di conduzione e una lacuna in banda di valenza si legano con interazione coulombiana; si può pertanto sfruttare il modello dell'idrogeno

$$E = -\frac{mq^4}{2(4\pi\epsilon\hbar)^2} = \frac{m_{ex}}{m_0} R_y$$

con m_{ex} massa ridotta della coppia interagente, corrispondente alla massa efficace di conduzione.

12.3.3 Modello di Shockley-Hall-Read

Il modello SHR permette di stimare il rate di G-R dal bilancio dei quattro processi elementari:

Cattura elettrone

Il rate di cattura elettrone è dato da

$$\left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{ce} = -c_n p_T n$$

dove c_n è il coefficiente di cattura elettroni e p_T la concentrazione di lacune intrappolate, nonchè siti disponibili per l'elettrone; il coefficiente di cattura è dato dal prodotto tra la sezione d'urto di cattura e la velocità termica

$$c_n = \sigma_n v_{th}$$

Emissione elettrone

Il rate di emissione elettrone è dato da

$$\left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{ee} = e_n n_T N_c$$

dove e_n è il coefficiente di emissione elettroni ed n_T la concentrazione di elettroni intrappolati.

Cattura lacuna

Il rate di cattura lacuna è dato da

$$\left. \frac{\partial p}{\partial t} \right|_{\text{ch}} = -c_p n_T p$$

dove c_p è il coefficiente di cattura lacune ed n_T la concentrazione di elettroni intrappolati.

Emissione lacuna

Il rate di emissione lacuna è dato da

$$\left. \frac{\partial p}{\partial t} \right|_{\text{eh}} = e_p p_T N_v$$

dove e_p è il coefficiente di emissione lacune ed p_T la concentrazione di lacune intrappolate.

Rate complessivi

In totale, i rate di ricombinazione netti sono

$$\begin{aligned} r_n &= -\left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{\text{ce}} - \left. \frac{\partial n}{\partial t} \right|_{\text{ee}} = c_n p_T n - e_n n_T N_c \\ r_p &= -\left. \frac{\partial p}{\partial t} \right|_{\text{ch}} - \left. \frac{\partial p}{\partial t} \right|_{\text{eh}} = c_p n_T p - e_p p_T N_v \end{aligned}$$

Se il sistema è in equilibrio, vale $r_n = r_p = 0$ e quindi

$$\begin{aligned} c_n p_T n = e_n n_T N_c &\rightarrow e_n = \frac{p_T n}{n_T N_c} c_n = \alpha_1 c_n \\ c_p n_T p = e_p p_T N_v &\rightarrow e_p = \frac{n_T p}{p_T N_v} c_p = \beta_1 c_p \end{aligned}$$

Riscrivendo i coefficienti come

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \left(\frac{N_T}{n_T} - 1 \right) \frac{n}{N_c} \\ \beta_1 &= \left(\frac{N_T}{n_T} - 1 \right)^{-1} \frac{p}{N_v} \end{aligned}$$

e ricordando che

$$\frac{n_T}{N_T} = \frac{1}{e^{\frac{E_T - E_F}{kT}} + 1}$$

allora

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= e^{-\frac{E_c - E_T}{kT}} \\ \beta_1 &= e^{\frac{E_v - E_T}{kT}} \end{aligned}$$

e di conseguenza

$$\begin{aligned} e_n &= e^{-\frac{E_c - E_T}{kT}} c_n \\ e_p &= e^{\frac{E_v - E_T}{kT}} c_p \end{aligned}$$

Il risultato indica che il coefficiente di emissione è uguale a quello di cattura moltiplicato per la probabilità di eccitazione termica dal livello di trappola E_T a quello di banda.

Stato stazionario

Si definisce stato stazionario quella condizione in cui tutte le grandezze sono invarianti nel tempo; differisce dallo stato di equilibrio, che è un particolare stato stazionario. Per quanto riguarda la ricombinazione in uno stato stazionario, è bene tener presente che la concentrazione di elettroni intrappolati non può variare nel tempo, quindi

$$r_n = r_p \quad \rightarrow \quad c_n(p_T n - \alpha_1 N_c n_T) = c_p(n_T p - \beta_1 N_v p_T)$$

Poichè, inoltre, $p_T = N_T - n_T$, allora

$$n_T = N_T \frac{c_n n + c_p \beta_1 N_v}{c_p p + c_p \beta_1 N_v + c_n n + c_n \alpha_1 N_c}$$

Se, poi, E_F coincidesse con E_T ,

$$\begin{aligned} n_1 &= \alpha_1 N_c = N_c e^{-\frac{E_c - E_T}{kT}} \\ p_1 &= \beta_1 N_v = N_v e^{\frac{E_v - E_T}{kT}} \end{aligned}$$

e la formula sopra verrebbe semplificata

$$n_T = N_T \frac{c_n n + c_p p_1}{c_p p + c_p p_1 + c_n n + c_n n_1}$$

pronta per essere sostituita in $R = r_n$. In conclusione si ottiene

$$R = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)}$$

dove $\tau_n = \frac{1}{c_n N_T}$ e $\tau_p = \frac{1}{c_p N_T}$ sono i tempi di ricombinazione dei minoritari. Si noti che se $R > 0$ prevale la ricombinazione, altrimenti la generazione. Nell'ipotesi di bassa iniezione, la formula viene semplificata ulteriormente:

$$\begin{aligned} R &\approx \frac{p'}{\tau_p} && \text{per semiconduttori drogati con donori} \\ R &\approx \frac{n'}{\tau_n} && \text{per semiconduttori drogati con accettori} \end{aligned}$$