## Fisica dei Materiali per l'Elettronica

Alberto Tibaldi

18 dicembre 2007

## Indice

1	Ina	deguatezza della fisica classica	5		
	1.1	Problema del corpo nero	6		
	1.2	Introduzione del concetto di quantizzazione	7		
<b>2</b>	Fon	damenti della Meccanica Quantistica	9		
	2.1	Esperimento di Davisson e Germer	9		
	2.2	Principi fondamentali della Meccanica Quantistica; Funzione			
		d'Onda	11		
	2.3	L'Equazione di Schroedinger	13		
	2.4	Principio di indeterminazione di Heisenberg	14		
	2.5	Concetto di Operatore Quantistico	19		
3	Esempi di risoluzione dell'Equazione di Schroedinger in casi				
		zionari	23		
	3.1	Particella quantistica libera	23		
	3.2	Particella quantistica in buca di potenziale a pareti infinite	24		
	3.3	Particella soggetta ad un gradino di potenziale	25		
	3.4	Buca di potenziale a pareti finite	27		
	3.5	Buca di potenziale rettangolare	27		
	3.6	Oscillatore armonico quantistico	28		
	3.7	Rotore Rigido Quantistico	29		
4	Atomo di Idrogeno 32				
	4.1	Esperimento di Stern e Gerlach e Principio di Pauli	34		
5	Approssimazione di Born e Oppenheimer 36				
	5.1	Modello semiclassico per lo studio di una molecola	38		
6	Bande di energia degli elettroni 41				
	6.1		45		
		6.1.1 Atomo di Sodio	15		

		6.1.2 Carbonio e Silicio				
	6.2	Metalli, Semiconduttori, Isolanti				
7	Med	ecanica Statistica 48				
	7.1	Distribuzione di Maxwell-Boltzmann 48				
	7.2	Distribuzione di Bose-Einstein				
	7.3	Distribuzione di Fermi-Dirac				
8	Conducibilità nei Metalli - Modello di Bethe-Sommerfeld 52					
	8.1	Introduzione di effetti della temperatura				
	8.2	Definizione operativa di Massa Efficace 60				
	8.3	Conducibilità nei metalli al variare della temperatura 62				
9	Con	ducibilità nei Semiconduttori 64				
	9.1	Semiconduttori Intrinseci				
	9.2	Drogaggio dei Semiconduttori				
10	Metodi sperimentali per misurare parametri di un semicon-					
	dut					
		Misura della resistenza di un semiconduttore 76				
	10.2	Metodo delle quattro punte				
		10.2.1 Sheet Resistance - Resistenza Strato				
		10.2.2 Transmission Line Model				
	10.3	Misura di Energy Gap, Mobilità, Conducibilità 79				
11	-	prietà ottiche dei semiconduttori 82				
		Modello Semiclassico				
	11.2	Modello Quantistico				
		11.2.1 Assorbimento diretto di fotoni				
		11.2.2 Assorbimento indiretto di fotoni				
<b>12</b>		cessi di emissione spontanea e stimolata 93				
	12.1	Diodo Laser				
13		oduzione alle tecnologie microelettroniche 100				
		Semiconduttori massivi				
		Drogaggio dei Semiconduttori: diffusione e impiantazione ionica 104				
		Deposizione di film sottili				
	13.4	Litografia ed Etching				

<b>14</b>	Forr	nulario 1	115
	14.1	Principi della Meccanica Quantistica	115
	14.2	Esempi risoluzione Equazioni di Schroedinger	116
	14.3	Bande di Energia	116
	14.4	Meccanica Statistica	116
	14.5	Conducibilità nei Metalli	116
	14.6	Conducibilità nei semiconduttori	117
	14.7	Misure proprietà dei semiconduttori	117
	14.8	Proprietà ottiche semiconduttori	118
		14.8.1 Modello semiclassico	118
		14.8.2 Modello quantistico	118
	14.9	Emissione spontanea e stimolata	119

## Introduzione

Questo testo deriva da una raccolta di appunti del corso di Fisica dei Materiali per l'Elettronica del Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica della facoltà di Ingegneria III del Politecnico di Torino, dell'anno 2007/2008; il corso si proponeva di essere un'introduzione ai concetti della Meccanica Quantistica, e della Meccanica Statistica, fondamentali per poter affrontare corsi di dispositivistica elettronica di base, o anche più avanzati. Il fine di questi appunti è quello di proporre una traccia di riferimento che potrebbe tornare utile per seguire le lezioni, integrata con ulteriori note.

L'autore propone il testo evidenziando che esso va sempre e comunque preso con il beneficio del dubbio, dubbio che può essere sciolto mediante la consulenza di persone competenti quali i Docenti del corso.

Sperando che questa raccolta di note venga considerata da un qualche potenziale lettore, gli chiedo di inviare commenti positivi o negativi, critiche, suggerimenti, o anche semplici parole di apprezzamento, se lo desidera, al mio contatto telematico:

alberto.tibaldi@gmail.com

Alberto Tibaldi

## Capitolo 1

# Inadeguatezza della fisica classica

Verso la fine del diciannovesimo secolo, la fisica era formata da due branche: la meccanica di Newton, e l'elettromagnetismo di Maxwell. Le due teorie, incompatibili tra loro, non spiegavano alcune fenomenologie: esperimenti di carattere termodinamico, subatomico, elettromagnetico, risultavano inspiegabili con la sola fisica classica. La discrepanza tra sperimentazioni e teorie, inoltre, era rafforzata dal fatto che le leggi fisiche non risultavano essere invarianti nei vari sistemi di riferimento inerziali: in due sistemi di riferimento inerziali, non valevano infatti le stesse relazioni. Vennero dunque introdotte tre fondamentali branche, alla base della fisica moderna:

- 1. Teoria della Relatività: essa risolveva le incompatibilità tra meccanica ed elettromagnetismo, per trasformazioni di sistemi di riferimento inerziali (Relatività Ristretta), e poi per qualunque sistema di riferimento (Relatività Generale);
- 2. Meccanica Statistica: applicazione della statistica alla meccanica, per lo studio di sistemi di molte particelle;
- 3. Meccanica Quantistica: generalizzazione della fisica classica, basata sullo studio a livello atomico e subatomico della materia.

Ci focalizzeremo, in questa dispensa, sui punti 2 e 3.

Per iniziare, affrontiamo lo studio di un fenomeno non spiegabile con la sola fisica classica: il problema del corpo nero.

#### 1.1 Problema del corpo nero

Il corpo nero è una cavità le cui pareti si trovano ad una temperatura T, in equilibrio con la radiazione elettromagnetica al suo interno. Classicamente, possiamo pensare un atomo come un bipolo; investendolo con radiazioni elettromagnetiche, i baricentri delle cariche positive e negative tendono ad allontanarsi tra loro. Ciò implica che, scaldando il corpo nero, si fanno oscillare i bipoli e dunque per dualismo si generano onde elettromagnetiche di frequenza proporzionale all'aumento di temperatura: la frequenza è infatti la stessa frequenza con cui vibra il bipolo, vibrazione causata dall'incremento di temperatura T. Se interpretiamo classicamente il problema, possiamo creare un modello di questo tipo: consideriamo un'onda elettromagnetica formata da una componente progressiva ed una componente regressiva:

$$E(x;t) = A_1 e^{i(kx - \omega t)} + A_2 e^{-i(kx - \omega t)}$$

Consideriamo a questo punto una condizione al contorno del problema: poichè l'onda viene riflessa quando incide sulle pareti, completamente, allora in prossimità dei bordi il campo sarà nullo. Ciò si formalizza così:

$$E(0;t) = E(L;t) = 0$$

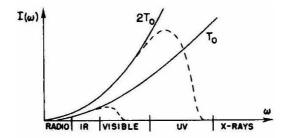
Da ciò, si ottiene il seguente risultato: data frequenza d'onda  $\nu$ ,

$$A_1 = A_2; \ K_x = \frac{m_x \pi}{L}, m = 0, \pm 1, \pm 2...$$

Il discorso si può estendere su tre dimensioni, considerando il contributo delle tre componenti  $m_x, m_y, m_z$ ; considerando un valore di **k** permesso in un volume  $\frac{\pi^3}{13}$ , possiamo dire che:

$$\begin{split} N(\mathbf{k}) &= \frac{1}{8} (\frac{4}{3}\pi \mathbf{k}^3) (\frac{L}{\pi})^3; \mathbf{k} = \frac{2\pi}{c} \nu \\ I(\nu) d\nu &= (kT) dN; dN = \frac{dN}{d\mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{d\nu} = 2 \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu \\ I(\nu) &= 2 \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 \mathbf{k} T \end{split}$$

All'aumentare della frequenza  $\nu$ , dunque, dovrebbe anche aumentare l'intensità I, la temperatura T, e così via. Sperimentalmente, invece, si verifica questo fatto: l'andamento di  $I(\nu)$  è a campana, a differenza di parabolico, come ci aspetteremmo dalla teoria finora espressa.



In realtà, studiando la meccanica quantistica e la meccanica statistica, arriveremo a dire che l'energia del corpo nero ha un andamento

$$E(\omega;T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

#### 1.2 Introduzione del concetto di quantizzazione

Un'altra inadeguatezza classica è il modello atomico: classicamente, un atomo si potrebbe considerare come un equilibrio tra la forza elettrostatica e quella gravitazionale. Ma se così fosse, il modello atomico coinciderebbe esattamente con quello planetario: orbite precise, che l'elettrone dovrebbe seguire. Dunque, dovremmo anche considerare un altro fattore non trascurabile: un elettrone, a causa dell'accelerazione centripeta, dovrebbe perdere energia, sotto forma di carica elettrica (la sua fonte principale di energia), per il principio di conservazione dell'energia; una carica accelerata, infatti, genera un campo elettromagnetico, e quindi fa perdere energia all'elettrone. In questo modo, con il modello atomico classico, l'elettrone dovrebbe tendenzialmente andar a collassare contro il nucleo, e la materia sarebbe estremamente instabile, cosa che effettivamente non è.

Quantisticamente, si accantona l'idea di orbite, e si introduce quella di orbitali, ossia di zone dotate di una certa densità di probabilità in cui si può trovare o meno un elettrone. Questo, se eccitato, può saltare in altri livelli energetici, che però sono quantizzati, ossia ben definiti, discreti, multipli di un livello fondamentale. Gli atomi eccitati emettono quantità anch'esse discrete di radiazione, ben definite, come meglio vedremo in seguito.

Altra innovazione e conferma della necessità della meccanica quantistica fu la quantizzazione della luce: il fenomeno, detto Effetto Fotoelettrico, venne scoperto e formalizzato da Albert Einstein: incidendo un metallo con un campo elettromagnetico, è possibile estrarvi degli elettroni. Ciò che si scoprì, è che in un metallo vi è un livello di energia limite, detto Livello di Fermi, al di sopra del quale vi è un livello proibito, in cui gli elettroni non possono

stare. Se però si fornisce un'energia tale da far saltare gli elettroni aldilà del livello energetico proibito, mediante un fascio di luce, è possibile estrarli dal metallo. Ciò che inoltre Einstein scoprì, è il fatto che la quantità di elettroni estratti non dipende tanto dall'intensità del fascio di onde elettromagnetiche, quanto dalla loro frequenza:

$$E = \hbar \omega$$

Questa relazione rappresenta l'energia di un cosiddetto fotone, ossia di un quanto di luce: con ciò si dimostrò che, dunque, anche l'elettromagnetismo ha in realtà una natura discreta.

## Capitolo 2

## Fondamenti della Meccanica Quantistica

Un concetto cardine della meccanica quantistica è il dualismo onda-corpuscolo: un corpuscolo (o particella) è un'ente dotata di massa e volume. Un'onda, al contrario, è un'entità dotata di una spazialità non definita. Un caso banale di onda è l'onda piana, che spesso verrà utilizzata in questa trattazione:

$$f(x;t) = A\sin(kx - \omega t); k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda. Utilizzando la notazione esponenziale,

$$\sin\left(x\right) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

Da ciò, una funzione d'onda piana  $\Psi(x;t)$  è una funzione esprimibile come:

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

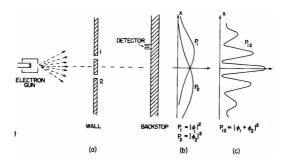
Questo sarà il modello che adotteremo maggiormente quando esprimeremo funzioni d'onda in diversi casi.

#### 2.1 Esperimento di Davisson e Germer

Consideriamo tre esperimenti paralleli, effettuati dai fisici Davisson e Germer nel 1927, e osserviamo un effetto molto particolare, inspiegabile classicamente: supponiamo di avere un muro dotato due due fenditure, ognuna apribile e chiudibile a scelta. Dietro, avremo un secondo muro nel caso del primo esperimento, ed una lastra fotografica nel secondo esperimento, in

grado di imprimere sia un'onda elettromagnetica che un fascio di elettroni. Vediamo cosa accadrà in tre diversi casi:

- 1. Se spariamo proiettili verso questo muro, tenendo chiusa una fenditura per volta, notiamo che, con due fenditure, avremo una distribuzione a campana dei proiettili: di fatto, la distribuzione delle due fenditure aperte, coinciderà con la somma delle distribuzioni delle singole fenditure, una aperta ed una chiusa e viceversa;
- 2. Se emettiamo un fascio di onde elettromagnetiche verso la lastra, avremo una distribuzione, per le fessure singole, analoga a quella del caso corpuscolare. Se però invece abbiamo entrambe le fenditure aperte, si verificheranno fenomeni di interferenza, tali per cui la distribuzione sarà molto più irregolare;
- 3. Se spariamo un fascio di elettroni (si noti che l'esperimento con gli elettroni mandati uno senza interagire con l'altro, il risultato in realtà non varia) contro la lastra, dal momento che gli elettroni sono corpuscoli, ci aspetteremmo una fenomenologia analoga al caso 1. In realtà, si verificherà proprio il contrario: avremo dei visibili fenomeni di interferenza, e la distribuzione sarà analoga al secondo caso. Dei corpuscoli, della cui natura siamo sicuri, si comportano di fatto come onde.



Riformuliamo, introducendo un formalismo maggiore, l'esperimento 3 in termini più matematici, considerando alcuni elementi:

- $p_i(x)$ : densità di probabilità che un elettrone arrivi sul punto x dello schermo passando per la *i*-esima fenditura.
- $\Phi_i(x)$ : ampiezza di probabilità dell'evento in x.

Si noti che il modulo quadro della funzione di ampiezza di probabilità, è una densità di probabilità:

$$p_i(x) = |\Phi_i(x)|^2$$

Date le due fenditure, entrambe aperte, l'ampiezza di probabilità dei due eventi combinati è data dalla somma delle due funzioni; la probabilità agirà dunque di conseguenza:

$$\Phi(x) = \Phi_1(x) + \Phi_2(x); \Longrightarrow p_{1,2}(x) = |\Phi_1(x) + \Phi_2(x)|^2$$

## 2.2 Principi fondamentali della Meccanica Quantistica; Funzione d'Onda

Esistono alcuni principi di base in meccanica quantistica; bisogna tenere conto che tuttavia essi possono essere poco intuitivi, almeno rispetto a quelli della fisica classica: già la sola dualità onda-corpuscolo sembrerebbe molto discutibile, anche se di fatto ha un riscontro con la realtà non negabile: essa è il risultato dell'esperimento prima citato, di Davisson e Germer, esperimento sempre riproducibile, e dunque non confutabile o limitabile, se non da un altro esperimento sempre riproducibile.

La meccanica quantistica nonostante la scarsa intuitività dei suoi argomenti ha effetti visibilissimi a livello macroscopico, e proprio in questo senso è stato formulato un principio fondamentale: il principio di corrispondenza. Il principio di corrispondenza afferma che, passando dalla scala microscopica a quella macroscopica, dobbiamo trovare effetti riconducibili alla meccanica quantistica, anche nella meccanica newtoniana. La separazione tra questi due mondi, è detta limite classico: esso va valutato però in ogni singolo problema che ci capita di studiare. Ciò che si ricava dallo studio quantistico, dunque, va confrontato con risultati sperimentali macroscopici.

Altro principio molto poco intuitivo, è il fatto che le quantità fisiche risultano essere caratterizzabili come multipli di quantità discrete. Nel caso della luce, come già visto, l'energia risulta essere infatti quantizzata. Il dualismo onda-corpuscolo è confermato dalle ipotesi di De Broglie, che meglio quantificano il fenomeno.

$$E = \hbar\omega = \hbar 2\pi\nu$$

$$\mathbf{p}=\hbar\mathbf{k};\ \mathbf{k}=\frac{2\pi}{\lambda}; E=pc;\ c=\frac{\omega}{k}=\lambda\nu$$

Possiamo perfezionare dunque gli enunciati del dualismo onda-corpuscolo, in questi due punti:

- A qualsiasi particella materiale è associato un campo di onde, di lunghezza  $\lambda$ .
- A qualsiasi campo ondulatorio corrisponde un quanto, ossia una particella fondamentale.

L'ampiezza del campo d'onda è detta funzione d'onda  $\Psi(\mathbf{r};t)$ . In questa sono nascoste tutte le informazioni fisiche del sistema quantistico che si sta studiando. La densità di probabilità di studiare il sistema in  $d\mathbf{r}$  intorno a  $\mathbf{r}$ , è rappresentata dal suo modulo quadro; generalmente infatti la funzione d'onda è una quantità complessa, di conseguenza studiare il modulo quadro permette di portare nel campo reale la funzione e poterle attribuire il significato probabilistico. Di conseguenza, si può dire che in questa funzione vi sia la probabilità di trovare in ognuna delle coordinate spazio-temporali il sistema fisico.

$$|\Psi(\mathbf{r};t)|^2 d\mathbf{r}$$

Cosa significa ciò che abbiamo finora espresso: noi perdiamo la concezione classica deterministica, di conoscenza precisa di un sistema spazio-temporale, e quindi di conoscere con precisione tutte le caratteristiche di un sistema ad un certo tempo, in un certo punto; immaginiamo che però si faccia una misura dello stato del sistema fisico: la funzione d'onda, contiene al suo interno le probabilità che si trovi in uno piuttosto che in un altro punto, in un certo instante di tempo.

Poichè si parla di una densità di probabilità, naturalmente, dato il volume totale  $\Omega$ ,

$$\int_{\Omega} |\Psi(\mathbf{r};t)|^2 d\mathbf{r} = 1$$

In generale la funzione  $\Psi$  è a valori complessi. Essa appartiene allo spazio  $L^2$ , nel suo dominio  $\mathbb{R}^3$ . Date  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , il sistema si può esprimere anche mediante una loro combinazione lineare:

$$\Psi = a\Psi_1 + b\Psi_2, a, b \in \mathbb{C}$$

Si dimostra che lo spazio dei possibili stati di un sistema quantistico è uno spazio vettoriale lineare di dimensione però infinita (detto anche comunemente Spazio di Hilbert). Per questo motivo, è possibile, su questo spazio, definire un prodotto scalare, fondamentale spesso per normalizzare la funzione d'onda:

$$<\Psi_1|\Psi_2>=\int_{\Omega}\Psi_1^*\Psi_2d\mathbf{r}\in\mathbb{C}$$

#### 2.3 L'Equazione di Schroedinger

Una delle interpretazioni della meccanica quantistica, nata dal fisico Erwin Schroedinger, si fonda sulla cosiddetta Equazione di Schroedinger: essa è un'equazione differenziale la cui soluzione è l'equazione d'onda  $\Psi$ : dato l'operatore  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right]$$

L'Equazione di Schroedinger avrà una forma del tipo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$

Quale significato fisico racchiude tale equazione? Analizziamola pezzo per pezzo:

- i è l'unità immaginaria, il numero tale per cui  $i^2 = \sqrt{-1}$ ; sembra strano da dirsi che un'equazione fisica presenti al suo interno un numero complesso, ma ciò ha una spiegazione immediata: l'analisi complessa permette di semplificare notevolmente la scrittura di fenomeni ondulatori, e in questo modo si riesce all'interno dell'equazione a racchiudere diversi tipi di soluzione, che andrebbero altrimenti espresse in forma reale. Si tratta dunque di un artificio puramente matematico, in grado di meglio compattare la forma dell'equazione di Schroedinger;
- $\hbar$  è detta costante di Planck normalizzata di  $2\pi$ , ed è alla base della meccanica quantistica: è un termine che si trova praticamente in qualsiasi fenomeno di quantizzazione, anche detto infatti quanto d'azione (considerando che l'azione rappresenta la grandezza che si misura in Js, esattamente come la costante di Planck).  $\hbar$  vale circa  $1.05467 \cdot 10^{-34} Js$ , ed è una costante universale della fisica. Classicamente essa può tendere a 0, infatti noi nella realtà quotidiana non possiamo vedere molti effetti quantistici che però a livello microscopico si possono osservare comunemente; il principio di corrispondenza è proprio quello che dice che, al di sopra di un certo limite (limite classico), la costante può tendere a 0;

- Ψ: si tratta della già discussa funzione d'onda, che provoca il carattere indeterministico della meccanica quantistica. Si noti al contrario l'equazione di Schroedinger è perfettamente deterministica, anche se diversa dalle solite che abbiamo studiato.
- $\hat{H}$ : si tratta dell'Hamiltoniano del sistema, ossia dell'operatore dell'energia totale. Esso venne introdotto dal matematico Hamilton, nella sua formulazione della meccanica analitica, più completa di quella newtoniana. Esso a seconda del tipo di sistema fisico che vogliamo studiare mediante l'equazione di Schroedinger, sarà diverso; prima è stata proposta la forma più completa dell'Hamiltoniano, quella che considera anche un potenziale; esisteranno sistemi in cui non si dovrà considerare un potenziale (sistemi liberi), o con potenziali particolari.

Facciamo un esempio pratico banale di risoluzione dell'equazione di Schroedinger: consideriamo come funzione una semplice funzione d'onda: l'onda piana, monodimensionale.

$$\Psi(x;t) = Ae^{i(kx-\omega t)}; \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega\Psi; \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = (ik)^2 \Psi$$

$$\hbar\omega\Psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}; \hbar\omega = E$$

$$E\Psi = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\Psi$$

Dopo aver terminato questo breve esempio esplicativo di come utilizzare in casi estremamente semplici la funzione d'onda, introduciamo il Principio di Indeterminazione di Heisenberg, dando temporaneamente ancora per scontato quello di operatore quantistico, per parlarne in seguito.

## 2.4 Principio di indeterminazione di Heisenberg

Idealmente, in un sistema governato dalla fisica classica, siamo in grado di misurare con precisione arbitraria lo stato del sistema; abbiamo in effetti alcune limitazioni, nella realtà, date dal fatto che gli strumenti, o gli esseri umani che compiono la misura, possono provocare imperfezioni in questa. Supponiamo (senza neanche andar molto lontano dalla realtà) di poterci trovare in un mondo con strumenti in grado di fornirci una precisione infinita, cosa comunque possibile, visto il continuo progresso tecnologico della nostra

era. Possiamo dunque dire che le limitazioni non ci sono fornite dal mondo fisico che noi studiamo, bensì dal nostro progresso tecnologico, o dalle nostre capacità.

Passiamo ora a parlare di un sistema governato dalla fisica quantistica; come punto di partenza, cerchiamo di collegare il concetto di misura al concetto di funzione d'onda: imponiamoci ad esempio di voler misurare la posizione del sistema quantistico in un certo tempo. Applicando l'operatore della misura che intendiamo fare, alla funzione d'onda, avremo una probabilità di trovarci in un determinato punto dello spazio, ad un certo istante. Di fatto però il sistema potrà trovarsi in infiniti punti, pur avendo certi un peso maggiore di altri, ossia una probabilità maggiore. Sfruttando il significato della funzione d'onda come funzione di probabilità, in pratica ciò che faremo, è calcolare il valor medio dello stato in un determinato istante: sfruttando dunque la classica definizione di valore atteso probabilistico, faremo ciò: data la grandezza G, il valor medio non sarà altri che:

$$\langle G \rangle = \int G |\Psi(\mathbf{r};t)|^2 d\mathbf{r} dt$$

Partendo da questo discorso, nasceranno ulteriori problematiche affrontate nella meccanica quantistica, come la possibilità di non poter stabilire, in certe condizioni, una misura di un set di grandezze con precisione arbitraria. Affronteremo in seguito questo problema, parlando del Principio di Indeterminazione di Heisenberg.

La prima limitazione, ossia quella di dover misurare un valor medio e non un valore esatto, è indipendente dallo strumento di misura, perchè è propria dei sistemi regolati dalle leggi della meccanica quantistica. Tuttavia i problemi non termineranno a questo punto; dopo aver effettuato una misura, inoltre, non la ritroveremo più; il sistema si evolve nel tempo, e dunque il nostro effettuare misure non sarà più valido dopo la prima. Prima di poter arrivare al definire il Principio di Indeterminazione, introduciamo un nuovo formalismo; quello precedente meglio si riconduceva alle nozioni più basilari di calcolo delle probabilità, questo si appoggia su ragionamenti che spesso ci capiterà di fare: calcoliamo il valore atteso, basandoci sulla definizione del prodotto scalare:

$$\langle G \rangle = \langle \Psi | \hat{G} \Psi \rangle = \int_{\Omega} \Psi(\mathbf{r}, t)^* [\hat{G} \Psi(\mathbf{r}; t)] d\mathbf{r}$$

L'introduzione del valor medio ci serve per trovare, dalle supposizioni teoriche della fisica quantistica, un riscontro misurabile. Possiamo pensare, data grandezza G, ed N misure, che < G>, valor medio, sia interpretabile come

$$\langle G \rangle = \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{N}$$

Dove le singole  $g_i$  sono misure di ogni singolo stato. Nella misura, consideriamo l'incertezza  $\Delta G$ :

$$(\Delta G)^2 = <(G - < G >)^2 >$$

Quantisticamente, però, dovremmo considerare l'operatore associato a G,  $\hat{G}$ . Come già detto,

$$\langle G \rangle = \langle \Psi | \hat{G} \Psi \rangle = \int_{\Omega} \Psi(\mathbf{r}, t)^* [\hat{G} \Psi(\mathbf{r}; t)] d\mathbf{r}$$

L'incertezza  $\Delta G$ , in ambito quantistico, sarà:

$$(\Delta G)^2 = \langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle = \int_{\Omega} \Psi(\mathbf{r}, t)^* [\langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle \Psi(\mathbf{r}, t)] d\mathbf{r}$$

Tentiamo di ridurre a 0 l'incertezza della misura: cerchiamo di vedere se è possibile misurare con precisione arbitraria una certa grandezza G: dalla relazione appena esposta, sfruttando la proprietà del prodotto scalare di operatori autoaggiunti, quali  $\hat{G}$ , possiamo dire che

$$(\Delta G)^2 = \langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle = \int_{\Omega} \Psi(\mathbf{r}, t)^* [\langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle \Psi(\mathbf{r}; t)] d\mathbf{r} = 0$$

$$\int_{\Omega} \left[ \langle (G - \langle G \rangle) \rangle \Psi(\mathbf{r}; t) \right]^* \left[ \langle (G - \langle G \rangle) \rangle \Psi(\mathbf{r}; t) \right] d\mathbf{r} = 0$$

Da ciò,

$$\int_{\Omega} \left| \left[ \langle (G - \langle G \rangle) \rangle \Psi(\mathbf{r}; t) \right] \right|^{2} d\mathbf{r} = 0$$

A questo punto, per poter annullare l'integrale, è necessario annullare la funzione integranda (spesso d'ora in avanti considereremo  $\Psi(\mathbf{r};t)$  semplicemente citando  $\Psi$ , per comodità; il significato sarà analogo). In tal senso,

$$<(G-< G>)>\Psi=0 \Longrightarrow \hat{G}\Psi-< G>\Psi=0$$

$$\hat{G}\Psi = \langle G \rangle \Psi$$

Si vuole far notare il seguente dettaglio : da una parte,  $\hat{G}$  è un operatore quantistico, dall'altra < G > è un valore scalare: è il  $g_i$  che prima abbiamo citato. Ciò che otteniamo, di fatto, dunque, è un'equazione agli autovalori. Si può dimostrare che:

- Qualsiasi funzione  $\Psi \in L^2(\Omega)$  può essere scritta come sviluppo in serie delle soluzioni autofunzioni, le singole  $\Psi_i$ ;
- Le singole autofunzioni sono ortonormali in quanto il fatto che gli operatori sono autoaggiunti, ci garantisce la condizione di ortonormalità.

Possiamo esprimere dunque ciò che abbiamo appena detto con il seguente formalismo:

$$\langle G \rangle = \langle \Psi | \hat{G} \Psi \rangle = \int_{\Omega} \Psi^* [\hat{G} \Psi] d\mathbf{r} = \int_{\Omega} [\sum_i a_i^* \Psi_i^*] \hat{G} [\sum_j a_j \Psi_j] d\mathbf{r}$$

$$= \int_{\Omega} \sum_{i,j} a_i^* a_j g_j \Psi_i^* \Psi_j d\mathbf{r} = \sum_i |a_i|^2 g_i$$

In questo ambito, con  $|a_i|^2$  indichiamo il peso dei valori misurati, mentre con  $g_i$  i valori misurati. Facendo molte misure, otterremo sempre valori  $g_i$  distinti, con probabilità:

$$\left|a_i\right|^2 = \left| < \Psi_i \middle| \Psi > \right|^2$$

A ogni misura corrisponderà un certo valor medio, che sarà diverso da misura a misura, a seconda dell'evoluzione del sistema. Abbiamo determinato matematicamente la possibilità di determinare una misura con indeterminazione nulla; ad ogni misura corrisponde un'equazione agli autovalori, dove al membro sinistro abbiamo la funzione d'onda applicata all'operatore quantistico, e al membro destro uno scalare moltiplicato per la funzione d'onda. Questo scalare è il valor medio di cui abbiamo sinora parlato, ed è la nostra misura

Ci poniamo ora un altro quesito: è possibile che un sistema abbia indeterminazione nulla, misurando però, invece di una singola misura, diverse misure fisiche contemporaneamente? Come abbiamo già detto, per definire bene un sistema quantistico, è necessario effettuare non una singola misura, ma determinare un set di misure, come per esempio posizione  $\mathbf{r}$  e impulso  $\mathbf{p}$ .

Per poter misurare con precisione arbitraria due grandezze F e G, e dunque i relativi operatori quantistici, le indeterminazioni dovranno al contempo valere 0.

$$(\Delta F)^2 = \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle = 0 \Longrightarrow \hat{F}\Psi = \langle F \rangle \Psi$$

$$(\Delta G)^2 = <(G - < G >)^2 > = 0 \Longrightarrow \hat{G}\Psi = < G > \Psi$$

Al contempo, in altre parole,  $\Psi$  deve essere autofunzione sia per l'operatore  $\hat{F}$  che per l'operatore  $\hat{G}$ , e quindi i due operatori dovranno avere le stesse n autofunzioni. Se così non fosse, la precisione di una misura influenzerebbe la precisione dell'altra. Abbiamo che:

$$\hat{F}\Psi_n = f_n\Psi_n$$

$$\hat{G}\Psi_n = g_n \Psi_n$$

Se applichiamo alla prima equazione gli operatori della seconda, e viceversa, vediamo che

$$\hat{G}(\hat{F}\Psi_n) = \hat{G}(f_n\Psi_n) = f_n q_n \Psi_n$$

$$\hat{F}(\hat{G}\Psi_n) = \hat{F}(g_n\Psi_n) = g_n f_n \Psi_n$$

Dobbiamo essere in grado di annullare dunque contemporaneamente le due indeterminazioni:

$$\hat{F}(\hat{G}\Psi_n) - \hat{G}(\hat{F}\Psi_n) = 0; \ (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\Psi_n = 0; \ \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0$$

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0 \Longrightarrow \lfloor \hat{F}; \hat{G} \rfloor = 0$$

La grandezza  $\lfloor \hat{F}; \hat{G} \rfloor$  è detta commutatore: se il commutatore di due grandezze è nullo, allora si dice che le grandezze commutano, e così è possibile effettivamente misurarle con precisione arbitraria; ciò che però accade spesso è che due grandezze non commutino, e quindi risulta molto difficile studiare lo stato di un sistema con una certa precisione. Un esempio drammatico di due grandezze non commutanti, è quello già citato di posizione  $\mathbf{r}$  e impulso  $\mathbf{p}$ .

Ciò che la meccanica quantistica matematicamente dimostra, è che, misurato un sistema quantistico, un'altra misura, un'altra grandezza sarà perturbata dalla mia misura precedente, e tanto più gravemente quanto precisamente io ho misurato la prima grandezza. Questo è il cosiddetto Principio di Indeterminazione di Heisenberg, ed è possibile definirlo con un formalismo maggiore nel seguente modo: data x la nostra grandezza misurata per prima, e  $\Delta x$  la precisione con cui misuriamo tale grandezza quantistica, potrò associare a x un'altra grandezza, detta impulso associato,  $p_x$ , con relativa precisione  $\Delta p_x$ . Le due grandezze si assumono come non commutanti (come si può dimostrare calcolandone il commutatore). Il Principio di Indeterminazione afferma che:

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

Il prodotto delle due precisioni deve essere maggiore o al meno uguale alla costante di Planck normalizzata di  $2\pi$ , e divisa per 2. Che io dia priorità al mio impulso associato alla grandezza, o alla mia grandezza, non cambia niente; ciò come si può intuire provoca gravissimi problemi nel definire un set di grandezze in grado di studiare il sistema, come la posizione  $\mathbf{r}$ , e il suo impulso associato  $\mathbf{v}$ , misurati contemporaneamente; poichè d'altra parte una misura perturba il sistema, non misurare contemporaneamente due grandezze non ha senso, in ambito quantistico. Anche al principio di indeterminazione si può applicare il principio di corrispondenza: poichè aldilà del limite classico, nel mondo macroscopico, si può considerare  $\hbar \sim 0$ , è possibile misurare una grandezza, senza dover considerare un'indeterminazione intrinseca causata dalle caratteristiche del sistema fisico.

## 2.5 Concetto di Operatore Quantistico

Come abbiamo già accennato, lo spazio dei possibili stati di un sistema quantistico è uno spazio vettoriale di dimensione infinita. Per poter studiare dunque lo stato di un sistema mediante l'equazione di Schroedinger è necessario fare una sostanziale variazione nella concezione di misura: passiamo, infatti, dal voler studiare una grandezza fisica classica, al voler studiare un operatore quantistico. Esso di fatto rappresenta un modo di poter utilizzare il nostro formalismo probabilistico: un operatore quantistico è un operatore lineare autoaggiunto, di dimensione infinita, al quale viene applicata una funzione, nel nostro caso la nostra funzione d'onda. L'operatore è una sorta di contenitore di tutti i possibili stati del sistema; la funzione d'onda, permette, di tutti gli stati contenuti nell'operatore, di studiare quale sia quello più

probabile. Di base, ad ogni grandezza fisica verrà dunque associato un certo operatore. Ad esempio,

$$\hat{E} \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\hat{H} \longrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

 $\hat{E}$  è l'operatore quantistico associato all'energia del sistema;  $\hat{H}$  è l'operatore hamiltoniano del sistema: si tratta di uno degli operatori più importanti in meccanica quantistica, poichè rappresenta l'energia totale del sistema.

Gli operatori quantistici che più spesso ci capiterà di usare, considerandone anche alcuni già citati, saranno:

- Operatore posizione:  $\mathbf{r} \Longrightarrow \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$
- Operatore impulso:  $\mathbf{p} \Longrightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$
- Operatore vettore d'onda:  $\mathbf{k} \Longrightarrow \frac{\mathbf{p}}{\hbar} \Longrightarrow \hat{\mathbf{k}} = -i\nabla$
- Operatore energia cinetica:  $T = \frac{p^2}{2m} \Longrightarrow \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$

Abbiamo già citato anche l'operatore dell'energia totale di un sistema, l'Hamiltoniano, definito come

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \Longrightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

Operatore non ancora citato, ma che vedremo avere delle proprietà molto interessanti, è l'operatore associato alla grandezza fisica classicamente chiamata momento angolare:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \Longrightarrow \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \times (-i\hbar\nabla)$$

Possiamo considerare L come formato da tre componenti cartesiane,  $L_x, L_y, L_z$ , e quindi considerare i tre operatori quantistici associati:

$$\hat{L}_x = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y})$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x})$$

$$\hat{L_z} = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$$

Altro operatore che viene introdotto, è l'operatore modulo quadro del momento angolare:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

Consideriamo, infine, tre di questi operatori quantistici, riscritti in coordinate polari sferiche, per notare meglio alcune proprietà:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \psi}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \right]$$

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left[ -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \right]$$

Risulta essere molto interessante lo studio dell'operatore quantistico  $\hat{L}_z$ , al punto da studiarlo pure scritto in coordinate polari, perchè, parlando di momenti angolari, spesso si parla di studi sulle conservazioni, date certe condizioni; considerando l'asse di rotazione z, possiamo dire che il momento angolare rispetto all'asse,  $L_z$ , è una grandezza che si conserva. Anche  $\hat{L}^2$  è molto interessante, a causa di una proprietà quantistica che ora dimostreremo; tentiamo di risolvere un problema agli autovalori, con  $\hat{L}_z$ :

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \psi}$$

$$\hat{L}_z \Psi = l_z \Psi; -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \psi} = l_z \Psi; \int \frac{d\Psi}{\Psi} = i \frac{l_z}{\hbar} \int d\psi$$

$$\log \Psi = i \frac{l_z}{\hbar} \psi + c$$

$$\Psi = A e^{i \frac{l_z}{\hbar} \psi}$$

Ora, dobbiamo normalizzare la funzione d'onda, ma prima ancora, imporre la periodicità della medesima:

$$\Psi(\psi) = \Psi(\psi + 2\pi) \Longrightarrow Ae^{i\frac{l_z}{\hbar}\psi} = Ae^{i\frac{l_z}{\hbar}(\psi + 2\pi)} = Ae^{i\frac{l_z}{\hbar}\psi} \cdot Ae^{i\frac{l_z}{\hbar}2\pi}$$

Da ciò, si deve verificare la condizione:

$$i\frac{l_z}{\hbar} = m \cdot 2\pi \Longrightarrow i \cdot l_z = m\hbar, m = 0, \pm 1, \pm 2$$

Come ogni volta che abbiamo imposto una restrizione alla funzione, una condizione al contorno, o comunque un qualsiasi vincolo, abbiamo ottenuto un effetto di quantizzazione: il momento angolare, risulta essere quantizzato:

$$l_z = m\hbar$$

Possiamo ora normalizzare la funzione d'onda  $\Psi$  utilizzando il prodotto scalare:

$$<\Psi_{m}|\Psi_{m}> = \int_{0}^{2\pi} \Psi^{*}\Psi d\psi = \int_{0}^{2\pi} |A|^{2} d\psi = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}; \Psi_{m}(\psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\psi}$$

A questo punto, abbiamo trovato la funzione d'onda associata all'operatore quantistico di una componente del momento angolare, nel nostro caso quella del momento dell'asse di rotazione,  $L_z$ ; perchè abbiamo però parlato anche dell'operatore  $\hat{L}^2$ ?

Una proprietà quantistica molto interessante, che si può dimostrare, è che una componente del momento angolare, e il modulo quadro dell'intero momento angolare, sono grandezze commutanti, dunque risulta molto utile utilizzarle per determinare un set di grandezze, dal momento che è possibile misurarle con precisione arbitraria.

## Capitolo 3

## Esempi di risoluzione dell'Equazione di Schroedinger in casi stazionari

Ci proporremo ora di studiare particelle quantistiche in situazioni man mano sempre più complesse: ciò ci permetterà di creare un modello, che potremo esportare a casi reali; ogni modello in qualche modo potrebbe inoltre appoggiarsi sul precedente, e così costruiremo poco a poco casi sempre più vicini a quelli che effettivamente avvengono nella realtà.

#### 3.1 Particella quantistica libera

Per particella quantistica libera si intende una particella di massa m soggetta a potenziale nullo:  $V(\mathbf{r}) = 0$ ; l'Hamiltoniano della funzione sarà dunque una funzione del tipo:

$$H = \frac{p^2}{2m}$$

Risolviamo per facilità il problema monodimensionale, per poi vedere in seguito il caso più complesso nello spazio tridimensionale:

$$\hat{H}\Psi=E\Psi\Longrightarrow-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi=E\Psi;\ \frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}E\Psi=0$$

Risolvendo, vedremo che l'equazione avrà una forma del tipo

$$\Psi(x) = Ae^{ikx}; \ k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}; \ E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Si vede che, dietro la relazione, abbiamo le ipotesi di De Broglie, che lega l'impulso della particella alla sua lunghezza d'onda. La funzione d'onda  $\Psi_k(x)$  sarà dunque funzione dello spazio, e del numero quantico k; esportiamo ciò che abbiamo trovato ora al caso tridimensionale, considerando un vettore d'onda  $\mathbf{k}$  anzichè un valore scalare, e considerando il vettore posizione  $\mathbf{r}$ :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}; \ \mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_x & k_y & k_z \end{pmatrix}; \ E = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2$$

## 3.2 Particella quantistica in buca di potenziale a pareti infinite

Consideriamo questa volta la particella in mezzo a due picchi di potenziale infiniti. Ciò si può formalizzare, monodimensionalmente, esprimendo una funzione di potenziale della forma:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \in ]0; a[\\ +\infty & x = 0; x = a \end{cases}$$

In altre pariole, nei punti 0 e a abbiamo due picchi infiniti di potenziale V. In questo caso, l'Hamiltoniano della funzione avrà forma del tipo:

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

La soluzione generale dell'equazione di Schroedinger sarà:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \Longrightarrow \Psi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}; \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$$

La soluzione dell'equazione di Schroedinger, ossia la funzione d'onda, si può pensare in questo caso come somma di due contributi: una componente progressiva, ossia quella con costante A, e una componente regressiva, ossia quella con costante B. Abbiamo a questo punto due incognite da trovare, A e B. Per poterle trovare, dobbiamo introdurre nel problema delle condizioni al contorno: sappiamo infatti che sui bordi, 0 ed a, abbiamo potenziale infinito, e dunque la probabilità che la particella si ritrovi nelle due posizioni sia nulla. Per questo motivo, la funzione d'onda, rappresentante la probabilità di ritrovarsi in un determinato punto dello spazio, varrà 0 nei punti 0 ed a. Formalizzando,

$$\Psi(0) = \Psi(a) = 0$$

$$\begin{cases} B = -A & x = 0 \\ A[e^{i\alpha x} - e^{-i\alpha x}] & x = a \end{cases} \Longrightarrow \Psi(a) = 2Ai\sin(\alpha a)$$

Possiamo dunque dire che, dato il carattere periodico della funzione seno,

$$\alpha a = n\pi$$

Normalizziamo ora come al solito mediante l'uso del prodotto scalare:

$$<\Psi|\Psi> = 1 = 4A^2 \int_0^a \sin^2(\alpha x) dx; A = \sqrt{\frac{1}{2a}}$$

La funzione d'onda,  $\Psi_n(x)$ , dipende da due parametri: n e x; l'energia dunque non varierà con continuità, ma in stati discreti, identificati dai vari n. Attribuendo una certa energia alla particella, essa comunque assumerà un livello discreto, e non esattamente corrispondente a quello dell'energia, perchè di fatto potrebbe non esistere.

Possiamo estendere la soluzione al problema tridimensionale:

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = 2Ai\sin(\alpha_x x)\sin(\alpha_y y)\sin(\alpha_z z); \mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_x & n_y & n_z \end{pmatrix}; E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \mathbf{n}$$

In tre dimensioni, i numeri quantici sono questa volta quelli del vettore  $\mathbf{n}$ :  $n_x, n_y, n_z$ . La cosa interessante è che però diverse terne potrebbero portarci allo stesso livello energetico: si parla così di degenerazione di livelli energetici. Provando a interpretare geometricamente, prima la buca era rappresentabile come un segmento, ora si può pensare come ad una sfera di potenziale infinita, e con raggio  $\mathbf{r}$ ; la funzione d'onda, di fatto, sarà confinata dalla sfera di potenziale. Le orbite permesse in questa sfera sarebbero:

$$2\pi \mathbf{r} = \mathbf{n}\lambda \Longrightarrow \mathbf{r} = \mathbf{n}\frac{\lambda}{2\pi}$$

### 3.3 Particella soggetta ad un gradino di potenziale

Supponiamo di avere una particella che, avanzando sull'asse x, incontri un gradino di potenziale, nel punto 0, di dimensione  $V_0$ : avremo una funzione del potenziale al variare di x, V(x), del tipo

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ V_0 & x > 0 \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} \hat{H} = \frac{p^2}{2m} & x < 0 \\ \hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V_0 & x > 0 \end{cases}$$

A questo punto, dovremo considerare due equazioni di Schroedinger, a seconda dell'intervallo che tratteremo: esse avranno una forma del tipo:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi = 0, x < 0$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)\Psi = 0, x > 0$$

Le soluzioni per le due regioni saranno dunque:

$$\Psi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}; \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}, x < 0$$

$$\Psi_2(x) = Ce^{i\alpha x} + De^{-i\alpha x}; \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)}, x > 0$$

A questo punto, quando la particella si trova davanti al gradino, può avere un'energia maggiore o minore rispetto a quella del potenziale  $V_0$ :

- Se  $V_0 < E$ , la particelle può saltare il gradino, e quindi proseguire tranquillamente il suo tragitto, avendo una riduzione di energia, e quindi con energia  $E_2 = E - V_0$ ;
- Se  $V_0 > E$ , classicamente diremmo che la particella dovrebbe fermarsi e non proseguire. In realtà, quantisticamente, per  $V_0$  finito, può succedere qualcosa di molto interessante: definiamo un valore  $\gamma$  come:

$$\gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$$

Da ciò, possiamo reinterpretare la seconda funzione d'onda con la scrittura

$$\Psi_2(x) = Ce^{\gamma x} + De^{-\gamma x}$$

Ricaviamo le costanti A, B, C, D, mediante l'applicazione di condizioni al contorno; utilizzeremo le seguenti, dai dati a nostra disposizione:

- 1. Le funzioni d'onda devono essere continue e derivabili in tutto il dominio: questo anche per il punto x=0, dove abbiamo il gradino di potenziale.
- 2. Le funzioni d'onda vanno normalizzate mediante prodotto scalare

Le soluzioni non normalizzate avranno una forma del tipo:

$$\Psi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, x < 0$$

$$\Psi_2(x) = Ce^{\gamma x}, x > 0, \gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$$

La funzione d'onda, presenta dunque una possibilità (remota, poichè va come un  $e^{-\gamma x}$ ), che una particella entri in una zona di spazio in cui il potenziale è maggiore della sua energia totale, ossia del suo Hamiltoniano. Questo effetto quantistico è detto effetto tunnel. La condizione per cui questo possa avvenire, come già accennato, è che  $V_0$  deve essere un valore finito; in caso contrario, la condizione al contorno di continuità non si può imporre, e dobbiamo considerare il fatto che la funzione d'onda in 0 deve essere nulla.

#### 3.4 Buca di potenziale a pareti finite

Immaginiamo di avere la nostra particella quantistica all'interno di una buca di potenziale, ma a pareti finite; per effetto tunnel, la particella potrà uscire, anche se il suo Hamiltoniano è inferiore all'energia potenziale delle pareti.

#### 3.5 Buca di potenziale rettangolare

Consideriamo una barriera di potenziale rettangolare, di spessore l, di potenziale  $V_0$ . Il potenziale, nel solito caso monodimensionale, avrà un'espressione del tipo:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \text{ o } x > l \\ V_0 & 0 < z < l \end{cases}$$

L'equazione di Schroedinger avrà una forma simile a quella già vista precedentemente nel caso del gradino:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\Psi = 0, x < 0 \text{ o } x > l$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\Psi = 0, 0 < x < l$$

Il caso più interessante sarà 0 < x < l: avremo come prima un coefficiente  $\gamma$  della forma

$$\gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$$

$$\Psi_2(x) = Ge^{\gamma x} + Fe^{-\gamma x}$$

Per effetto tunnel, la particella, pur con  $E < V_0$ , potrà dunque superare la barriera, con la solita probabilità, pari a  $e^{-\gamma x}$ 

#### 3.6 Oscillatore armonico quantistico

Un modello classico fondamentale per la fisica è stato l'oscillatore armonico. Avendo a che fare con fenomeni ondulatori, o periodici, o molti altri, ricondurci a questo tipo di modello è sempre stata un'arma vincente. Immaginiamo di avere per esempio una particella con un potenziale di tipo elastico:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

L'Hamiltoniano della funzione avrà uina forma del tipo:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

L'operatore quantistico associato all'Hamiltoniano in questo caso avrà una forma del tipo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

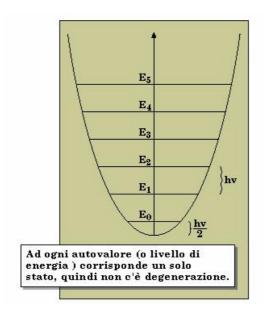
L'equazione di Schroedinger con questi parametri, avrà una soluzione del tipo:

$$\Psi(\xi) = H(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2}; \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}x}$$

La variabile  $\xi$  identifica un preciso livello energetico, discreto.

Il discorso fondamentale è il seguente: se prima, classicamente, l'oscillatore armonico era rappresentabile mediante una parabola, ora è identificabile così:

La parabola continua rappresenta il grafico dell'energia in un oscillatore armonico classico; Le righe rappresentano l'oscillatore armonico quantistico: l'energia, nell'oscillatore armonico, risulta essere quantizzata, e comunque limitata dal caso classico: a livello macroscopico, infatti, riusciamo comunque



a vedere gli effetti di questo modello quantistico. L'energia, a seconda del livello n (prima identificato con  $\xi$ ) in cui ci troviamo, varia in questo modo:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, n = 0, 1, 2...$$

Ogni stato quantistico di un oscillatore è determinato dall'autofunzione  $\Psi_n(x)$ , e dal numero quantico n; questo provoca il carattere discreto dell'oscillatore. l'oscillatore cambia di stato assorbendo o emettendo quanti di energia pari a  $\hbar\omega$ , ossia fotoni.

#### 3.7 Rotore Rigido Quantistico

Consideriamo, ora, un sistema in rotazione studiato sotto il punto di vista della meccanica quantistica. La sua energia, classicamente, aveva una forma del tipo:

$$E = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I_z}$$

Dove  $I_z$  è il momento di inerzia; l'operatore Hamiltoniano del sistema avrà una forma del tipo:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \frac{\hat{L}^2}{I_z}$$

L'equazione agli autovalori avrà dunque la solita forma  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ :

$$\frac{1}{2}\frac{\hat{L}^2}{I_z}\Psi = E\Psi$$

Dalla soluzione traspare che l'equazione dell'energia avrà una natura discreta, e avrà una forma del tipo:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I_z}l(l+1), l = 0, 1, 2.....$$

Dalla quantizzazione del rotore rigido, possiamo intuire che, in quantistica, anche il momento angolare risulti essere quantizzato. Ricordiamo che

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), l = 0, 1, 2...$$

In realtà, dunque, anche l'orientamento del momento angolare nello spazio risulterà avere solo valori discreti:

$$M_z = \hbar m_l; \ m_l = -l, -l+1, ..., 0, 1..., l$$

Classicamente, un sistema in grado di ruotare attorno ad un asse, come nel nostro caso analizzato z, può farlo con una velocità angolare qualsiasi, pari a:

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega$$

Esso dunque avrà un'energia pari a:

$$E(\omega)\frac{L^2}{2I_z}$$

Risolvendo però l'equazione di Schroedinger stazionaria, abbiamo visto che nel caso quantistico sono possibili soltanto alcuni livelli di energia (interpretati al solito come autovalori dell'autofunzione d'onda). Dalla quantizzazione dell'energia del rotore rigido, possiamo intuire che anche il momento angolare risulta essere quantizzato; utilizzando il formalismo della meccanica quantistica, scopriamo che non solo il modulo quadro dell'intensità  $|L|^2$  di momento angolare è quantizzata, ma lo è anche l'orientazione del momento angolare nello spazio: fissato l, numero rappresentante l'intensità del momento angolare, l'orientazione avrà i seguenti valori:

$$M_z = \hbar m_l; \ m_l = -l...l$$

Il momento angolare varierà dunque nei numeri interi da -l a l. Una volta dunque definito l'autovalore dell'energia di rotazione, derivante dal momento

angolare, esistono più possibilità, discrete, che garantiscono la stessa energia, variando però la rotazione: definito dunque l, autovalore dell'energia, lo stato quantico è uno dei 2l+1 stati possibili. Questo è un esempio di degenerazione degli stati quantici: da 1 stato energetico, derivante dall'autovalore dell'energia del momento angolare l, sono possibili 2l+1 degenerazioni di questo.

## Capitolo 4

## Atomo di Idrogeno

Mediante i modelli finora descritti, man mano sempre più completi, possiamo costruire il modello quantistico di un elemento effettivamente esistente nella realtà: vogliamo modellizzare mediante l'equazione di Schroedinger un atomo di idrogeno, descrivendo un elettrone all'interno di esso.

Il potenziale  $V(\mathbf{r})$  dell'Hamiltoniano non sarà altri che il potenziale Coloumbiano, ossia quello derivante dalla legge di Coloumb: dato il numero di protoni (o elettroni) Z, esso sarà:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{-Ze}{r}$$

L'Hamiltoniano del sistema nucleo-elettrone avrà questa forma:

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \Longrightarrow \mu = \frac{mM}{m+M} \sim m$$

Risolviamo il problema agli autovalori relativo all'operatore appena definito:

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{-Ze}{r}]\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

Riscrivendo l'equazione in coordinate polari, e risolvendola mediante tecniche matematiche, possiamo trarne un risultato molto interessante: la funzione d'onda è scomponibile come prodotto di funzioni indipendenti, una variabile con gli angoli, l'altra variabile col solo raggio:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi(\rho)Y(\theta;\phi)$$

Le funzioni d'onda, dunque, dipenderanno da tre numeri quantici interi, che chiameremo, per attenerci alla convenzione precedentemente usata,  $n,\,l,\,m.$ 

$$\Psi(\rho, \theta, \psi) = \Psi_{n,l,m} = \Phi_{n,l}(\rho) \cdot Y_l^m(\theta, \psi)$$

Pur mancandoci i mezzi matematici, diciamo due parole sulle due funzioni che fattorizzano la funzione d'onda  $\Psi$ :

- $Y_l^m$  sono funzioni sferiche: si tratta di soluzioni dell'equazione di Laplace, espresse in coordinate sferiche.
- $\Phi_{n,l}$  sono funzione legate al polinomi di Laguerre, particolari polinomi ortogonali

Le funzioni d'onda dell'elettrone, e dunque il suo stato, sono caratterizzate dai tre numeri quantici, n, l, m:

• n: è detto numero quantico principale, e rappresenta l'energia dello stato in cui ci si trova: rappresenta, per così dire, il livello energetico; esso è legato all'energia dello stato dalla relazione:

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, n = 1, 2...$$

- l: è detto numero quantico azimutale, e rappresenta il quadrato del momento angolare; esso è dunque legato al modulo quadro del momento angolare  ${\bf L}.\ l$  varia da 0 a n-1
- m: è detto numero quantico magnetico, ed è legato a  $L_z$ , ossia alla componente del momento angolare proiettata sull'asse cartesiano z del momento angolare. m varia da -l a l.

I tre numeri quantici sono associati agli autovalori di operatori tra loro commutanti:

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = E_n \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r})$$

$$\hat{L}^2 \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = l(l+1)\hbar^2 \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r})$$

$$\hat{L}_z \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = m\hbar \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r})$$

Per un certo valore di energia,  $E_n$ , associato al nostro numero quantico principale n, corrispondono più stati (discreti) con quadrato del momento angolare, e sua terza componente cartesiana, diversi. Questa è la spiegazione

formale della degenerazione degli stati quantici, ossia, del poter avere diversi elettroni allo stesso livello energetico.

Specifichiamo che l'equazione di Schroedinger stazionaria può essere risolta con esattezza solo nel caso dell'atomo di idrogeno; possiamo finalmente dopo aver definito il nostro formalismo parlare di orbitali, ossia delle autofunzioni dei numeri quantici n,l,m, rappresentanti le zone in cui vi è una certa densità di probabilità di trovare l'elettrone.

### 4.1 Esperimento di Stern e Gerlach e Principio di Pauli

I due fisici Otto Stern e Walther Gerlach si posero la seguente domanda: un elettrone è dotato di momento angolare intrinseco? In un qualche senso, è in grado di ruotare intorno a sè stesso ? Oltre ad una sorta di moto di rivoluzione (anche se abbiamo già detto che non si parla di un moto vero e proprio, ma solo di una densità di possibilità di trovarsi in una determinata posizione), già spiegato mediante il modello a orbitali, fecero il seguente esperimento: emisero un fascio di elettroni, inviandolo attraverso le espansioni polari di un magnete, generante un campo magnetico  ${\bf B}$  non uniforme lungo l'asse z; se le particelle cariche avessero avuto un momento magnetico intrinseco, avrebbero anche avuto un momento angolare intrinseco, e, secondo una spiegazione classica, avrebbero potuto ruotare intorno ad un loro qualsiasi asse. L'esperimento evidenziò però una cosa molto particolare: il momento magnetico intrinseco effettivamente esisteva, ed aveva una caratteristica abbastanza inaspettata: questo momento, da noi identificato come  $\mu$ , era tale per cui:

$$\mathbf{F} = F_z = \mu_z \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z}$$

Invece che disporsi in modo casuale, le particelle arrivavano in solo due punti, sull'asse z, simmetrici rispetto all'asse del fascio. Ciò poteva voler dire solo una cosa: i momenti magnetici potevano avere solo due valori distinti:  $+\mu_z$ , e  $-\mu_z$ . Anche il momento magnetico delle particelle dunque risultava essere quantizzato. Il momento angolare intrinseco, venne associato al vettore  $\mathbf{S}$ , e dunque all'operatore quantistico  $\hat{s}$ ;

$$\hat{S}^2 \Longrightarrow Autovalori\ s(s+1)\hbar^2$$

$$\hat{S}_z \Longrightarrow Autovalori\ m_s\hbar, m_s = -s, -s + 1...0, 1...s - 1, s.$$

Questo nuovo numero quantico, associato al fenomeno appena studiato, venne chiamato numero quantico di spin,  $m_s$ .

Si decise, a questo punto, di suddividere le particelle in due grandi gruppi:

- Fermioni: particelle a spin semi-intero;
- Bosoni: particelle a spin intero.

Si può dimostrare una relazione interessante tra momento angolare orbitale, e intrinseco:

$$\frac{\mathbf{L}}{\mathbf{S}} \Longleftrightarrow \frac{\mu_L}{\mu_S}$$

Per un elettrone, i momenti orbitali sono della forma:

$$\mu_{\mathbf{L}} = -\frac{e}{2m}\mathbf{L} = -\mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar}; \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

I momenti intrinseci hanno forma:

$$\mu_{\mathbf{S}} = -2\frac{e}{2m}\mathbf{L} = -2\mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar}$$

Come già accennato, dunque, oltre ai numeri quantici n, l, m, ne esiste un quarto: il numero quantico di spin  $m_s$ . Esso in un certo senso quantifica il momento angolare dell'elettrone intrinseco, che si muove, a causa di questo, come una sorta di trottola su se stesso.

Lo scienziato tedesco Wolfgang Ernst Pauli intuì ciò; le particelle a spin intero (bosoni), e quelle a spin semi-intero (fermioni) hanno una profonda differenza: i fermioni devono occupare stati diversi, ossia che differiscono per almeno uno dei quattro numeri quantici; i bosoni non hanno questo tipo di limitazione, e quindi più bosoni potranno occupare senza problemi lo stesso stato quantico.

## Capitolo 5

# Approssimazione di Born e Oppenheimer

Complichiamo ulteriormente il nostro problema, e il nostro modello, studiando questa volta un sistema formato da N atomi, con un totale di n elettroni. Anticipiamo un cenno sulla nostra convenzione: le lettere indicate con le lettere maiuscole indicheranno grandezze legate al nucleo degli atomi, quelle indicate con lettere minuscole, grandezze relative agli elettroni.  $\mathbf{R_i}$  sarà la posizione dell'*i*-esimo atomo;  $M_i$  la sua massa,  $Z_i$  la sua carica.  $\mathbf{r_i}$  indicherà la posizione dell'*i*-esimo elettrone, di massa m.

L'Hamiltoniano del sistema avrà una forma del tipo:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\mathbf{R_i}}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R_i} - \mathbf{R_j}|} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \frac{e^2}{|\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}|} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R_i} - \mathbf{R_j}|}$$

Vediamo cosa indicano i cinque termini, in ordine di scrittura:

- 1. Energia cinetica dei nuclei:  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ ;
- 2. Energia elettrostatica dei nuclei, e quindi potenziale coloumbiano,  $V(\mathbf{R})$ ;
- 3. Energia cinetica degli elettroni:  $\hat{T}_{\mathbf{r}}$ ;
- 4. Energia elettrostatica (repulsiva) degli elettroni, e quindi potenziale coloumbiano degli elettroni:  $V(\mathbf{r})$ ;
- 5. Energia elettrostatica attrattiva elettroni-nuclei:  $V(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ ;

Abbiamo dunque un Hamiltoniano in forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R}) + \hat{T}_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

Risolvere l'equazione di Schroedinger con un operatore così complicato è un problema non indifferente; si sceglie dunque, generalmente, di cercare una soluzione in cui l'equazione di Schroedinger permetta di determinare una funzione d'onda con contributi del nucleo e degli elettroni, separabili: si cerca in pratica di trovare un'approssimazione tale per cui una variazione del nucleo non perturbi il sistema degli elettroni: questa è la cosiddetta Approssimazione di Born-Oppenheimer. Essa si può esprimere in questo modo:

$$\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R})$$

Si noti: anche la  $\Psi$  risulta essere funzione di  $\mathbf{R}$ : questo perchè la posizione degli elettroni ha comunque una dipendenza parametrica dalla posizione del nucleo: di fatto, essendo gli elettroni intorno al proprio nucleo, han comunque bisogno di una posizione di partenza.

Cerchiamo ora di risolvere l'equazione con i dati proposti, e di introdurre l'approssimazione di Born-Oppenheimer:

$$\hat{H}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\cdot\Phi(\mathbf{R}) = E\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\cdot\Phi(\mathbf{R})$$

$$=\hat{T}_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R}) + \hat{T}_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}; \mathbf{R})]\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R}) = E\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R})$$

$$= \hat{T}_{\mathbf{R}}[\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R})] + V(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R}) + \Phi(\mathbf{R})T_{\mathbf{r}}[\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})] + V(\mathbf{r})\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R}) + V(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R})$$

$$= T_{\mathbf{R}}[\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R})] + \Phi(\mathbf{R})[\hat{T}_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + V(\mathbf{r})]\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{R})\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R}) =$$

$$= E_{TOT}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R})$$

L'approssimazione di Born-Oppenheimer consiste in sostanza nel considerare i nuclei fissi: ciò che si fa, dunque, è considerare trascurabile l'energia cinetica dei nuclei. Il termine:

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{R})$$

Sarà dunque da ritenersi trascurabile; a causa di questa approssimazione, possiamo considerare l'equazione con l'Hamiltoniano che da due contributi separati: uno per i soli nuclei, uno per i soli elettroni:

$$[T_{\mathbf{R}}\Phi(\mathbf{R})] + (V(\mathbf{R}) \cdot \Phi(\mathbf{R})) = (E_{TOT} - E_{\mathbf{R}}\Phi(\mathbf{R}))$$

$$[T_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R}; \mathbf{r}) + V(\mathbf{r})]\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

- La prima equazione studia la configurazione dei nuclei per uno stato elettronico ben definito:
- La seconda equazione studia la configurazione elettronica, con elettroni i cui nuclei sono fissi in posizione **R**.

Perchè l'approssimazione di Born-Oppenheimer abbia senso, e si possa studiare solo questi due contributi, serve che le due configurazioni, nucleare ed elettronica, interagiscano tra loro molto debolmente. Più avanti, parlando ad esempio di conducibilità, vedremo che per interazione tra le due configurazioni si intende una perturbazione causata da vibrazioni del nucleo, che provocano dunque perturbazioni agli elettroni. L'approssimazione di Born-Oppenheimer trascura questo tipo di interazioni, al fine di poter semplificare il problema in studio. Si noti che l'approssimazione di Born-Oppenheimer, è anche detta approssimazione adiabatica: perchè essa si possa applicare, infatti, servono due condizioni sostanziali:

- 1. La temperatura del sistema deve essere costante;
- 2. Gli effetti dei moti di agitazione termica devono essere molto ridotti.

Vediamo ora come applicare questa approssimazione in un contesto interessante:

# 5.1 Modello semiclassico per lo studio di una molecola

L'approssimazione di Born-Oppenheimer è molto utile se applicata ad un contesto semiclassico; per contesto semiclassico si intende una situazione in cui, pur utilizzando tecniche e concetti della fisica classica, si introducono effetti quantistici, per poter risolvere in modo adeguato i problemi.

Facciamo un esempio: consideriamo un elettrone come una densità di carica:

$$\rho = \frac{e}{\frac{4}{3}\pi r^3 a}$$

In presenza di un campo elettrico  $\mathbf{C}$ , avviene un fenomeno di separazione della densità elettronica dal nucleo, uno spostamento della nuvola elettronica dal baricentro precedente; questo è spiegato classicamente dalla forza di Coloumb: vediamo

$$\mathbf{F_{el}} = \frac{\frac{4}{3}(\Delta r)^3 \rho_{-} e}{4\pi\varepsilon_0 \Delta r^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\Delta r}{r^3 a} = k_0 \cdot r$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k_0}{m_e}} = 2.2 \cdot 10^{16} Hz; \nu = 3, 3 \cdot 10^{13} Hz$$

Cambiamo ora tipo di interpretazione, considerando questo sistema come un sistema elastico armonico, introducendo l'oscillatore armonico quantistico, ed alcune fenomenologie interessanti:

$$E_p = \frac{1}{2}k\Delta r^2; \Delta E = \hbar\omega \sim 13,7eV$$

Esistono tre casi molto interessanti da studiare, quando abbiamo a che fare con particelle vincolate: essi sono già stati modellizzati quando parlavamo di Esempi di risoluzione dell'Equazione di Schroedinger:

 $\bullet$  Energia in buca di potenziale: dato n numero quantico principale, e a larghezza della buca di potenziale,

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$$

• Rotore rigido quantistico: dato  $I_z$  momento di inerzia del sistema, ed l numero quantico azimutale,

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I_z}l(l+1)$$

 $\bullet$  Oscillatore armonico quantistico: data  $\omega$  frequenza di risonanza, ed l numero quantico magnetico,

$$E_m = \hbar\omega(m + \frac{1}{2})$$

Date queste basi, vogliamo studiare, mediante questo modello, una molecola di idrogeno  $H_2$ ; data  $\mu$  massa dell'elettrone, l'energia totale della molecola disporrebbe di tutti e tre questi contributi: dato momento di inerzia pari a  $\frac{1}{4}\mu d^2$ 

$$E = E_n + E_l + E_m = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 + \frac{\hbar^2}{2I_z} l(l+1) + \hbar\omega(m+\frac{1}{2})$$

Confrontiamo tale energia con l'energia della teoria classica della cinetica dei gas:

$$E = K_b \cdot T$$

I contributi delle tre energie, secondo questo modello, sarebbero

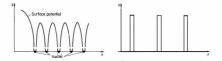
- $E_n = 1, 1 \cdot 10^{-19} eV$
- $E_l = 8.8 \cdot 10^{-3} eV$
- $E_m = 0,25eV$

A temperatura ambiente,  $E_n$ , ossia i livelli traslazionali, ed  $E_l$ , ossia i livelli rotazionali, sono possibili. Parlare di risonanza, invece, è improbabile: perchè vi siano contributi sensibili della risonanza, la temperatura del sistema deve trovarsi circa a 2850 K. Spesso si sente parlare di risonanza tra molecole, come per esempio nei casi dei forni a microonde, ma è un luogo comune assolutamente scorretto: ciò che provoca infatti l'agitazione termica delle molecole non è un contributo vibrazionale, bensì un contributo rotazionale.

## Capitolo 6

### Bande di energia degli elettroni

Vogliamo studiare il comportamento degli elettroni all'interno di un cristallo. Sappiamo già da certezze sperimentali che la materia non è compatta, ma si può invece rappresentare come una sequenza di buche di potenziale. Studiamo un semplice caso unidimensionale: dato un elettrone in un cristallo, formato da atomi disposti in modo periodico, si può semplificare il modello esistente per privilegiarne uno con vere e proprie pareti di potenziale, in presenza dei nuclei. Consideriamo di avere buche di potenziale di larghezza a e distanza b: la serie di buche di potenziale risulta essere periodica.



Potremmo studiare ora come al solito le Hamiltoniane del sistema, e cercare le soluzioni dell'equazione di Schroedinger: ciò che si cerca di fare è cercar di semplificare il problema, e in tal senso il fisico Felix Bloch introdusse delle funzioni, dette Funzioni di Bloch, con proprietà molto interessanti: esse sono onde piane, dotate di periodicità, dove il periodo è uguale al periodo del potenziale del sistema quantistico cui associamo le funzioni. Mediante l'introduzione di queste funzioni, e del Teorema di Bloch, che garantisce che un reticolo cristallino è descrivibile mediante l'individuazione di una cella fondamentale, che si ripete periodicamente, è possibile studiare una singola zona, e avere garanzie su tutto il reticolo. Come funzioni d'onda, dunque, utilizzeremo:

$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx}$$

Dove u(x) è una funzione periodica, di periodo T = (a + b).

$$\Psi(x) = \Psi(x + (a+b)) \Longrightarrow u(x + (a+b)) = u(x)$$

Dovremo ricondurci al caso di una buca di potenziale con pareti finite: avremo dunque due Hamiltoniani da studiare,  $\hat{H}_1$ , proprio della particella libera, e  $\hat{H}_2$ , rappresentante le pareti di potenziale.

$$\hat{H}_1 = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\hat{H}_2 = \frac{p^2}{2m} + V_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0$$

Le equazioni di Schroedinger, studiate nei due casi, dunque, saranno

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi = 0$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \Psi = 0$$

Dalle equazioni, otteniamo due parametri che abbiamo già rilevato creando i nostri modelli:

$$\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E; \ \gamma^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)$$

Sostituendo dunque la soluzione  $\Psi(x)=u(x)e^{ikx}$  nelle equazioni, otterremo:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2ik\frac{\partial u}{\partial x} - (k^2 - \alpha^2)u = 0$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2ik\frac{\partial u}{\partial x} - (k^2 + \gamma^2)u = 0$$

Da ciò, dunque, risolvendo le equazioni, si ottiene:

$$U_{1,k}(x) = (Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x})e^{-ikx}$$

$$U_{2,k}(x) = (Ce^{\gamma x} + Be^{\gamma x})e^{-ikx}$$

Come condizione al contorno del problema, abbiamo la continuità e derivabilità su ogni punto, e dunque principalmente sui punti 0 e a; si ottiene, da queste, un sistema lineare algebrico di quattro equazioni in quattro incognite. Questo sarà risolubile solo se il determinante dei coefficienti è nullo. Non riportiamo il sistema per comodità, ma diciamo che il risultato finale è:

$$\frac{\gamma^2 - \alpha^2}{2\alpha\gamma} \sinh(\gamma b) \sin(\alpha a) + \cosh(\gamma b) \cos(\alpha a) = \cos[k(a+b)]$$

$$|\cos[k(a+b)]| \le 1$$

Avremo dunque, al variare del vettore d'onda  $\mathbf{k}$  (in questo caso monodimensionale però si parla di scalare), un'energia quantizzata:

$$E = E(k)$$

Facciamo un'approssimazione: consideriamo  $\gamma \cdot b \sim \sqrt{b};$ avverrano i seguenti fatti:

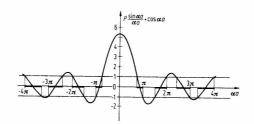
$$b \to 0$$
,  $\cosh(\gamma b) \to 1$ ,  $\sin(\gamma b) \to \gamma b$ 

$$a \gg b \Longrightarrow \alpha^2 \ll \gamma^2 \Longrightarrow P = \frac{ma}{\hbar^2} V_0 b$$

Abbiamo un effetto molto interessante, che finora non avevamo ancora riscontrato: nonostante avessimo introdotto un vincolo, non avevamo ottenuto livelli discreti, bensì bande di energia, che al loro interno sono continue:

$$-1 \le P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) \le 1$$

La funzione avrà una forma che ci ricorda l'oscillatore armonico smorzato:



L'ampiezza delle bande dipende dal parametro P: per P grande, le zone di salita e discesa della curva diventeranno strette, e dunque le bande tenderanno a diventare sempre più vicine a livelli discreti; al contrario, per P piccolo, la particella tenderà ad essere libera. Si dimostra che esistono dunque livelli permessi, sotto forma di bande, e livelli proibiti, sotto forma di gap energetici. Cerchiamo ora di capire meglio cosa abbiam detto finora: data la nostra funzione

$$P\frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka); \ ka = 2n\pi \Longrightarrow k = \frac{2\pi}{a}n;$$

$$\alpha = \alpha(E) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$$

Poichè n è intero, k è multiplo del fattore  $\frac{2\pi}{a}$ , e quindi di fatto la relazione E-k resta periodica:

$$\cos(ka) = \cos(k + \frac{2\pi}{a}n)a$$

Dato un elettrone libero nel reticolo monodimensionale, avremo, come energie,

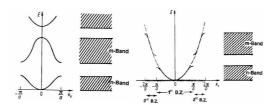
$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi}{a}n\right)^2$$

ossia parabole di uguali ampiezze, ma tutte traslate di  $\frac{2\pi}{a}$ . La cosa interessante è che tutti gli stati elettronici, che differiscono del fattore  $G=\frac{2\pi}{a}n$ , sono equivalenti. Per questo motivo, è sufficiente studiare (come già accennato in precedenza, quando parlavamo dell'introduzione delle Funzioni di Bloch) una singola zona, nella fatispecie la zona

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

Questa zona è detta prima zona di Brillouin; una volta note  $\Psi=\Psi(k;x)$ , ed E=E(k), lo stato dell'elettrone si può considerare perfettamente determinato.

Riproponiamo un grafico:



Lo spazio delle linee tratteggiate, rappresenta i gap di energia, ossia le cosiddette zone proibite; dove vi son presenti le sinusoidi, si ha una banda di energia permessa.

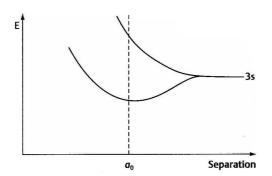
### 6.1 Caso in presenza di altri elettroni

Finora abbiamo studiato l'ipotetica influenza di nuclei, posti in catena su di un reticolo unidimensionale, privi di ulteriori elettroni: consideravamo, di fatto, un singolo elettrone influenzato dalla sola presenza dei nuclei. Supponiamo ora che i nuclei siano dotati di elettroni ad essi legati, e consideriamo le eventuali interazioni tra il nostro elettrone transitante e questi.

#### 6.1.1 Atomo di Sodio

Prendiamo per esempio due atomi di sodio Na: essi hanno 11 elettroni ciascuno, e quindi tutti gli orbitali fino al 2p saranno occupati, e avremo 1 elettrone nel livello 3s.

Se avviciniamo i due atomi, sarà interessante soprattutto lo studio dell'orbitale 3s: ciò che capiterà, è che in un atomo, l'orbitale 3s sarà completamente occupato, mentre nell'altro completamente vuoto. Questo perchè avviene un processo così descrivibile: il 3s si sdoppierà in due livelli, uno detto livello di legame e uno detto livello di antilegame: nel livello di legame, avremo un minimo ben pronunciato, e gli elettroni per questo tenderanno ad andarvi per occuparlo.

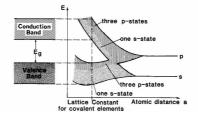


Quando uniremo più atomi di sodio, capiterà qualcosa di ancora più interessante: man mano che uniamo sempre più atomi di Na, l'orbitale 3s si splitterà in più di due livelli, raggiungendo una banda tendenzialmente continua, per un numero di atomi cospicuo. Stiamo parlando solo di un orbitale che si splitta, ossia che sidivide in più livelli: in realtà, tutti i livelli energetici subiscono un processo di questo tipo, ma man mano che il livello si avvicina al nucleo, esso risentirà maggiormente della sua influenza, e così la tendenza di separazione è minore.

#### 6.1.2 Carbonio e Silicio

Cerchiamo di fare un discorso analogo per l'atomo di Carbonio C: esso dispone di 6 elettroni, 2 in 1s, 2 in 2s, e 2 in 2p: nel livello con n=2, abbiamo dunque 4 stati occupati e 4 stati liberi. Quando gli atomi di carbonio si uniscono per formare un reticolo, la banda a più alta energia si divide in due bande, con metà dei livelli ciascuna. Tra le due ci sarà na zona proibita, detta energy gap.

Qualcosa di simile capita nel Silicio Si: abbiamo n=3, quindi 4 stati liberi, e 4 stati occupati. Anche qua si formano due bande, con metà dei livelli ciascuna. La banda a energia superiore è detta banda di conduzione, ed è tendenzialmente vuota. La banda a livello inferiore, piena, è detta banda di valenza. Tra le due c'è sempre un energy gap, ma che sarà inferiore rispetto a quello del carbonio



Da tutte queste osservazioni, possiamo trarre alcune conclusioni: unendo più atomi per formare una molecola, solo gli elettroni più esterni vengono interessati alla formazione di bande. Gli elettroni più esterni sono quelli che occupano livelli energetici con n maggiore, e sono tendenzialmente gli unici che entrano a far parte del meccanismo della formazione dei legami chimici.

### 6.2 Metalli, Semiconduttori, Isolanti

Distinguiamo ora, partendo da ciò che abbiam finora detto, tre grandi famiglie di elementi: Metalli, Semiconduttori, Isolanti.

Si chiamano metalli i materiali in cui i livelli energetici più esterni si combinano per formare un'unica banda solo parzialmente piena, oppure due bande, una piena ed una vuota, ma che si sovrappongono tra loro.

Si chiamano isolanti e semiconduttori i materiali in cui si formano due bande, una interamente piena ed una interamente vuota, separate però da una banda proibita, ossia una banda in cui gli elettroni non hanno livelli energetici in cui possono stare. Se questo gap è piccolo, allora il materiale è detto semiconduttore, se è più grande, allora si parla di isolante. Si parla di semiconduttore quando l'energy gap è dell'ordine di 1eV, quando è molto superiore, come 6eVo più, si parla di isolanti.

## Capitolo 7

### Meccanica Statistica

Abbiamo finora studiato un particolare problema, per una singola particella. Ci imponiamo ora di estendere queste conoscenze, maturate per una singola particella, ossia per un singolo problema, per sistemi composti da molte di queste particelle, introducendo anche un fattore finora non considerato: la variazione di temperatura T, e la sua influenza sul sistema. La branca della fisica che ci permetterà di fare ciò, è la Meccanica Statistica. Essa si basa su un'ipotesi fondamentale: tutti gli stati han eguale probabilità di essere occupati; quest'ipotesi sembra assurda, ma è solamente alla base di altre ipotesi, che limiteranno e perfezioneranno questa disciplina. Ciò che voglio studiare, mediante la Meccanica Statistica, è quante particelle si trovano in un singolo livello energetico, ossia, quante appartengono allo stesso autostato dell'energia.

#### 7.1 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Ciò che vorremmo determinare, è, in un sistema macroscopico, il numero di particelle  $N_i$  dotate di una certa energia  $E_i$ , e assumere che, senza ipotesi aggiuntive, tutti gli stati hanno la stessa probabilità di essere occupati. Possiamo dunque definire tutti i possibili modi con cui distribuire N particelle in  $g_i$  stati:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i}$$

Questa disposizione deve però avere un massimo, cioè un punto con maggiore probabilità di equilibrio; studiamo dunque con la formula di Stirling, dal momento che tratteremo sistemi con un numero molto elevato di particelle:  $\ln(\Omega(N_i))$  sarà massimo quando il suo differenziale sarà nullo:

$$\ln(x!) = x \ln(x) - x + 1$$

Da ciò, ricaviamo che

$$N_i = Ag_i e^{-BE_i}, B = \frac{1}{K_B T}; A = \frac{N}{Z}$$

Questa è comunemente detta Distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Essa raffigura un ottimo modello per la distribuzione di particelle considerabili libere, come gas in un ambiente macroscopico, all'equilibrio termodinamico con la temperatura T, e dotate di energia  $E_i$ . Essa pi in generale servir per rappresentare, sempre classicamente, un insieme di oscillatori armonici, alle condizioni sopra citate (equilibrio termico e con energia di oscillazione definita). La Distribuzione di Maxwell-Boltzmann è esportabile in Meccanica Quantistica, facendo alcuni accorgimenti: esistono due distribuzioni quantistiche statistiche, la Distribuzione di Bose-Einstein e la Distribuzione di Fermi-Dirac, utili per trattare rispettivamente la distribuzione di bosoni e di fermioni. Trattiamole in breve:

#### 7.2 Distribuzione di Bose-Einstein

Come già accennato, la Maxwell-Boltzmann è esportabile, tenendo conto di alcuni fattori quantistici aggiuntivi: immaginiamo di voler studiare un fenomeno interpretabile mediante molti oscillatori armonici, a livello quantistico. Ognuno di questi oscillatori avrà un'energia dipendente dal numero quantico principale n:

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$

Questi oscillatori tra loro non interagiscono, ma si trovano in equilibrio ad una determinata temperatura. Calcolando la media dell'energia, applicando la distribuzione di Maxwell-Boltzmann all'energia dell'oscillatore armonico quantistico, troverò che:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n} E_{n} e^{-\frac{E_{n}}{kT}}}{\sum_{n} e^{-\frac{E_{n}}{kT}}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Possiamo dunque riscrivere l'energia media del singolo oscillatore armonico come

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \hbar \omega \langle n_{quant.} \rangle$$

 $< n_{quant.} >$  rappresenta il numero medio di quanti di energia presenti per un singolo oscillatore armonico, ossia la popolazione dei diversi livelli al variare di  $\omega$ . Si può dimostrare che questa legge, ottenuta mediante l'applicazione del modello dell'oscillatore armonico quantistico alla funzione di partizione (da noi non citata, applicando esclusivamente Maxwell-Boltzmann), è valida per tutti i bosoni:

$$\langle n_{quant.} \rangle = \frac{g_i}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$$

Questa è detta Distribuzione di Bose-Einstein; è leggermente diversa da quella precedente, per  $g_i$ : essa tiene conto della degenerazione del livello energetico. Mediante questa distribuzione, che abbiamo già visto accennata in precedenza, è possibile risolvere problemi quali quello del corpo nero: poichè il fotone è un bosone, possiamo studiare, al variare di T, la presenza di bosoni con una certa temperatura, trovando una perfetta corrispondenza tra l'incremento di temperatura e la presenza di radiazione elettromagnetica, in accordo con i dati sperimentali che invece non risultano essere validi con un modello classico del fenomeno.

#### 7.3 Distribuzione di Fermi-Dirac

La Distribuzione di Bose-Einstein tuttavia non risolve tutti i nostri problemi: gli elettroni per esempio, non sono trattabili mediante questa distribuzione, in quanto essi sono fermioni, ossia particelle a spin semi-intero. La distribuzione dei fermioni avrà un vincolo ulteriore rispetto alla Bose-Einstein: dovrà tenere conto dei Principio di Pauli: uno stato quantico, identificato dai quattro numeri,  $n, l, m, m_s$ , non può essere occupato da più di una particella fermionica. Vogliamo dunque derivare da questa condizione la distribuzione di probabilità dei fermioni, basandoci sullo stato di energia  $E_i$  e sulla temperatura T; introduciamo, dalla termodinamica, il concetto di energia libera F: data l'energia interna U, e l'entropia S,

$$F = U - TS$$

$$\Delta F = \sum_{i} \frac{\partial F}{\partial N_i} \delta N_i = 0 \Longrightarrow \sum_{i} \delta N_i = 0$$

Definiamo la grandezza potenziale chimico  $\mu_i$ :

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i}$$

La distribuzione dei fermioni ad un'energia  $E_i$ , col sistema in equilibrio a temperatura T, e con un potenziale chimico  $\mu_i$ , sarà:

$$N_i = f(E;T) = g_i \frac{1}{e^{\frac{(E_i - \mu_i)}{KT}} + 1}$$

Questa è la cosiddetta Distribuzione di Fermi-Dirac; nei casi che noi studieremo, il potenziale chimico  $\mu_i$  coinciderà con il Livello di Fermi  $E_F$ , ossia l'energia che separa, in un sistema di elettroni, il più alto livello energetico occupato da quello più basso non occupato. In altre parole, è quel valore tale per cui, ad una certa temperatura T, la funzione di Fermi-Dirac fornisce un livello energetico di occupazione medio pari a  $\frac{1}{2}$ .

La distribuzione di Fermi-Dirac rappresenta la probabilità che uno stato ad energia E venga occupato da particelle quantistiche non interagenti, che rispettano il principio di Pauli. Possiamo pensare agli elettroni dunque come una sorta di gas, che però rispetta la distribuzione di Fermi-Dirac. Studiamo alcune applicazioni di tale distribuzione, per meglio comprenderne l'utilità.

## Capitolo 8

# Conducibilità nei Metalli -Modello di Bethe-Sommerfeld

Tentiamo di studiare il gas di elettroni interno ad una buca di potenziale infinito cubica, di lato L e volume  $L^3$ ; consideriamo per ora una temperatura T rigorosamente nulla, fino a quando non estenderemo; il potenziale infinito è un'approssimazione del potenziale di estrazione degli elettroni, che comunque sarà molto elevato; queste sono le ipotesi alla base del modello di Bethe-Sommerfeld, per spiegare il comportamento degli elettroni in un metallo: essi saranno quasi liberi di muoversi, con alcune osservazioni ulteriori

La funzione d'onda avrà forma del tipo:

$$\Psi(x) = (\frac{1}{L})^{\frac{3}{2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Abbiamo alcune condizioni al contorno per il problema: nella fatispecie, la periodicità della funzione d'onda. Nel caso tridimensionale,

$$\Psi(x; y; z) = \Psi(x + L; y + L; z + L)$$

Studiamo il caso monodimensionale per capire meglio:

$$\Psi(x) = \Psi(x+L) \Longrightarrow e^{ik_x x} = e^{ik_x (x+L)} \Longrightarrow e^{ik_x x} = e^{ik_x x} \cdot e^{ik_x L}$$

Perchè si possa imporre la condizione di periodicità, il fattore  $e^{ik_xL}$  non deve essere influente, e dunque essere uguale a 1.

$$e^{ikL} = 1 \Longrightarrow e^{ik_x L} = e^{in(2\pi)} \Longrightarrow 2\pi n = kL$$

Da ciò, si conclude che:

$$k_x = n \frac{2\pi}{L}$$

Ogni stato, ogni vettore d'onda, ha una posizione ben definita, discreta, distante ognuna dall'altra per una distanza  $\frac{2\pi}{L}$ . Avrò dunque tutti punti equispaziati. Se consideriamo uno spazio tridimensionale, avrò lo stesso discorso: per ogni vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , potrò avere un'energia associata pari a:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m}$$

Si parla, in tre dimensioni, di una sorta di Sfera di Fermi: si tratta della sfera nello spazio dei vettori d'onda  $\mathbf{k}$  tali per cui  $E(\mathbf{k}) = E_F$ . Alla temperatura T = 0, la statistica di Fermi-Dirac prevede che tutti gli elettroni stiano all'interno della sfera di Fermi, e cioè che abbiano un vettore d'onda la cui energia associata sia minore o al più uguale di quella di Fermi.

Ci poniamo una domanda: quanti stati elettronici possono essere occupati, all'interno di un materiale? Per rispondere a ciò, avremo bisogno di due ingredienti: una funzione di densità energetica degli elettroni, e una funzione di distribuzione. La funzione di distribuzione sarà semplicemente la distribuzione di Fermi-Dirac, che indicherà la probabilità di un certo stato di essere occupato o meno; non abbiamo tuttavia informazioni sulla presenza di stati all'interno di un materiale. Supponiamo di dover riempire un anfiteatro di persone; serviranno due elementi: il numero e la disposizione dei posti, e la distribuzione delle persone che andranno a occuparlo. In un certo senso, si può dire che il numero e la disposizione dei posti ci saran dati dalla funzione di densità degli stati, che identificheremo con q(E), e la distribuzione delle persone sarà data dalla statistica di Fermi-Dirac, f(E;T). Supponiamo di conoscere il numero di atomi per unità di volume; dati N atomi, ognuno con s elettroni, avremo in totale  $\frac{1}{2}(sNL^3)$  stati rappresentabili, con valori discreti, il cui massimo è corrispondente all'energia di fermi,  $E_F$ . Dato  $\mathbf{k}_F$  il vettore d'onda tale per cui  $E(\mathbf{k}) = E_F$ , consideriamo un volume infinitesimo cubico  $V_k$ , così definito:

$$V_k = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left[\frac{2\pi}{L}\right]^3$$

Consideriamo nella sfera di Fermi, la densità di stati come il rapporto tra il totale numero di stati e il volume infinitesimo  $V_k$ ; ricordando che  $\mathbf{k} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$ :

$$\frac{N_{stati}}{V_k} = \frac{\frac{4}{3}\pi |\mathbf{k}_F|^3}{\left[\frac{2\pi}{L}\right]^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi \left[\frac{2m}{\hbar^2}E_F\right]^{\frac{3}{2}}}{\left[\frac{2\pi}{L}\right]^3} = N(E)$$

Da ciò,

$$N(E) = \frac{L^3}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

Definiamo dunque densità degli stati g(E) il numero, pari a dN(E) di stati disponibili agli elettroni tra le energie E ed E + dE:

$$dN(E) = g(E)dE = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

Tenendo conto del numero di spin, però, ogni stato può essere occupato da due elettroni, dunque di fatto la funzione g(E) appena espressa va ancora moltiplicata per 2:

$$g(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

Il numero di stati effettivamente occupati sarà dato dunque, come già detto, dal prodotto della densità degli stati ora ricavata ad energia E, e della statistica di Fermi-Dirac, che sarà la funzione di distribuzione degli elettroni ad una certa energia e temperatura.

$$N(E;T) = g(E) \cdot f(E;T)$$

Si noti che finora abbiamo considerato una temperatura pari allo zero assoluto; ricordando che la statistica di Fermi-Dirac ha una forma del tipo:

$$f(E;T) = g_i \frac{1}{e^{\frac{(E_i - E_F)}{KT}} + 1}$$

Abbiamo questo fatto: T=0, dunque il denominatore della funzione all'esponenziale sarà infinitesimo. Se  $E_i > E_F$ , avremo, calcolando il limite con semplici tecniche analitiche, f(E;T)=0, e dunque N=0; al contrario, se  $E_i < E_F$ , calcolando il limite, la statistica di Fermi-Dirac tenderà a 1. Ciò significa, semplicemente, che per temperature tendenti allo zero assoluto, la statistica di Fermi-Dirac ci dice che tutti gli elettroni stanno all'interno della Sfera di Fermi, ossia la sfera nello spazio dei vettori d'onda  $\mathbf{k}$  di raggio  $\mathbf{k}_F$ .

L'ultima applicazione della Statistica di Fermi-Dirac applicata agli elettroni con una temperatura tendente allo zero assoluto, ci può far intuire una cosa: se tutti gli elettroni allo zero assoluto sono confinati nella Sfera di Fermi, la conducibilità non sarà possibile, in assenza di perturbazioni esterne.

Nel modello classico di conducibilità di Drude, si è ricavato che, dato  $N_f$  numero di elettroni liberi, e quindi per il nostro modello precedente,

 $N_f = sN,$ dato Nnumero di atomi, campo elettrico  ${\bf C},$ e densità di corrente  ${\bf J}.$ 

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{C} = N_f e \mathbf{v_d}; \ v_d = \frac{e \mathbf{C} \tau}{m}; \ \sigma = \frac{N_f e^2 \tau}{m}$$

Dove il parametro  $\tau$  è il tempo che intercorre tra due urti, tra l'elettrone ed il reticolo cristallino costituito dagli atomi del metallo. Questo  $\tau$  ha dipendenze dalla temperatura, poichè, con l'aumentare dell'agitazione termica, gli urti divengono più probabili, la frequenza degli urti aumenta, e il periodo tra un urto ed un altro cala. Il modello classico prevederebbe variazione di  $\sigma$  con T ben quantificata; tuttavia, sperimentalmente, si è verificato che:

- $\sigma(T) \propto \frac{1}{T}$ , per temperature T alte;
- $\bullet$   $\sigma(T) \propto \frac{1}{T^5 + \alpha N_{imp}},$  dove  $N_{imp}$  è la concentrazione di impurezze del materiale

Nel modello di Drude, possiamo invece pensare al tempo  $\tau$  approssimato come:

$$\tau = \frac{l}{\nu_{th}}; \ \nu_{th} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$$

Introduciamo il modello quantistico di Bethe-Sommerfeld, e usando le ipotesi di De Broglie, riusciamo a determinare un parametro che potremmo chiamare velocità di Fermi  $\mathbf{v}_F$ :

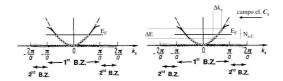
$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = m\mathbf{v}$$

Riusciamo dunque a determinare, per la temperatura T=0, una certa energia, e dunque una certa velocità degli elettroni, che consideriamo liberi (per ora), che possiamo quantificare:

$$\mathbf{v}_F = \frac{\hbar \pi^{\frac{2}{3}} (3N_f)^{\frac{1}{3}}}{m}$$

Dunque, vediamo cosa capita se perturbiamo questo sistema, mediante un campo elettrico esterno; supponiamo di avere un sistema semplificato, monodimensionale, e di avere un campo elettrico  $C_x$  parallelo all'asse x. Se immaginiamo gli elettroni come su di una parabola, allora questo campo elettrico attirerà verso di sè gli elettroni:

Notiamo che nella prima figura, ogni elettrone ha il suo corrispondente, allo stesso livello di energia, ma con vettore d'onda  ${\bf k}$  opposto rispetto all'origine degli assi. In questo caso, non vi è conduzione. Nella figura a destra,



invece, il campo elettrico rompe la simmetria, attirando verso di sè alcuni elettroni, dando energia, e facendoli fuoriuscire dal livello di Fermi. Ciò che si forma, è una asimmetria tra gli elettroni posizionati in una certa posizione k: questa volta, non tutti gli elettroni troveranno, al vettore d'onda opposto rispetto all'origine degli assi, un elettrone corrispettivo: saranno in un certo senso spaiati. Questi elettroni spaiati, saranno proprio quelli che parteciperanno alla conduzione, indipendentemente dal fatto che si trovino sopra o sotto il livello di Fermi. La densità di corrente avrà dunque una forma del tipo:

$$J_x = \sigma C_x = -N_{e,C_x} \mathbf{v}_e e$$

Da ciò, si ricava che, considerando la densità di elettroni in prossimità del livello di Fermi,  $g(E_F)$ ,

$$N_{e,C_x} \simeq g(E_F)\Delta E \simeq g(E_F)[\frac{\partial}{\partial K_x}]\Delta k_x$$

Poichè l'energia E è data da:

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$$

Otterremo che:

$$\frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{\hbar^2 k_x}{m} = \frac{\hbar}{m} p_x = \hbar \mathbf{v}_{F,x}$$

Ricaviamo dunque la velocità associata all'energia, e il vettore d'onda, come:

$$\Delta v_x = \frac{eC_x}{m}\tau \iff \Delta k_x = \frac{eC_x}{\hbar}\tau$$

Nel caso tridimensionale, ciò che si libererà, ossia ciò che condurrà, sarà dunque una porzione di sfera di Fermi: il baricentro della sfera subisce una traslazione; ciò è quantificabile in modo comodo considerando la sfera, al posto che nello spazio dei vettori d'onda  $\mathbf{k}$ , nello spazio delle velocità  $\mathbf{v}$ :

$$\Delta \mathbf{v} = \frac{eC_x}{m}\tau$$

Questo  $\Delta \mathbf{v}$  serve per quantificare gli elettroni che andranno a far parte del meccanismo della conducibilità del metallo. Considerando un intorno della periferia della sfera di Fermi, e considerando la densità di elettroni in prossimità del raggio della sfera di Fermi,  $g(E_F)$ , gli elettroni che parteciperanno alla conduzione saranno, considerando sempre un campo elettrico agente in un'unica direzione,  $C_x$ ,

$$N_e = q(E_F) \cdot \Delta E$$

Ma vediamo ciò:

$$J_x = e\mathbf{v}_{F,x}g(E_F)\Delta E = g(E_F)\frac{\Delta E}{\Delta k_x}\Delta K_x$$

Si ricava dunque a questo punto che:

$$\frac{\Delta E}{\Delta k_x} = \frac{\hbar^2 k_x}{m} = \frac{\hbar}{m} p_x = \hbar v_{F;x}$$

$$\Delta v_x = \frac{eC_x}{m}\tau \Longleftrightarrow \Delta k_x = \frac{eC_x}{\hbar}\tau$$

In totale, arriviamo al risultato seguente:

$$J_x = e^2(\mathbf{v}_{F,x})^2 N(E_F) \mathbf{C} \tau$$

### 8.1 Introduzione di effetti della temperatura

Consideriamo ora variazioni della conducibilità, in seguito a variazioni della temperatura T: finora, abbiamo infatti considerato un sistema ad una temperatura prossima allo zero assoluto, e non abbiamo introdotto quindi nozioni particolari di meccanica statistica; essa sarà necessaria dal momento che si considera un sistema a temperatura variabile, per il motivo che ora esporremo: in seguito a intuizioni, si pensava ad un metallo come ad un reticolo, e così si pensava che l'effetto Joule fosse dovuto all'urto tra gli elettroni ed il reticolo formato dai nuclei degli atomi; con l'introduzione della meccanica quantistica, questa visione ha perso molto significato: da una parte, ha senso dire che maggiore sarà la temperatura T, maggiori saran le interazioni tra nucleo ed elettroni; tuttavia, parlare di urti è assolutamente improprio. La visione di urto non ha senso, in quanto la funzione d'onda prevede una probabilità che elettrone e nucleo si trovino nella stessa posizione spaziale, assolutamente nulla. Il nucleo tuttavia potrà raggiungere uno stato di vibrazione, ad una certa temperatura  $T_i$ , e di conseguenza vibrare. Vibrando,

si emettono vibrazioni sotto forma di onde, trasportate da bosoni detti - fononi, trattabili con la Statistica di Bose-Einstein. Questi interagiranno con gli elettroni, e perturberanno il loro sistema. Ovviamente, maggiore sarà la temperatura  $T_i$ , maggiori saranno le vibrazioni, e maggiori i fononi che avranno probabilità di interagire con gli elettroni.

Per una temperatura T>0, la sfera di Fermi non sarà più interamente occupata, e gli elettroni si distribuiranno secondo la statistica propria dei fermioni, e quindi la statistica di Fermi-Dirac; ricordiamo che essa ha una formulazione del tipo:

$$f(E;T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

Abbiamo dunque bisogno in totale di due dati: la densità degli elettroni in un determinato livello energetico, e la funzione di occupazione, che nel nostro caso è la funzione di Fermi-Dirac;

La funzione di densità degli elettroni, come avevamo già visto precedentemente, avrà una forma del tipo:

$$g(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} (\frac{2m}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

Il numero degli elettroni sarà in toto dato da:

$$N(E) = g(E)f(E;T) = \frac{\frac{L^3}{2\pi^2} (\frac{2m}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{E-E_F}{\hbar^T}} + 1}$$

A questo punto, come dati del problema, ossia come informazioni per poter determinare la conducibilità elettrica, conosciamo:

- Il numero N di atomi;
- Il numero s di elettroni per ogni atomo;
- Il numero w di stati non occupati del sistema, ossia di stati liberi, e potenzialmente occupabili, per una temperatura maggiore di 0.

Il numero degli stati totali del sistema multiatomico, dunque, sarà dato da  $(s+w)\cdot N$ .

Nel caso dei metalli, tuttavia, non esistono zone non occupabili, mentre nel caso di isolanti o semiconduttori, abbiamo dei gap di energia, ossia zone effettivamente non occupabili. Considerando  $E^*$  l'energia massima del sistema, possiamo anche dire che

$$N(s+w) = \int_0^{E^*} g(E)dE = \frac{L^3}{3\pi} \left[\frac{2m^*}{\hbar^2}\right]^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}}$$

Possiamo determinare da ciò il livello di Fermi:

$$E_F = \left[\frac{3\pi^2 sN}{L^3}\right]^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m^*}$$

Si noti che il termine  $m^*$  non è la massa dell'elettrone, bensì la sua massa efficace, ossia un termine che meglio definiremo in seguito; ci basti sapere che con quella, la particella si può considerare come libera, e si può applicare liberamente la seconda legge di Newton.

Vogliamo determinare un modello quantistico della conducibilità elettrica, in un metallo; come possiamo intuire da ciò che abbiam fatto, per T=0, la conducibilità è:

$$\sigma = \frac{1}{3}e^2 \mathbf{v}_F g(E_F) \tau$$

Vogliamo interessarci di questo  $\tau$ : esso è, come già detto parlando del modello di Drude, il tempo che intercorre tra un urto ed un altro. Alla temperatura di zero assoluto, non abbiamo fenomeni di vibrazione che possano provocare il generarsi di fononi. Da cosa può dipendere allora il parametro  $\tau$ , per temperatura pari a zero assoluto?

La risposta è semplice: nel nostro modello, consideriamo un reticolo periodico, perfetto, privo di difetti di alcun tipo; dai difetti e dalle impurità che il reticolo del metallo può presentare, la periodicità viene rovinata, e così si può dire che, data la densità di impurezze del materiale  $N_{imp}$ ,

$$\tau \propto \frac{1}{N_{imn}}$$

Man mano che si trovano impurità, il tempo di interazione calerà, e questo senza effetti della temperatura. Se introduciamo effetti della temperatura, dobbiamo introdurre la statistica di Fermi-Dirac, e dunque il tempo  $\tau$  sarà funzione sia di T che di  $N_{imp}$ .

$$\sigma \propto \tau(T; N_{imp})$$

Come già detto, parlando di vibrazioni, si dovrebbe parlare di fononi che interagiscono con gli elettroni, perturbando il loro sistema. I fononi sono bosoni, e dunque si distribuiscono secondo la statistica di Bose-Einstein. A seconda della frequenza di vibrazione, avremo una distribuzione bosonica pari a:

$$f(\omega;T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Se consideriamo temperature particolarmente elevate,

$$kT \gg \hbar\omega$$

e dunque potremo approssimare la distribuzione di Bose-Einstein nel seguente modo:

$$f(\omega;T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \sim \frac{kT}{\hbar\omega}$$

Per poter quantificare il numero di fononi interagenti, servirebbe anche la densità degli stati occupati dai fononi, per potervi moltiplicare la funzione di occupazione appena trattata; poichè noi vogliamo solo fare una stima, vediamo che il tempo di interazione  $\tau$  in realtà è l'inverso della probabilità di urti p, ed essa dipende dalla densità di fononi  $N(\omega; T)$ , che a sua volta, come visto in prima approssimazione, sarà inversamente proporzionale a T:

$$\tau = \frac{1}{p} = \frac{1}{N(\omega; T)} \propto \frac{1}{T}$$

### 8.2 Definizione operativa di Massa Efficace

Definiamo ora la grandezza prima accennata, nel contesto della conducibilità nel metalli: la massa efficace  $m^*$ ; questa, sarebbe una massa indipendente dalla massa reale della particella, una sorta di massa matematica che la particella veste, se considerata come particella libera; questa soluzione matematica risulta essere molto efficace, dal momento che per motivi di semplicità, rifarsi a modelli classici può sempre essere utile, come lo sarà per noi tra breve.

Cerchiamo di spiegare meglio: datoci un elettrone che si muove in un cristallo, descritto da una funzione d'onda  $\Psi(\mathbf{r})$ , e da un vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , mosso da un campo elettrico  $\mathbf{C}$ . In un certo tempo  $\delta t$ , esso guadagnerà un'energia  $\delta E$  ed un impulso  $\delta \mathbf{p}$  pari a:

$$\delta E = e \mathbf{C} \mathbf{v} \delta t; \ \delta \mathbf{p} = \delta (\hbar \mathbf{k}) = -e \mathbf{C} \delta t$$

Osserviamo dunque che:

$$\delta(\hbar \mathbf{k}) = -e\mathbf{C}\delta t; \ \delta E = \hbar \delta \mathbf{k} \mathbf{v}$$

Consideriamo che l'energia di solito è una funzione del vettore d'onda; dunque,

$$E(\mathbf{k}) \Longrightarrow \delta E(\mathbf{k}) = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \delta \mathbf{k} = \nabla_k (E(\mathbf{k})) \delta \mathbf{k} = \hbar \delta \mathbf{k} \mathbf{v}$$

Da ciò si può ricavare che:

$$\hbar \mathbf{v} = \nabla_k(E(\mathbf{k}))$$

Dimostriamo ora, data quest'interessante uguaglianza, che il reticolo stesso ha un certo effetto sull'elettrone: studiando un caso semplificato, monodimensionale,

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_x}$$

Deriviamo ulteriormente la velocità, per ottenere l'accelerazione nel modo classico:

$$\frac{dv_x}{dt} = a_x = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_x} = -\frac{eC_x}{m^*} \Longrightarrow$$

Abbiamo confrontato le leggi del campo elettrico, ossia  $\mathbf{F} = -e\mathbf{C}$ , e la seconda legge di Newton, ossia  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ ; il termine massa efficace  $m^*$  serve proprio qui: possiamo considerare la nostra particella come Newtoniana.

Cerchiamo di ricavare questo termine, partendo dall'espressione precedente.

$$\Longrightarrow -\frac{eC_x}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_x} \frac{\partial k_x}{\partial t}$$

Ma dal momento che  $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}$ , e  $\mathbf{p} = \hbar k_x$ ,

$$\implies \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2} \left[ -\frac{-eC_x}{\hbar} \right]$$

Da ciò, finalmente concludiamo che, tolta l'accelerazione data da  $-eC_x$ ,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2}$$

In pratica, dunque, vediamo che la massa efficace rappresenta gli effetti del potenziale reticolare sulla dinamica dell'elettrone: la derivata seconda della forma del reticolo, e dunque la sua concavità, influenza la massa efficace dell'elettrone.

Questa è una rappresentazione monodimensionale della massa efficace: la rappresentazione più corretta, basata sul formalismo tensoriale, ha una forma del tipo:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{i,j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}$$

Da ciò, l'accelerazione a sarà pari a:

$$\mathbf{a} = (\frac{1}{m^*})_{i,j} \times \mathbf{p}$$

Questo formalismo è necessario dal momento che, a seconda della regolarità o meno del reticolo, la massa efficace può avere un andamento anisotropico, essere cioè non lineare, a causa di irregolarità del reticolo. In alcuni reticoli particolarmente regolari, quali i reticoli di Bravais, il tensore della massa efficace è diagonalizzabile: ciò significa dire che, per un particolare sistema di riferimento, possiamo considerare l'accelerazione esattamente parallela alla forza applicata; si noti che però, normalmente, ciò non avviene.

Si noti che, muovendosi da uno stato quantistico ad un altro, un elettrone varia la propria massa efficace.

# 8.3 Conducibilità nei metalli al variare della temperatura

Ora che abbiamo introdotto la massa efficace, definiamo il modello della conducibilità elettrica nei metalli, considerando una variazione della temperatura T: studiamo la densità di corrente infinitesima  $d\mathbf{J}$ :

$$d\mathbf{J} = -e\mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \frac{1}{L^3}$$

Abbiamo però visto in precedenza che  $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k [E(\mathbf{k})];$ 

$$d\mathbf{J} = -\frac{e}{8\pi^3} [\nabla E_k(\mathbf{k})] d\mathbf{k}$$

Integriamo il tutto, per trovare la densità di corrente J:

$$\mathbf{J} = -\frac{e}{\hbar 8\pi^3} \int_{1R/Z} \nabla_k [E_k(\mathbf{k})] d\mathbf{k}$$

In assenza di campo elettrico, però, abbiamo simmetrie riguardanti l'energia in diversi valori del vettore d'onda  $\mathbf{k}$ :  $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ , e dunque  $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(\mathbf{k})$ ; per questo motivo, la densità di corrente  $\mathbf{J}$  sarà nulla.

Consideriamo ora una variazione di temperatura, e quindi l'uso della distribuzione di Fermi-Dirac:

$$\mathbf{J} = -\frac{e}{\hbar 8\pi} \int_{1R} \int_{R} f(\mathbf{k}; T) [\mathbf{v}(\mathbf{k})] d\mathbf{k}$$

Considerando anche un campo elettrico  $\mathbb{C}$ , nel blocco  $L^3$ ,

$$f_0(\mathbf{k};T) = \frac{1}{e^{\frac{E(\mathbf{k}) - E_F}{kT}} + 1}$$

Il vettore d'onda, a causa della presenza del campo elettrico  $\mathbf{C}$ , avrà una variazione  $\delta \mathbf{k}$ :

$$\mathbf{k} \Longrightarrow \mathbf{k} + \frac{e}{\hbar} \tau \mathbf{C} = \delta \mathbf{k}$$

La distribuzione di Fermi-Dirac dovrà tenere conto anche di questa variazione del vettore d'onda causata dal campo elettrico:

$$f(\mathbf{k};T) \sim f_0(\mathbf{k} + \frac{e}{\hbar}\tau \mathbf{C};T)$$

Sviluppando quest'espressione in polinomi di Taylor,

$$f(\mathbf{k};T) \sim f_0(\mathbf{k};T) + (\frac{1}{\hbar}\tau \mathbf{C})\nabla_k f_0(\mathbf{k};T)$$

Al termine dei conti, si ottiene che la conducibilità elettrica avrà una forma del tipo:

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{m^*} n; \ \mu = \frac{e \tau}{m^*}$$

Dove  $\mu$  è detta mobilità elettronica, ed è un termine molto interessante anche per i modelli che determineremo per i semiconduttori. Ricordando che l'energia è:

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

Teniamo conto all'interno di  $m^*$  del reticolo, potendo dunque ignorarlo in altri campi; la densità degli stati energetici, partendo da ciò, varrà:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\hbar \mathbf{k}}{\left(2m^*\right)^{\frac{1}{2}}}$$

La conducibilità elettrica nel metallo, dunque, come già detto prima, mediante l'applicazione della distribuzione di Fermi-Dirac (ma anche senza), vale:

$$\sigma = \frac{1}{3}e^2g(E_F)f(E_F;T)\tau \mathbf{v}_F^2$$

# Capitolo 9

# Conducibilità nei Semiconduttori

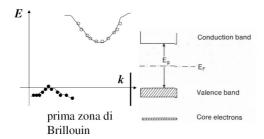
I semiconduttori sono una categoria di materiali fondamentalmente diversa dai metalli: un esempio banale, che dopo sarà ben motivato, è il seguente: aumentando la temperatura in un semiconduttore, la conducibilità elettrica può anche aumentare; in realtà, a causa delle particolarità dei semiconduttori, vedremo che l'andamento della conducibilità al variare della temperatura non è univoco; alcune differenze fondamentali coi metalli sono le seguenti: i semiconduttori presentano sia cariche positive che negativi, ai fini della conducibilità, e, come gli isolanti, hanno due bande, separate tra loro da una zona proibita, detta energy gap.

#### 9.1 Semiconduttori Intrinseci

Abbiamo già visto, nel caso dei metalli, che mediante un campo elettrico **C** possiamo sbilanciare le distribuzioni degli elettroni, a temperatura pari allo zero assoluto; nei semiconduttori, a meno che il campo **C** non sia particolarmente intenso, non capita assolutamente nulla. Questo perchè, nei semiconduttori, esistono questi livelli proibiti, questo energy gap, non occupabile. Esistono dunque tre zone da considerare, in sostanza:

- Banda di valenza: un insieme di livelli, pieno di elettroni;
- Energy gap: uno stato proibito in cui gli elettroni non possono stazionare
- Banda di conduzione: banda vuota, che, se riempita, permette la conduzione.

Allo zero assoluto, e comunque anche per temperature basse, l'energia media degli elettroni è troppo bassa perchè una cospicua percentuale degli elettroni in banda di valenza possa transire in banda di conduzione, per poter dunque provocare una conducibilità sensibile. Però parliamo di energia media; supponiamo che, per effetto del campo elettrico, nel nostro sistema allo zero assoluto, un elettrone riesca a transire in banda di conduzione; avremo due elementi che provocheranno la conducibilità elettrica: da una parte, l'elettrone in banda di conduzione, considerato come carica portatrice di segno negativo, dall'altra parte l'ammanco provocato dall'elettrone transito alla banda superiore, detto anche lacuna, che si comporta di fatto come un conduttore di carica positiva: tendenzialmente, il campo elettrico, per semplificare su una sola dimensione,  $C_x$ , respingerà la lacuna, che andrà sempre più lontana dal vertice della banda di valenza, nella direzione e verso del campo (essendo esso di carica positiva).



Gli elementi che dunque provocheranno la conduzione in un semiconduttore, saranno:

- Gli elettroni nelle bande di conduzione;
- Le lacune in bande di valenza.

Dal fatto che a temperatura ambiente passi una quantità infinitesima di corrente elettrica, che per temperatura tendente allo zero assoluto, la corrente tenda a zero, e che quindi un aumento di temperatura provoca un aumento di corrente, possiamo pensare che il livello di Fermi,  $E_F$ , stia nell'energy gap.

Un elettrone che giunge nella banda di conduzione, dopo si può pensare come libero, e dunque:

$$g_C(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} (E - E_C)^{\frac{1}{2}}$$

Dalla banda di conduzione in poi, dunque, il comportamento è analogo a quello del metallo. Anche la lacuna in banda di valenza avrà un comportamento simile:

$$g_V(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} (E_V - E)^{\frac{1}{2}}$$

I parametri  $E_C$  ed  $E_V$  sono rispettivamente la minima energia nella banda di conduzione, e la massima energia nella banda di valenza. Per poter applicare la legge di Newton, si applica una modifica alla massa efficace, riguardante le lacune: si studierà con un — davanti, poichè la derivata seconda della banda di valenza risulta essere negativa, e ciò provocherebbe problemi alle nostre interpretazioni semiclassiche.

Avendo a disposizione molte lacune in banda di valenza e/o molti elettroni in banda di conduzione, avremmo corrente nel semiconduttore, che si potrebbe comportare come un metallo, sotto questo punto di vista. Riprendiamo i due soliti ingredienti principali, per lo studio della conduzione, o meglio del numero di portatori di cariche: la statistica di Fermi-Dirac, e la funzione di densità degli stati; applichiamo un'approssimazione, per  $T \to 0$ :

$$f(E;T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \sim e^{\frac{E-E_F}{kT}}, (E - E_F) \gg 2kT$$
$$g(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} (\frac{2m^*}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

Il numero di elettroni in banda di conduzione  $N_{e,C}$ , dunque, si ricaverà in questo modo: considerando tutti gli stati dal minimo della banda di conduzione  $E_C$  ad un ipotetico infinito, il nostro  $N_{e,C}$  sarà:

$$N_{e,C} = \int_{E_C}^{+\infty} g_C(E) f(E;T) dE = \frac{L^3}{4} \left[ \frac{2m_e^* kT}{\pi \hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}}$$

In banda di valenza, invece, non avrò stati pieni con cariche positive, bensì stati non-pieni con cariche positive. Quella di cui avrò bisogno, sarà una funzione di non-distribuzione delle particelle, e dunque, anzichè la statistica di Fermi-Dirac, dovrò considerare la sua complementare:

$$N_V(E) = g_V(E)(1 - f(E;T)) \sim g_V(E)e^{-\frac{E_V - E_F}{kT}}$$

$$N_{h,V} = \int_{-\infty}^{E_V} g_V(E) f(E;T) dE = \frac{L^3}{4} \left[ \frac{2m_h^* kT}{\pi \hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_V - E_F}{kT}}$$

Si noti che, per semiconduttori ideali, intrinseci, non trattati, il numero di elettroni in banda di conduzione equivale al numero di lacune in banda di valenza. Da ciò, si deriva che:

$$N_{e,C} = N_{h,V}$$

I due N sarebbero le densità di portatori di carica all'interno di una delle due bande. Se il semiconduttore non presenta anomalie o impurità, allora il numero degli elettroni in banda di conduzione sarà equivalente al numero di lacune in banda di valenza, perchè per ogni elettrone saltato vi sarà uno e un solo buco (idealmente). In prima approssimazione, possiamo dire ciò:

$$e^{\frac{2E_F}{kT}} = \frac{N_{V,eff}}{N_{C,eff}} e^{\frac{E_V + E_C}{kT}}$$

Da ciò, si ricava che il livello di Fermi è così quantificato:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \frac{kT}{2} \ln \frac{N_{V,eff}}{N_{C,eff}} = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p^*}{m_p^*}$$

Il livello di Fermi, dunque, sarà localizzato circa a metà tra le due bande; abbiamo da ciò l'ulteriore conferma del fatto che la conducibilità avvenga da entrambe le parti:

$$J = \sigma C \iff J = Nev_d$$

Poichè N è dato dai contributi sia degli elettroni in banda di conduzione, che delle lacune in bande di valenza, allora si potrà dire che:

$$\mathbf{J} = (N_{e,C}\mathbf{v}_e e) + (N_{h,V}\mathbf{v}_h e)$$

Partendo da ciò, si è soliti definire due parametri, la mobilità degli elettroni e la mobilità delle lacune:

$$\mu_e = \frac{\mathbf{v}_e}{\mathbf{C}}; \ \mu_h = \frac{\mathbf{v}_h}{\mathbf{C}}$$

Da ciò, si ricava che

$$\sigma = N_{e,C}\mu_e e + N_{h,V}\mu_h e$$

Tuttavia, come già detto, in un semiconduttore intrinseco ideale, la densità di lacune in bande di valenza e di elettroni in bande di conduzione coincidono.

$$N_{e,C} = N_{h,V}$$

$$N_{e,C} = N_{C,eff}e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}}; N_{h,V} = N_{h,eff}e^{\frac{E_V - E_F}{kT}}$$

$$E_F \simeq \frac{E_C + E_V}{2}$$

Il numero di portatori di carica, positivi e negativi, e la relativa conducibilità al variare della temperatura, saran: dato il parametro energy gap  $E_q$ ,

$$N_{e,h} = \frac{1}{4} \left[ \frac{2m^*kT}{\pi \hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

$$\sigma = e(\mu_e + \mu_h) \frac{1}{4} \left[ \frac{2m^*kT}{\pi\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

L'aumento di temperatura fa aumentare la probabilità di trovare coppie lacuna-elettrone, e quindi di condurre. Abbiamo detto prima come definizione che  $\mu=\frac{\mathbf{v}}{\mathbf{C}}$ ; con l'aumentare della temperatura, per la legge di Ohm, bisognerebbe pensare che la conducibilità dovrebbe diminuire, e dunque anche la mobilità elettronica, a causa delle interazioni fononiche, come per i metalli. Possiamo dire, come per i metalli, che:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

Il  $\tau$  avrà sempre un ruolo fondamentale; come nei metalli, il numero di interazione nucleo-elettrone dipenderà dal numero di fononi presenti, e dunque dalla distribuzione di Bose-Einstein:

$$n_{fononi} \simeq \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \propto T, kT \gg \hbar\omega$$

Da ciò, si può ricavare che  $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$ , e dunque  $p_{urti} \propto n_{fononi} \propto T\sqrt{T}$ In totale, dunque,  $\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$ . Questo, per semiconduttori ideali, non trattati, e dunque puri. Modificando tuttavia i semiconduttori, è possibile modificare in modo radicale la situazione cambiando completamente le loro caratteristiche.

### 9.2 Drogaggio dei Semiconduttori

Abbiamo detto che la conducibilità nei semiconduttori è:

$$\sigma = N_{e,C}\mu_e e + N_{h,V}\mu_h e$$

Le densità sono quantità dipendenti da diversi fattori: dalla temperatura T, e dal gap di energia tra le due bande,  $E_g$ . Questo, a sua volta, dipende

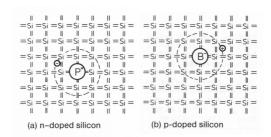
dal materiale semiconduttore che stiamo trattando. Nel silicio, ad esempio, l'energy gap è pari a 1 eV. Mediante questi dati, è possibile calcolare le densità dei portatori dei semiconduttori, ad una determinata temperatura; calcolando una delle densità, in un semiconduttore ideale intrinseco (ossia non trattato), abbiamo calcolato anche l'altra, perchè ad ogni lacuna in banda di valenza corrisponde un elettrone in banda di conduzione. In questo caso, la conducibilità è molto bassa, e ha un andamento con la temperatura pari a circa  $T^{\frac{3}{2}}$ . I semiconduttori però, se trattati opportunamente, possono variare completamente le loro proprietà. I processi che permettono di modificare la conducibilità dei semiconduttori, sono detti processi di drogaggio di un semiconduttore.

In modo intuitivo, abbiamo a disposizione due possibilità; più avanti tratteremo più nei dettagli:

- Aggiungere atomi dotati di più elettroni di quelli del semiconduttore, e dunque aggiungere elettroni nella banda di conduzione (drogaggio di tipo n);
- Aggiungere atomi con meno elettroni di quelli del semiconduttore, e dunque aggiungere lacune in bande di valenza (drogaggio tipo p)

Prendiamo ad esempio del silicio, Si, il semiconduttore più utilizzato negli ultimi vent'anni. Abbiamo due possibilità di drogaggio (noi useremo due esempi di atomi, ma ne esistono ovviamente anche altri):

- Se aggiungiamo un atomo come il fosforo P, dotato di 5 elettroni esterni, capita ciò: quattro elettroni serviranno per quattro doppi legami con gli atomi di Si, e un elettrone resta spaiato, libero di muoversi, anche per un'energia bassa come quella provocata da una temperatura T ambientale; questo è un tipico esempio di drogaggio di tipo n, ossia che introduce elettroni in banda di conduzione, mediante un atomo pentavalente (almeno, nel caso dell'atomi di silicio);
- Se aggiungiamo un atomo come il boro B, dotato di tre elettroni esterni, avremo un ammanco di elettroni, e quindi, di fatto, una lacuna; potremo dunque considerare di avere una carica positiva in più ai fini della conduzione, anch'essa movibile mediante una temperatura come quella ambientale; questo è un esempio tipico di drogaggio tipo p, dove un atomo trivalente introduce nel silicio un ammanco di elettroni in banda di conduzione.



Si noti una particolarità molto interessante: se si introduce una lacuna in banda di valenza o un elettrone in banda di conduzione, non si introducono comunque le controparti, ma solo un elemento di conducibilità non controbilanciato da nulla.

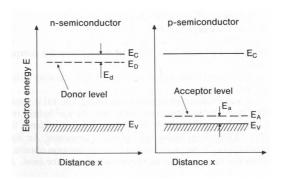
Prendiamo come esempio trattabile il sistema fosforo-silicio; possiamo pensare al sistema dell'atomo drogante di fosforo come un atomo di idrogeno equivalente: il fosforo avrà carica positiva, e una carica negativa spaiata. Nel sistema idrogenoide, tuttavia, ci sarà una sostanziale differenza: se l'idrogeno normalmente ha intorno a sè il vuoto, il fosforo intorno a sè ha una matrice di silicio, e dunque avremo un dielettrico diverso dal vuoto. Nel vuoto, il livello fondamentale dell'atomo di idrogeno, ossia la minima energia per poter fare il salto, è, data m massa dell'elettrone, e  $\varepsilon_0$  costante dielettrica del vuoto:

$$E_1 = \frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2} = -13,7eV$$

Ma nel caso del sistema idrogenoide, quella che conterà sarà la massa efficace  $m^*$ , ossia la massa che tiene conto dell'effetto del reticolo di silicio, e una costante dielettrica tenente conto della matrice del silicio,  $\varepsilon_r = 12$ ; i conti dunque questa volta saranno:

$$E_1 = \frac{m^* e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2 \hbar^2} = -0,05eV$$

Con questa bassa energia, ci è dunque possibile muovere l'elettrone all'interno del silicio. Cerchiamo di interpretare in un altro modo: tra  $E_C$  ed  $E_V$ , introduciamo un livello discreto aggiuntivo, per ogni atomo drogante che introduciamo nella matrice di silicio. Nel caso del drogaggio tipo n, questo livello si troverà vicino alla banda di conduzione  $E_C$ , e in un certo senso avvicinerà la banda di valenza a quella di conduzione; questo livello si chiama livello donore,  $E_D$ . Nel caso del drogaggio tipo p, capita qualcosa di simile: si formeranno, per ogni atomo trivalente introdotto nella matrice di silicio, livelli discreti vicini alla banda di valenza, detti livelli accettori,  $E_A$ , che avvicinano la banda di conduzione a quella di valenza.



Per poter studiare le transizioni di energia, come sempre potremo utilizzare la statistica di Fermi-Dirac, poichè trattiamo sempre e comunque elettroni (o lacune); dobbiamo però sapere dove andrà a posizionarsi il livello di Fermi,  $E_F$ ; precedentemente, nel caso del semiconduttore intrinseco, avevamo sfruttato il fatto che le densità di energia erano uguali, poichè avevamo tanti elettroni in banda di conduzione quante lacune in banda di valenza. Ciò non è più così, ma abbiamo comunque un'invarianza molto forte: il prodotto delle due densità, indipendentemente dal drogaggio, resterà comunque costante:

$$N_{e,C} \cdot N_{h,V} = K \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}}$$

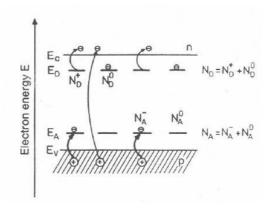
Questa è detta legge dell'azione di massa, ed è valida anche per un semiconduttore drogato: il prodotto delle densità rimane invariato, ma le singole densità no; intuitivamente, possiamo pensare che se una densità aumenta, l'altra diminuisce proporzionalmente, per la definizione stessa di densità: l'introduzione di elettroni in banda di conduzione, nel caso di drogaggio tipo n, inibisce le lacune in banda di valenza, quindi abbiamo di fatto una sorta di calo di cariche attive, in banda di valenza.

Studiamo dunque la variazione del livello di Fermi in funzione del drogaggio; quando l'elettrone va in banda di conduzione, il livello donore si ionizza positivamente; ciò vale anche per il livello accettore, che si ionizzerà negativamente: la lacuna si riempie, e il suo atomo si carica negativamente.

Gli atomi del livello donore saranno alcuni neutri, indicati con  $N_D^0$ , e alcuni ionizzati positivamente, indicati con  $N_D^+$  Per il livello accettore varrà lo stesso discorso, con  $N_A^-$  e  $N_A^0$ . Applichiamo la statistica di Fermi-Dirac, per determinare le densità degli elettroni localizzati sugli atomi donori  $n_D$ , e quelle di lacune localizzate sugli atomi accettori  $p_A$ :

$$n_D = N_D^0 = N_D(1 + e^{\frac{E_D - E_F}{kT}})^{-1}$$

$$p_A = N_A^0 = N_A (1 + e^{\frac{E_F - E_A}{kT}})^{-1}$$



Si assume che gli elettroni in banda di conduzione siano quasi tutti donori, ossia che non si considerino effetti intrinseci del semiconduttore. A temperatura ambiente, possiamo considerare infatti che la conducibilità dovuta alle lacune e agli elettroni non introdotti dal drogaggio.

$$N_{e,C} \sim N_D^+ = N_D - N_D^0 = N_D \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{E_D - E_F}{kT}} + 1}\right)$$

Dal caso intrinseco precedentemente studiato, abbiamo visto che:

$$N_{e,C} = N_{C,eff} e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \Longrightarrow \frac{N_{e,C}}{N_{C,eff}} e^{\frac{E_C}{kT}} = e^{\frac{E_F}{kT}}$$

Da qui, si ricava che il numero di elettroni in banda di conduzione sarà circa:

$$N_{e,C} \sim \frac{N_D}{1 + e^{\frac{E_C - E_D}{kT}} \frac{N_{e,C}}{N_{C,eff}}}$$

Si può dunque dire che:

$$E_D \approx N_{e,C} + \frac{N_e, C^2}{N_{C,eff}} e^{E_C - E_D} kT$$

Il numero di elettroni in banda di conduzione, dunque, sarà la soluzione di quest'equazione, che avrà la seguente forma:

$$N_{e,c} \approx 2N_D(1 + \sqrt{1 + 4\frac{N_D}{N_{C,eff}}}e^{\frac{E_C - E_D}{kT}})^- 1$$

Da questa soluzione, che racchiude tutti i possibili casi, possiamo studiare un semiconduttore, dividendo tre fondamentali casi, con la variazione della temperatura T:

1. Per temperature basse,

$$4\frac{N_D}{N_{C,eff}}e^{\frac{E_C - E_D}{kT}} \gg 1$$

Quindi:

$$N_{e.C} \approx \sqrt{N_D N_{C,eff}} e^{-\frac{E_C - E_D}{kT}}$$

Questo regime è detto regime di congelamento: gran parte dei portatori di carica rimane attaccato agli atomi donori, e non si verifica una grande conducibilità; c'è comunque da tener conto del fatto che il livello donore sostituisce la banda di valenza, e così comunque si ha una conducibilità decisamente maggiore di quella di un semiconduttore intrinseco a bassa temperatura.

2. Per temperature medie, abbiamo che:

$$4\frac{N_D}{N_{C,eff}}e^{\frac{E_C - E_D}{kT}} \ll 1$$

Quindi

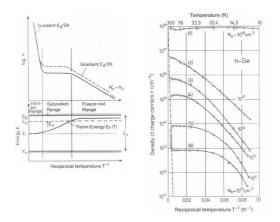
$$N_{e,C} \approx N_D$$

E dunque è costante. Questo è detto regime di saturazione: la densità dei portatori è costante, e dipende dal livello donore. Il livello di Fermi va a finire nella banda donore, in questo modo la conducibilità, per drogaggi buoni, è simile a quella di un metallo. Questo è il comportamento ideale di un semiconduttore drogato: per medie temperature, condcibilità di un metallo.

3. Per alte temperature, gli elettroni eccitati termicamente prendono il sopravvento sugli altri; gli elettroni già presenti in banda di valenza, hanno un'energia termica molto elevata, e quindi saltano da soli, e abbiamo dunque un effetto indipendente dal drogaggio; si dice regime intrinseco del semiconduttore:

$$N_{e,C} = N_{C,eff} e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} = N_{C,eff} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

Il livello di Fermi varia, qualitativamente, in questo modo: per alte temperature, sta a metà tra le bande; per medie temperature, si alza; contemporaneamente, il livello donore andrà a sovrapporsi con la banda di valenza (si parla di degenerazione delle bande).



Per temperature molto alte, come già detto,

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

Per temperature medie, abbiam già detto che

$$<\mathbf{v}>\propto \sqrt{T}; p_{urti} \propto T^{-\frac{3}{2}}\tau = \frac{1}{p_{urti}} \propto T^{\frac{3}{2}}$$

In totale, dunque, per temperature medie, avremo che

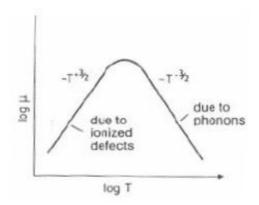
$$\mu \propto T^{\frac{3}{2}}$$

Nella parte a sinistra del grafico, a causa di effetti del drogaggio, avremo prevalenza di interazioni elettrostatiche, e dunque  $\mu$  varierà come circa  $T^{\frac{3}{2}}$ ; a destra, prevarranno gli effetti di agitazione termica, e dunque gli effetti di interazioni fononi-elettroni, e quindi  $\mu$  andrà come  $T^{-\frac{3}{2}}$ .

Si potrebbe invece dire, in certe condizioni, che

$$\mu \propto \frac{1}{m^*}$$

Ma ciò non è vero, se abbiamo un campo elettrico  $\mathbf{C}$  molto elevato; vediamo cosa succede:  $\mathbf{C}$  dovrebbe regolare in un certo senso la velocità dei portatori, dal momento che  $\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}$ . Ad una certa velocità, però, l'elettrone raggiunge una velocità simile a quella dei fononi, e inizia ad emetterne, generando dunque un'onda elastica. Questa, per il principio di conservazione



dell'energia, fa perdere energia all'elettrone, e dunque una parte della propria velocità. Per velocità  $\mathbf{v} \sim 10^7 cm/s$ , si instaura un livello di saturazione; per questo motivo, lavorare con dispositivi ad alte frequenze può spesso essere un problema; l'effetto di saturazione della velocità degli elettroni, tuttavia, può essere usato in alcuni dispositivi particolari. I fononi emessi dagli elettroni vengono anche comunemente detti fononi ottici, poichè si possono raggiungere immettendo nel sistema fotoni dall'esterno.

La conducibilità elettrica, si può ottenere per semplicità come un prodotto della densità degli elettroni, e della mobilità elettronica:

$$\sigma = N_{e,C} \cdot \mu_e \cdot e$$

Dato il prodotto della densità dei portatori, e della loro mobilità, abbiamo la conducibilità elettrica.

Si noti che abbiamo dettagliatamente descritto la variazione di conducibilità in un caso di drogaggio tipo n; l'andamento della conducibilità con T è esattamente analogo; concettualmente cambiano solo alcune cose: anzichè avere livelli donori, avremo livelli accettori al posto della banda di conduzione, e il livello di Fermi tenderà ad abbassarsi, tra banda di valenza e livello accettore.

## Capitolo 10

## Metodi sperimentali per misurare parametri di un semiconduttore

Abbiamo già parlato, a livello puramente teorico, della determinazione della conducibilità di un semiconduttore. Vogliamo ora studiare dei metodi sperimentali ottimali per misurare la resistenza, ed altri parametri di un semiconduttore. Un semiconduttore può avere diversi spessori: si passa dai film di pochi micron, a spessori millimetrici e simili. Il diametro di un wafer/film di silicio può variare da qualche pollice a qualche decina di pollici. Vediamo ora cosa si può fare, per calcolare questa resistenza.

#### 10.1 Misura della resistenza di un semiconduttore

Sappiamo che la resistenza ohmica di un materiale è definita dalla relazione:

$$R = \frac{V}{i}$$

Il metodo classico per la misura delle resistenza, è il metodo a due punte: dati due puntali, essi irradiano corrente nel semiconduttore, e misurano la differenza di potenziale usando la legge di Ohm. Questo metodo tuttavia per un semiconduttore è estremamente impreciso: dovremmo considerare, nella resistenza R misurata in questo modo, non soltanto la resistenza del semiconduttore  $R_S$ , ma anche altre che disturberebbero la misura; si dovrebbe tener conto della resistenza dei puntali  $R_P$ , della resistenza del contatto non ohmico,  $R_C$ , e della spread resistance  $R_{SR}$ , ossia resistenza anisotropica causata

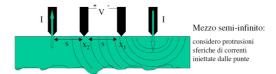
dalla non linearità del semiconduttore. Inoltre, queste sono amplificate dal fatto che si usano due puntali, quindi andrebbero tutte moltiplicate per due, a parte la resistenza del semiconduttore.

$$R = R_S + 2R_P + 2R_C + 2R_{SP}$$

Esistono alcuni metodi sperimentali, che permettono di aggirare questo problema in modo intelligente

#### 10.2 Metodo delle quattro punte

Anzichè due puntali, consideriamone quattro, in linea tra loro. I due puntali più esterni avranno il compito di iniettare nel semiconduttore una corrente considerata nota; i puntali più interni, dovranno esclusivamente misurare la differenza di potenziale, nota la corrente che vi arriverà. Si noti però che la geometria di questo sistema non sarà così banale:



Le correnti come si vede si propagheranno non in modo lineare, omogeneo, ma come un'onda sferica, dentro al semiconduttore. Per rilevare le resistenze, potremo utilizzare la legge di Ohm espressa come funzione della resistività e della geometria del materiale:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

Ciò che dovremo studiare è la superficie S: poichè consideriamo che la corrente elettrica si propaga come una semisfera, allora questa sarà espressa in tal senso:  $S=2\pi x^2;\ l=x$ 

Di conseguenza, un elemento infinitesimo di resistenza sarà dato da:

$$dR = \rho \frac{dx}{S} = \rho \frac{dx}{2\pi x}$$

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} [-\frac{1}{x}]_{x_1}^{x_2} = \frac{1}{2s} \frac{\rho}{2\pi}$$

Da ciò, si ricava che, poichè la corrente è pari a 2i, dal momento che abbiamo due puntali che immettono corrente i:

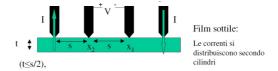
$$R = \frac{V}{2i}; \ \rho = 2\pi s \frac{V}{i}$$

Abbiamo considerato un film di spessore non trascurabile, quindi un wafer di semiconduttore. Possiamo considerare un film più sottile: in questo, la corrente si propagherà come una sezione di semisfera, e dunque con una geometria confrontabile a quella delle facce laterali di cilindri. La nostra superficie S sarà dunque la superficie laterale di un cilindro:  $S=2\pi xt$ , con l=x sempre.

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi tx} = \frac{\rho}{2\pi t} [\ln(x)]_s^{2s} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln(2)$$

Da ciò, dunque, in questo caso,

$$R = \frac{V}{2i}; \rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \frac{V}{i}$$



Esiste un teorema più generale, detto teorema di Van Der Pol, che meglio interpreta e generalizza questo risultato.

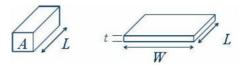
#### 10.2.1 Sheet Resistance - Resistenza Strato

Risulta ora utile definire una nuova grandezza: dato uno strato sottile, di spessore t, si definisce resistenza strato il rapporto:

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{i}$$

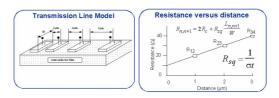
Dimensionalmente si dice che è  $\left[\frac{\Omega}{\Box}\right]$ . In realtà, sarebbe sufficiente dire che dimensionalmente sono  $\left[\Omega\right]$ , però, basandoci sulla definizione teorica di resistenza strato, vediamo che essa è infatti la resistenza che un film sottile avrebbe se considerassi la superficie vista dall'alto di un quadrato di lato arbitrario.

Si noti che queste considerazioni si fanno considerando un drogaggio uniforme; un drogaggio non uniforme, provocherebbe complicazioni molto più elevate.



#### 10.2.2 Transmission Line Model

Un altro metodo di misura molto interessante è il seguente: applicare un metodo due punte, separando con un metallo la resistenza del semiconduttore e quella del contatto, dando così origine ad un contatto ohmico. Depositando dunque un metallo su di un semiconduttore, e distanziando i contatti con un  $\Delta l$  costante, come per esempio di  $1\mu m$ , capita ciò:



Le resistenze crescono linearmente con la distanza tra i contatti da noi introdotti.

## 10.3 Misura di Energy Gap, Mobilità, Conducibilità

Abbiamo finora descritto metodologie per la misura della resistenza di un semiconduttore; vogliamo ora studiare metodi per misurare altri parametri, quali energy gap, mobilità elettronica e conducibilità elettrica. Avevamo in precedenza, nel nostro modello teorico, detto che:

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) = e(\mu_e N_{e,C} e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} + \mu_h N_{h,V} e^{\frac{E_V - E_F}{kT}})$$

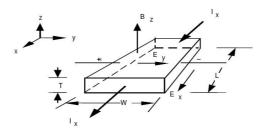
Consideriamo un semiconduttore intrinseco: in questo caso, il livello di Fermi sarà a metà tra le due bande, e si può dire che:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \Longrightarrow (E_C - E_F) = (E_F - E_V)$$

Da ciò, si può dire che:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}}; \ \sigma_0 = q(\mu_e N_{e,C} + \mu_h N_{h,V})$$

Ci saranno in sostanza due grandezze da misurare: le mobilità elettroniche  $\mu$  e le densità di portatori di carica N. Per poterli misurare, è possibile sfruttare un particolare effetto, ossia l'Effetto Hall; il metodo di misura basato su tale effetto si chiama per l'appunto Misura Hall.



Le forze in gioco saranno la forza elettrica, e la forza magnetica (forza di Lorentz):

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

Vediamo in due parole che cosa capita: ad un certo punto, la forza elettrica causata dal campo  $\mathbf{E}$  e quella magnetica provocata dal campo  $\mathbf{B}$  raggiungeranno l'equilibrio, e arriveranno in una situazione in cui il flusso di cariche non sarà più deflesso, ossia spostato dalla sua direzione data dal versore  $\mathbf{u}_x$ , e la differenza di potenziale  $\Delta V$  sarà misurabile.

$$\Delta V = \mathbf{E}_H W$$

Si genera un campo elettrico stazionario, comunemente detto Campo Hall, indicato con  $\mathbf{E}_H$ , che bilancia la forza del campo elettrico  $E_y$ , deflettente l'intensità di corrente  $i_x$ . Data la carica fondamentale q, e la densità di carica  $\rho$ , vediamo che:

$$i = q \rho \mathbf{v_d} \cdot \mathbf{S}; \ \mathbf{J} = q \rho \mathbf{v_d}$$

Sappiamo che la forza magnetica e la forza elettrica si eguagliano, e che quindi la risultante del Campo Hall e del campo elettrico  $\mathbf{E}_y$  è nulla. Cerchiamo dunque di quantificare il campo Hall, in modo da poter studiare la misura dei parametri del nostro semiconduttore; poichè il campo Hall agisce solo in una direzione, consideriamolo scalare anzichè vettoriale:  $\mathbf{E}_H \triangleq E_H$ ; discorso analogo per la densità di corrente:  $\mathbf{J} \triangleq J_x$ 

$$E_H = \frac{1}{e}q\mathbf{v}_d \times \mathbf{B}; \ \mathbf{v_d} = \frac{J_x}{q\rho};$$

Si noti che tuttavia,  $\mathbf{v}_d \perp \mathbf{B}$ ; possiamo dunque dire che  $|\mathbf{v} \times \mathbf{B}| = |v||B|$ 

Troviamo alla fine che:

$$E_H = \frac{J_x B_z}{q\rho} = R_H J_x B_z$$

Questo parametro  $R_H$  è detto anche resistenza Hall, ed è così definito:

- Nel caso di un drogaggio tipo p:  $R_H = \frac{1}{qp}$ ;
- Nel caso di un drogaggio tipo n:  $R_H = \frac{1}{qn}$ .

Avrei bisogno della resistività del sistema, per poter calcolare la conducibilità come suo inverso; dobbiamo calcolare o misurare  $R_H$ , la resistenza R del semiconduttore, e verificare che:

$$R = \rho \frac{l}{S} \Longrightarrow \rho = \frac{RWt}{S} = \frac{V_x}{i_x} \cdot \frac{1}{Wt}$$
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = qp\mu_p, \mu_p = \frac{R_H}{\rho}$$

Quella che misuriamo, in realtà, è la cosiddetta mobilità Hall: essa è leggermente diversa dalla mobilità elettronica reale, perchè la presenza di un campo magnetico  ${\bf B}$  modifica i meccanismi di scattering, e dunque modifica il nostro sistema. Vale però una relazione interessante, che dice che:

$$\mu_H = r\mu$$

Noi approssimiamo  $r\sim 1$ , e così in pratica ricaviamo mediante questo metodo la mobilità elettronica.

## Capitolo 11

## Proprietà ottiche dei semiconduttori

Abbiamo finora parlato di proprietà elettriche dei semiconduttori; preoccupiamoci ora di un altro tipo di proprietà molto utili in elettronica, ossia le proprietà ottiche; introdurremo sostanzialmente due teorie: un modello semiclassico, ed un modello puramente quantistico.

#### 11.1 Modello Semiclassico

Possiamo considerare semplicemente le interazioni tra un campo elettromagnetico ed il semiconduttore. Il materiale è modellabile mediante un sistema composto di molti bipoli, dotati di un determinato baricentro. Ognuno dei bipoli avrà un suo determinato momento di bipolo, così definito:

$$\mathbf{p} = e \times \mathbf{v}$$

Consideriamo dunque un campo elettromagnetico che si propaga in modo armonico: esso avrà equazioni del tipo:

$$\begin{cases}
E_x(z;t) = E_0 e^{i(k_0 nz - \omega t)} \\
B_x(z;t) = B_0 e^{i(k_0 nz - \omega t)}
\end{cases}$$

Consideriamo per comodità solo il campo elettrico  $\mathbf{E}(z;t)$ : per  $\mathbf{B}$ , la propagazione avverrà in modo del tutto analogo, come si può intuire dalle equazioni delle onde prima introdotte. Consideriamo dunque l'equazione:

$$E_x(z;t) = E_0 e^{i(k_0 nz - \omega t)}$$

Dal momento che **E** agisce solo sulla componente x, lo esprimeremo come scalare. Se il campo  $E_x$  è oscillante, allora sarà oscillante anche il nostro bipolo, con la stessa pulsazione del campo elettrico,  $\omega$ . Tale interazione indurrà un momento di bipolo nel bipolo, e il generarsi di campi elettromagnetici, di frequenza  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ . L'onda elettromagnetica sarà dotata di una lunghezza d'onda  $\lambda_0$ , prima di incidere il materiale.

Quando l'onda incide il materiale, vi si propaga all'interno, con però una  $\lambda < \lambda_0$ . Parte dell'energia, dunque, verrà assorbita dal materiale. Definiamo un indice di rifrazione n, in questo modo data c velocità della luce, e v modulo della velocità, l'indice di rifrazione sarà:

$$n = \frac{c}{v}$$

Troviamo una definizione operativa di n: sappiamo che le altre due grandezze sono così definite, dall'elettromagnetismo classico:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r}}; \ c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}; \ n = \frac{c}{v} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}}$$

Definiamo operativamente anche le altre grandezze:

$$v = \frac{\lambda}{T} = \lambda \nu = \frac{\lambda \omega}{2\pi}$$

Trattando con tutte queste grandezze, ricaviamo che, alla fine, la lunghezza d'onda nel materiale sarà data da:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$$

Vediamo classicamente come interpretare tutto ciò: quando l'onda colpisce il solido, agiscono tre differenti forze:

- Una forza elettrica;
- La forza di richiamo nucleo-elettrone, interpretabile come forza elastica;
- Una forza dissipativa, interpretabile classicamente come un attrito.

Possiamo dunque approssimare la forza totale, la forza di Newton, mediante contributi di queste tre forze: dal momento che

$$m\mathbf{a} = m\frac{d^2x}{dt^2}; \ F_{elastica} = -kx; \ F_{attrito} = -\gamma \frac{dx}{dt}$$

Poichè la forza elastica è di richiamo, e la forza di attrito sempre opponente al moto, allora entrambe saran negative. Potremo ricavare che:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = eE(t) - kx - \gamma\frac{dx}{dt} \Longrightarrow eE_0e^{-i\omega t} = m\frac{d^2x}{dt^2} + kx + \gamma\frac{dx}{dt}$$

Risolvendo tale equazione differenziale, si può ricavare che, dato  $\omega_0 = \frac{k}{m}$ 

$$x_0 = \frac{eE_0}{m(\frac{k}{m} - \omega^2) - i\gamma\omega} = \frac{eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}$$

Ricordiamo, dall'elettromagnetismo classico, la definizione di polarizzazione: essa è semplicemente il momento di dipolo per unità di volume:

$$P = Nex(t) = \varepsilon_0 \chi E(t) = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E(t)$$

Dal momento che  $\varepsilon_r \gg \mu_r$ , si può dire che  $\varepsilon_r = 1 + \chi \sim n^2$ Da ciò si può dire che

$$P = \varepsilon_0(n^2 - 1)E(t)$$

Sostituendo in tutto ciò le espressioni di n, x(t), e di E(t), alla fine si ricava che:

$$n^{2} = \frac{\frac{N_{e}^{2}}{\varepsilon_{0}}}{m(\omega_{0}^{2} - \omega^{2}) - i\gamma\omega} + 1 = \varepsilon_{1} + i\varepsilon_{2}$$

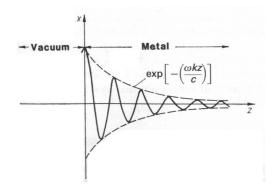
Abbiamo cioè scomposto  $n^2$  in parte reale e parte immaginaria, considerando che  $n = \sqrt{n^2} = n_R + i n_I$ , al fine di poter completare il nostro modello semiclassico.

Riprendendo l'equazione dell'onda, vedremo che essa sarà così interpretabile, introducendo gli elementi finora descritti:

$$E(z;t) = E_0 e^{i(k_0 nz - \omega t)} = E_0 \cdot e^{-k_0 n_I z} \cdot e^{i(k_0 n_R z - \omega t)}$$

Il primo termine, contenente il termine di rifrazione immaginario, è il termine di smorzamento dell'onda; l'onda stessa, sarà data dal secondo termine, contenente il termine di rifrazione reale; Avremo dunque l'andamento di un oscillatore armonico esponenzialmente smorzato:

Abbiamo così ricavato un momento semiclassico che descrive cosa capita all'interno del solido, al momento del contatto con il campo elettromagnetico.



#### 11.2 Modello Quantistico

L'onda elettromagnetica è di fatto considerabile come un flusso di fotoni, per il dualismo onda-corpuscolo. Parte dei fotoni dunque sarà assorbita dal solido, come abbiamo osservato nel modello semiclassico, e parte continuerà a propagarsi all'interno del solido. Partendo dalle relazioni di De Broglie, studiamo il nostro modello dividendolo in più casistiche.

#### 11.2.1 Assorbimento diretto di fotoni

Studiamo per ora l'interazione tra fotoni, ed elettroni interni al materiale; definiamo l'energia  $E_f$  del fotone, e la sua quantità di moto  $\mathbf{p}_f$ , e idem per gli elettroni,  $E_e$  e  $\mathbf{p}_e$ :

$$E_f = \hbar \omega$$
;  $\mathbf{p}_f = \hbar \mathbf{k}_f$ ;  $E_e = E(\mathbf{k}_e)$ ;  $\mathbf{p}_e = \hbar \mathbf{k}_e$ 

Iniziamo a descrivere quantisticamente l'interazione tra fotoni ed elettroni: possiamo vedere che i contributi dell'energia e della quantità di moto al termine dell'interazione saranno:

$$E_f + E_e = E'_e$$

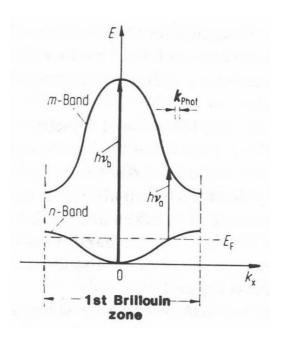
$$\mathbf{p_f} + \mathbf{p_e} = \mathbf{p_e}' \Longrightarrow \mathbf{k_f} + \mathbf{k_e} = \mathbf{k_e}'$$

Abbiamo detto ciò: l'energia finale che l'elettrone avrà,  $E'_e$ , sarà la somma dell'energia dell'elettrone prima dell'interazione, e di quella del fotone; discorso analogo abbiamo fatto per le quantità di moto; poichè però esse sono tutte proporzionali alla costante di Planck normalizzata di  $2\pi$ , ossia  $\hbar$ , abbiamo considerato la relazione considerando solamente i vettori d'onda degli elementi. Arriviamo così alle seguenti conclusioni: l'energia sarà data dalla somma delle energie dei due oggetti interagenti, poichè un fotone e un

elettrone hanno energie simili; discorso diverso è quello delle quantità di moto: il vettore d'onda di un elettrone è diversi ordini di grandezza superiore a quello di un fotone, di conseguenza la quantità di moto dell'elettrone sarà prevalente. Intuiremo che:

$$\mathbf{k}_f \ll \mathbf{k}_e \Longrightarrow \mathbf{k_e}' \sim \mathbf{k_e}$$

Questo tipo di assorbimento di fotoni, è detto assorbimento diretto, per questo motivo: avremo una variazione del livello energetico, ossia dell'energia E, perchè come già detto l'energia dell'elettrone è confrontabile a quella del fotone; non avremo invece variazione di vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , e dunque si può dire che il fenomeno è esprimibile come una transizione da uno stato ad un altro, mediante assorbimento del fotone.



Quantifichiamo l'assorbimento energetico, iniziando a definire il flusso di energia trasportato dal campo elettromagnetico incidente nel solido: definiamo il vettore di Poynting, che rappresenta l'energia del campo elettromagnetico; data c velocità della luce:

$$I = \mathbf{P}S = \frac{E}{tS}; \ E(t) \propto cB(t); \ I \propto c^2$$

Se dunque il campo elettrico  $\mathbf{E}$  è smorzato esponenzialmente, come abbiamo dimostrato nel modello semiclassico, allora lo sarà anche l'intensità del campo I:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$$

Questo  $\alpha$  è detto coefficiente di assorbimento, ed è definito nel seguente modo:

$$\alpha = 2k_0n_I$$

La legge che descrive l'andamento dello smorzamento dell'energia, è detta Legge di Lambert-Beer

Quantifichiamo meglio il numero di fotoni che vengono assorbiti dal materiale: partendo dal coefficiente di assorbimento, si può dire che

$$n(z) = \frac{1}{\hbar\omega} = N_0 e^{-\alpha z}$$

Dal momento che viene dissipata intensità di campo, vengono assorbiti fotoni. Questo indica il numero di fotoni assorbiti. Differenziamo questo n(z):

$$dn(z) = -\alpha N_0 e^{-\alpha z} dz = -\alpha n(z) dz$$

Che significato ha questo calcolo: ad una certa quota, ad un certo valore di z, dato il coefficiente di assorbimento  $\alpha$ , avremo perso un certo numero di fotoni, proporzionale a  $-\alpha$ . Questo — sta proprio ad indicare la perdita di intensità; in alcuni sistemi, quali quelli laser, non si perdono fotoni, ma se ne guadagnano, mediante proprio lo stesso coefficiente.

A questo punto potremmo chiederci cosa capita una volta che sono stati assorbiti i nostri fotoni: esistono diverse possibilità, varianti a seconda del materiale. Sostanzialmente esistono queste possibilità:

- Dall'energia introdotta dai fotoni, possono generarsi fononi, ossia vi può essere una vibrazione del reticolo, che genera fononi. Questo tipo di ricombinazione di energia, è detta ricombinazione non radiativa, in quanto l'energia viene reintrodotta nel solido sotto forma di vibrazioni, e dunque di energia termica.
- Può capitare che fotoni introdotti inducano il generarsi di altri fotoni, e si abbia un fenomeno di ricombinazione radiativa: la radiazione elettromagnetica introdotta nel materiale genera altra radiazione elettromagnetica.

Si avrà quasi sempre sia l'uno che l'altro fenomeno, tuttavia uno dei due avrà sempre prevalenza sull'altro, a seconda del materiale e delle sue caratteristiche. Si dicono semiconduttori a gap diretto quelli in cui l'incidenza di un campo elettromagnetico provoca una transizione diretta, ossia senza variazione del vettore d'onda  ${\bf k}$ . Posso dunque ricavare la densità di stati elettronici, e ricavare la probabilità di transizione; per fare ciò, devo verificare l'esistenza dello stato in cui intendo transire, e verificarne la non occupazione, mediante la complementare della distribuzione di Fermi-Dirac. Vediamo ora come possiamo calcolare  $\alpha$ :

$$\alpha(\hbar\omega) \propto A \sum (P_{if} N_i N_f)$$

Studiamo dunque il coefficiente di assorbimento come proporzionale ad una densità congiunta di stati; per essere precisi,  $N_i$  rappresenta la densità di occupazione di stati iniziali, ossia si cerca l'occupazione dello stato di partenza (prima della transizione), e la non-occupazione dello stato di arrivo (al termine della transizione).

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Si noti che  $E_g$  è l'esatto energy gap, poichè abbiamo una transizione a gap diretto, e dunque non abbiamo variazione di vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , in seguito alla transizione di stati.

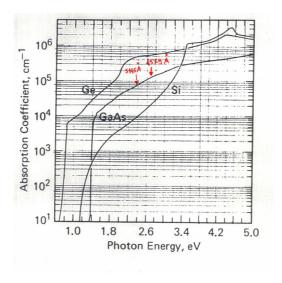
Potremo finalmente dire che, data l'energia del fotone  $E_f$ :

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \int g(E)f(E;T)g_C(E+\hbar\omega)[1-f(E+E_f;T)]dE$$

Si noti che però questa espressione in sè contiene tutte le transizioni possibili; di queste, ci interessano esclusivamente quelle a gap diretto, ossia con un salto in cui il vettore d'onda è invariante. Per poter fare ciò, potrei inserire nella funzione integranda una delta di Dirac, al fine di poter escludere tutte le transizioni meno quella che ci interessa, ossia quella a gap diretto. L'energia del fotone inoltre deve essere sufficiente ai fini di completare la transizione: se  $\hbar\omega < E_g$ , l'energia del fotone sarà insufficiente per affrontare la transizione, di conseguenza non avverrà alcun fenomeno di assorbimento. Se prendo un grafico sperimentale in cui cerco di ricavare l'andamento di  $\alpha$  al variare dell'energia, allora si verifica che:

$$\alpha \propto \sqrt{E}$$

Quando l'energia non raggiunge il gap, l'assorbimento crolla brutalmente; ciò è dovuto al fatto che non abbiamo alcuni fenomeni fisici non considerati. Abbiamo infatti solo considerato un semiconduttore ideale, e alcune transizioni; il semiconduttore intrinseco può presentare impurezze non inserite



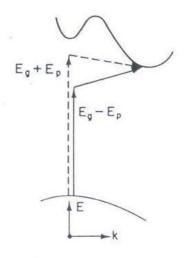
artificialmente, e dunque livelli interni al gap energetico, localizzati: gli elettroni di tali gap non sono mobili quali quelli degli atomi droganti da noi introdotti al fine di aumentare la conducibilità, e dunque certi fotoni, sottoposti a un campo elettrico, possono trasferire in altri modi la propria energia. Per questo l'andamento sarà regolare, ma con code, dette code di Urbach, che sono causate da fotoni poco energetici, che non riescono da soli a provocare la transizione di stato dell'elettrone, ma solo un'emissione fononica.

#### 11.2.2 Assorbimento indiretto di fotoni

Di solito possiamo avere, oltre a fotoni, anche fononi, dotati di una certa energia e vettore d'onda. Si parlerà a questo punto di un'interazione a tre particelle; si tenga conto che restan comunque valide la conservazione dell'energia, e la conservazione del momento. Consideriamo il fonone, e confrontiamolo con il fotone: il vettore d'onda dei fononi sarà confrontabile con quello degli elettroni, e dunque quello dei fotoni sarà inferiore a quello dei fononi. L'energia, al contrario, sarà molto inferiore a quella dei fotoni, e dunque avremo un'interazione in cui i fotoni provocheranno la variazione di energia dell'elettrone, e i fononi la variazione del loro vettore d'onda; non si parlerà più di transizione diretta di elettroni, in seguito ad assorbimento di fotoni, in quanto il vettore d'onda  ${\bf k}$  non risulterà più essere invariante rispetto all'assorbimento.

L'assorbimento di fotoni attraverso transizioni indirette dunque richiedono l'interazione di un elettrone con un fotone ed una vibrazione reticolare, creata o assorbita che sia: i fononi non devono per forza essere emessi, ma possono anche essere assorbiti; in entrambi i casi, si avrà un fenomeno di

deviazione del vettore d'onda. Avremo in totale una transizione dovuta ad un'interazione del tipo: Fotone - Elettrone - Fonone



Come sempre posso considerare anche solo una delle zone di Brillouin, esattamente come nei casi precedentemente studiati di transizioni. Come già detto, sia l'emissione che l'assorbimento del fonone possono provocare una transizione indiretta. Il fotone incidente fornisce energia all'elettrone, e la vibrazione già esistente nel materiale può essere assorbita, fornendo energia. Possiamo pensare a una cosa simile: dato un semiconduttore in cui il massimo livello energetico della banda di valenza ha un vettore d'onda k diverso da quello del minimo livello energetico della banda di conduzione, e il nostro fotone non imprime un'energia sufficiente a far transire l'elettrone, una transizione a gap diretto non potrebbe avvenire; tuttavia, se abbiamo una vibrazione reticolare, un fonone emesso dal reticolo può deviare l'elettrone, modificandone il vettore d'onda, e così permettere la transizione a gap indiretto. Schematizziamo ora tutte le possibilità, tenendo conto dei due principi finora rilevati:

- ullet Un fotone può imprimere esclusivamente una variazione di energia E all'elettrone, poichè il suo vettore d'onda è trascurabile rispetto a quello dell'elettrone;
- Un fonone può imprimere esclusivamente una variazione del vettore d'onda **k** dell'elettrone, poichè la sua energia è trascurabile rispetto a quella dell'elettrone; la variazione può avvenire sia in un verso che nell'altro, a seconda se il fonone è assorbito o emesso dal sistema.

Si considera la seguente convenzione: se il fonone viene assorbito, allora considereremo una variazione positiva del vettore d'onda; se il fonone viene emesso, considereremo una variazione negativa del vettore d'onda; definite  $E'_e$  l'energia dell'elettrone dopo l'interazione,  $E_e$  l'energia prima delle interazioni dell'elettrone,  $E_{fot}$  l'energia dei fotoni,  $\mathbf{k}'_e$  il vettore d'onda dell'elettrone dopo le interazioni,  $\mathbf{k}_e$  il vettore d'onda prima le interazioni, e  $\mathbf{k}_{fon}$  il vettore d'onda del fonone in valore assoluto, schematizziamo le interazioni nel seguente modo:

$$\begin{cases} E'_e \approx E_e + E_{fot} \\ \mathbf{k}'_e \approx \mathbf{k}_e \pm \mathbf{k}_{fon} \end{cases}$$

La convenzione deriva da queste osservazioni: se viene ceduto dal reticolo un fonone, l'elettrone perderà quantità di moto, e dunque vettore d'onda  $\mathbf{k}$ ; al contrario, se viene assorbito, la quantità di moto dell'elettrone aumenterà, e di conseguenza il suo vettore d'onda

Da cosa dipende la presenza o meno del fonone, e la sua relativa interazione? Possiamo considerare il fonone come bosone, e utilizzare dunque la funzione di distribuzione di Bose-Einstein: essa dovrà essere applicata alla temperatura T del sistema, e alla pulsazione  $\omega$ 

Consideriamo che dunque il numero dei fononi sia:

$$n(\omega;T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Si dimostra, partendo da ciò, che:

$$p_{emi} \propto n + 1$$

$$p_{ass} \propto n$$

L'occupazione dello stato vibrazionale sarà dunque proporzionale ai fattori sopra indicati.

Se considero transizioni in gap indiretto, quindi con un contributo del momento del fotone, avrò un coefficiente di assorbimento dove non limiterò più le transizioni con conservazione del vettore d'onda **k**, come avevamo fatto prima proponendo di introdurre all'interno della funzione integranda una delta di Dirac, ma considererò tutte le possibili transizioni. Dovrò dunque inoltre moltiplicare anche per la funzione di distribuzione di Bose-Einstein e per la densità degli stati fononici. Avrò dunque due contributi: il coefficiente di assorbimento totale sarà:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_a(\hbar\omega) + \alpha_e(\hbar\omega)$$

Dove i due contributi,  $\alpha_a$  (assorbimento), ed  $\alpha_e$  (emissione), sono formulati come segue:

$$\alpha_a(\hbar\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_g + E_{fon})^2}{e^{\frac{E_{fon}}{kT}} - 1}$$

$$\alpha_e(\hbar\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_g + E_{fon})^2}{1 - e^{\frac{E_{fon}}{kT}}}$$

A basse temperature, avrò pochi fononi, e dunque un contributo  $\alpha_a$  trascurabile, perchè intrinsicamente il sistema non avrà molte vibrazioni a causa dello scarso moto di agitazione termica, ma invece avrà possibilità di emetterne, e dunque per temperature basse, prevarranno i fenomeni di emissione fononici.

Potrò dunque attuare transizioni oblique. A volte, in realtà, è possibile fare uso del gap diretto, anche se molto maggiore di uno indiretto, se non avremo transizioni oblique, e se il fotone avrà un'energia  $\hbar\omega$  superiore all'energy gap.

Si può dimostrare che, studiando transizioni a gap indiretto, si ha un coefficiente  $\alpha$  dipendente dal quadrato dell'energia:

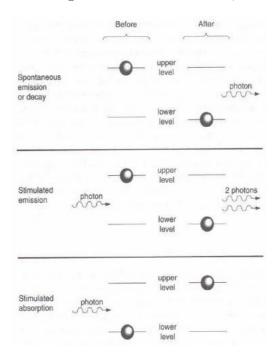
$$\alpha \propto E^2$$

Oltre a questi tipi di transizione, per energie più piccole potrò avere transizioni semplicemente da una parte all'altra della banda di conduzione, o da una banda di conduzione ad un'altra. Si è soliti parlare di transizioni interbanda, parlando di fenomeni di questo tipo. Possiamo intuire che maggiore sarà la transizione che si intende fare, minore sarà la probabilità che avvenga, poichè per poter variare di molto il vettore d'onda, o per poter variare molto l'energia, serviranno molti fotoni e molti fononi, e sarà improbabile avere una quantità di fononi tale per cui si possa fare transizioni oblique molto lunghe. Se invece abbiamo una grossa quantità di energia fotonica, potremo comunque fare salti non indifferenti, ma diretti.

## Capitolo 12

## Processi di emissione spontanea e stimolata

Come abbiamo già detto nel capitolo precedente, durante la transizione è possibile che si generi un fotone secondario: un fotone assorbito dal materiale, ricombinandosi, può infatti generare un altro fotone;



Come vediamo esistono tre sostanziali casistiche, tre possibili comportamenti del materiale:

1. Emissione spontanea: dopo un certo lasso di tempo, avrò, in seguito ad una transizione elettronica avvenuta spontaneamente, un'emissione

di un fotone; in questo caso il solido non è stato investito da radiazione elettromagnetica, ma, spontaneamente, come suggerisce il nome del fenomeno, emette un fotone in seguito ad una transizione dell'elettrone da un livello energetico ad uno inferiore. I fotoni emessi per emissione spontanea avranno energia uguale, ma fase e direzione diverse.

- 2. Emissione stimolata: incidiamo contro il corpo una radiazione elettromagnetica, sotto forma di un fotone di energia  $\hbar\omega$ ; si suol dire che abbiamo a questo punto stimolato il solido. Il fotone potrebbe ricombinarsi, interagendo con l'elettrone che si trova ad un livello alto, e dunque potrebbe avvenire una transizione da questo livello energetico ad uno inferiore, e potrebbero uscire due fotoni: uno era quello di partenza, con lo stesso quantitativo di energia, e un altro simile a quello di partenza, con la stessa energia, direzione e fase dell'altro fotone.
- 3. Assorbimento stimolato: dato un elettrone che si trova ad un determinato livello energetico, ed un fotone incidente sull'atomo, esso può provocare una transizione dell'elettrone, che passerebbe ad un livello energetico superiore, e non esserci emissione di tipo radiativo.

Abbiamo introdotto dunque in modo qualitativo queste tre possibilità di emissione e assorbimento da parte di un solido; studiamo ora le densità di probabilità che esse avvengano, in determinate situazioni. Riprendiamo dunque i tre casi, considerando le probabilità che avvengano:

1. Consideriamo il fenomeno di emissione spontanea, e quindi supponiamo di non investire il sistema con un fotone; consideriamo di avere due densità di popolazione dei livelli energetici in cui l'elettrone può trovarsi:  $N_u$  si riferisce al livello energetico più alto,  $N_l$  al livello energetico più basso. Applicando la statistica di Maxwell-Boltzmann, possiamo dire che il rapporto tra le due densità sarà:

$$\frac{N_u}{N_l} = e^{-\frac{E_u - E_l}{kT}} = e^{-\frac{-E_{ul}}{kT}}$$

 $\Delta E_{ul}$  rappresenta il gap di energia tra il livello inferiore e quello superiore; Definiamo ora una probabilità che avvenga un fenomeno di transizione dal livello superiore a quello inferiore, ossia un fenomeno di emissione spontanea,  $A_{ul}$ ; per calcolare il numero di emissioni spontanee su unità di tempo e volume, dovremo considerare questo fatto: l'elettrone deve trovarsi al livello superiore, e deve avvenire l'emissione spontanea. Quindi, il numero di emissioni spontanee su unità di tempo e volume sarà:

$$N_{em.sp.} = N_u \cdot A_{ul}$$

2. Consideriamo ora il fenomeno di emissione stimolata: investiamo il solido con una radiazione elettromagnetica, e dunque con un fotone  $\hbar\omega$ . Consideriamo la probabilità che avvenga un fenomeno di emissione stimolata, ossia una transizione dallo stato superiore a quello inferiore, con relativa emissione di radiazione fotonica (che vedremo dopo)  $B_{ul}$ ; dovremo considerare inoltre, perchè avvenga effettivamente la transizione, che dovrà essere occupato dall'elettrone il livello energetico superiore, e dunque  $N_u$ . Avendo inoltre una radiazione fotonica  $\hbar\omega = h\nu$ , dovremo considerare oltre alle densità di popolazione dello stato inferiore e alla probabilità di transizione, anche la densità di energia associata a fotoni di frequenza  $\nu_{ul}$ ,  $u(\nu)$ . Il numero di emissioni stimolate su unità di tempo e volume questa volta sarà dato da:

$$N_{em.st.} = N_u \cdot B_{ul} \cdot u(\nu)$$

3. La probabilità che avvenga un fenomeno di assorbimento stimolato è dato dalla probabilità che l'elettrone si trovi al livello energetico basso  $N_l$ , che la radiazione elettromagnetica investente il solido abbia densità di energia associata  $u(\nu)$ , e che avvenga una transizione dal livello inferiore al livello superiore, stimolata,  $B_{lu}$ . In questo caso, il numero di assorbimenti stimolati sarà dato da:

$$N_{ass.st.} = N_l \cdot B_{lu} \cdot u(\nu)$$

I coefficienti A e B finora citati, ma non ancora definiti, sono i cosiddetti Coefficienti di Einstein, riguardanti le possibilità di fenomeni stimolati o spontanei. Einstein studiò la probabilità che uno dei tre eventi piuttosto che un altro avvenisse; i coefficienti sono ricavabile in questo modo: consideriamo il rapporto tra la densità di popolazione del livello superiore su quella del livello inferiore:

$$\frac{N_u}{N_l} = e^{-\frac{E_u - E_l}{kT}}$$

Consideriamo il fatto, partendo da ciò, che se il sistema si trova in equilibrio, il numero di transizioni dal livello superiore a quello inferiore deve eguagliare il numero di transizioni dal livello inferiore a quello superiore:

$$N_u A_{ul} + N_u B_{ul} u(\nu) = N_l B_{lu} u(\nu) \Longrightarrow u(\nu) = \frac{N_u A_{ul}}{N_l B_{lu} - N_u B_{ul}}$$

Unendo le due cose, e dividendo per  $N_u$ , otteniamo che

$$u(\nu) = \frac{A_{ul}}{B_{ul}} ([\frac{B_{lu}}{B_{ul}}] e^{\frac{\hbar \omega_{ul}}{kT}} - 1)^{-1}$$

Ricordiamo il modello di emissione energetica del corpo nero:

$$u(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)}$$

A questo punto confronto le due funzioni di densità energetica dei fotoni in funzione di  $\nu$ , in quanto hanno le stesse caratteristiche, poichè come già detto sia la Bose-Einstein, sia l'emissione di densità di energia del corpo nero, riguardano radiazioni elettromagnetiche all'equilibrio termico; vediamo che si ha equivalenza tra le due, solamente se

$$\frac{B_{lu}}{B_{ul}} = 1 \Longrightarrow B_{lu} = B_{ul}$$

e se

$$\frac{A_{ul}}{B_{ul}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

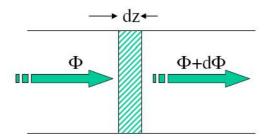
Abbiamo ricavato questi parametri, per poter fare un'osservazione molto interessante: il rapporto tra l'emissione spontanea e l'emissione stimolata, ossia:

$$\frac{B_{ul}u(\nu)}{A_{ul}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ul}}{kT}} - 1}$$

Perchè vi sia un contributo significativo dell'emissione stimolata, per  $h\nu \sim 2,5eV$ , dovremmo avere una temperatura  $T\sim 33000K$ , e dunque assurda. Per una temperatura che può interessarci, come quella ambiente, quindi  $T\sim 300K$ , l'emissione stimolata ha un contributo del tutto irrisorio, e dunque vi è un'enorme dominanza dell'effetto di emissione spontanea.

Esistono dei sistemi per aumentare la probabilità dell'emissione stimolata, inducendo nuove transizioni; la tattica che si utilizzerà, consisterà nello spopolare l'altro livello energetico, con un processo di assorbimento. Per poter far ciò, dovrò attuare un'inversione di popolazione dei livelli energetici; in questo modo, potremo ottenere un dispositivo LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Otterremo in questo modo una luce monocromatica, poichè provocata da un fascio coerente di fotoni, derivante dal fatto che stimoliamo la fuoriuscita di fotoni con altri fotoni, tutti questi con stessa energia, fase, direzione. Esistono diversi processi, in grado di invertire la popolazione dei livelli energetici, o mediante campi elettrici, o in processi propri dei semiconduttori.

Prendiamo una porzione di materiale, e incidiamo da un lato con un fascio di fotoni; il flusso dovrebbe procedere con sempre meno fotoni, all'interno del materiale, per il processo di assorbimento;



Se avessimo invece in predominanza le emissioni stimolate, vedremmo ciò:

$$d\Phi = \Phi \gamma dz$$

Cioè, al posto del processo di assorbimento come il precedente, con davanti il segno -, abbiamo un processo di amplificazione, in seguito alla ricombinazione dei fotoni. Per essere precisi, ho un fenomeno di amplificazione ottica. Data la sezione  $\sigma$  di urto,

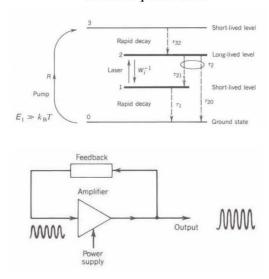
$$d\Phi = \Phi\sigma(N_u - N_l)dz$$

Man mano che dunque il flusso avanza nel solido, data l'inversione di popolazione, esso aumenta, poichè abbiamo un'amplificazione ottica anzichè un assorbimento. Tutto ciò, a spese di un qualche processo che mantiene la popolazione dei livelli energetici invertita.

Finora abbiamo visto un livello semplificato di laser con due livelli energetici; sono stati progettati dispositivi molto più efficienti, con tre, quattro livelli, due dei quali vengono sempre utilizzati come principali, mentre gli altri in qualche modo facilitano l'inversione di popolazione, ottimizzando il processo di amplificazione del laser. Ciò è paragonabile ad avere delle sorte di serbatoi in più, avendo, con la stessa energia spesa per il processo di inversione, dunque, un rendimento migliore.

Un laser sfrutta l'emissione stimolata e l'amplificazione per emettere luce coerente; ho un circuito di questo tipo:

#### Sistema a quattro livelli



I fotoni entreranno nell'amplificatore ottico e ne usciranno amplificati; a questo punto entreranno nel feedback, dove vi è un sistema di specchi. All'interno del feedback i raggi luminosi continueranno a oscillare, e ad aggiungersi, fino a quando non raggiungeranno un'intensità sufficiente da poter uscire dal circuito, e così essere emessi dal dispositivo. Questo mediante specchi parzialmente trasmittenti, che permettono di far passare solo una parte dei raggi, quelli più intensi.

Come già detto, il dispositivo laser si basa sulla disponibilità di transizioni, e quindi su di un'alta probabilità che queste avvengano; di conseguenza, favoriti per la progettazione di dispositivi laser saranno i semiconduttori a gap diretto, in quanto in essi le probabilità di transizione dipendono solo da fotoni ed elettroni, e non richiedono dunque transizioni oblique in cui devono intervenire anche fononi, per variare il vettore d'onda. L'arseniuro di gallio è ad esempio un ottimo semiconduttore per costruire dispositivi laser, a causa della sua proprietà di essere a gap diretto (e quindi avere il massimo livello energetico della banda di valenza allo stesso vettore d'onda del minimo livello energetico della banda di conduzione).

#### 12.1 Diodo Laser

Facciamo solo un cenno di quello che può essere un esempio di un processo su cui basarci per progettare un dispositivo laser basato su semiconduttori: il diodo laser. Questo si basa sulla cosiddetta giunzione p-n: se prendiamo

un semiconduttore drogato p, ed uno drogato n, avvicinandoli (saldandoli tra loro), otteniamo una giunzione p-n: in questo modo, avremo moltissime coppie elettrone-lacuna. A questo punto, avremo molti elettroni in banda di conduzione, e molte lacune in bande di valenza, ma avremo anche, in mezzo, una barriera di potenziale, tra la regione p e quella n. Questa, ci impedisce di omogeneizzare la distribuzione tra lacune ed elettroni; applicando una differenza di potenziale  $\Delta V$ , si riesce a ridurre la barriera, e ad avere un ingente flusso di cariche; in questo tipo di laser, con questo processo di applicazione di tensione ai capi della giunzione, si dice che si ha una polarizzazione della giunzione. Al contempo, dunque, creerò nella giunzione una banda di conduzione piena di elettroni e una di valenza piena di lacune, e così avremo attuato in modo operativo l'inversione di popolazione.

## Capitolo 13

# Introduzione alle tecnologie microelettroniche

Introduciamo ora un capitolo più pratico in questi appunti, basandoci sulla teoria che abbiamo finora visto; cercheremo ora di studiare tecnologie fondate su ciò che abbiamo finora analizzato sotto un punto di vista puramente teorico. Studieremo la realizzazione di strutture a base semiconduttiva, di diverso tipo, in breve.

#### 13.1 Semiconduttori massivi

Partiamo dal voler costruire un semiconduttore estremamente puro; noi vogliamo arrivare ad un cristallo ideale, quindi vogliamo arrivare a realizzare una struttura con una densità di impurità inferiore a  $10^9 \ atomi/cm^3$ . Vogliamo dunque capire come eliminare, mediante processi di diverso tipo, le impurità non intenzionali, ossia quelle non inserite volontariamente dall'uomo. Esistono diversi processi di crescita del cristallo, da attuare al fine di ottenere il nostro obiettivo; prima di tutto, facciamo alcuni cenni alle classificazioni dei cristalli, per capire a cosa vogliamo arrivare:

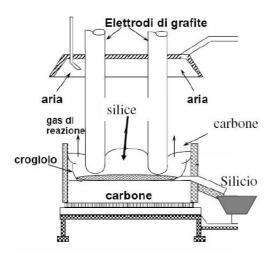
- Monocristalli: strutture atomiche assolutamente ordinate; spostandomi su di essi, la periodicità del cristallo non varia, in qualsiasi suo punto.
- Policristalli: strutture meno ordinate dei monocristalli: abbiamo zone dotate di una periodicità, ma non uniforme su tutto il cristallo, a causa di rotazioni degli angoli di legame.
- Solidi Amorfi: in questi vi è un ordine, ma solo localmente; di fatto, non vi è periodicità tra zone adiacenti.

Tutte e tre le cristallografie hanno utilità: da un lato, i monocristalli sarebbero i più utili, i più perfetti, però sono anche i più costosi e difficili da realizzare, di conseguenza bisogna essere in grado, a seconda del progetto, di scegliere la giusta cristallografia, considerando anche il budget a disposizione, e il tipo di dispositivo che si vuole costruire.

Come si realizza un monocristallo di silicio? Esistono alcuni step da seguire, partendo dalla materia grezza per arrivare fino al solido con densità di impurità propria del monocristallo (i famosi  $10^9 \ atomi/cm^3$ ).

Partiamo dalla silice, dalla comune sabbia, e la inseriamo in un forno in cui viene mescolata e macinata assieme a del materiale a base di carbonio (come può essere il comune carbone); il biossido di silicio viene ridotto in silicio, mentre l'ossido di carbonio viene evacuato sotto forma di gas: la reazione sarà la seguente:

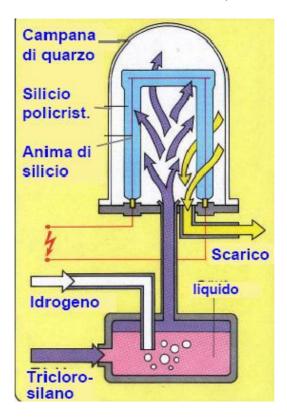
$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si(solido) + 2CO(gas)$$



Questo processo deve durare circa 8 giorni, con una temperatura del forno intorno ai 2000C. Il silicio che si otterrà a questo punto sarà di grado metallurgico: la sua purezza è del 98% circa. Da questa fase uscirà del silicio in stato liquido, che potrà essere raccolto in un crogiolo. Questo silicio non è adatto all'uso in ambito elettronico. Sono dunque necessari altri processi di purificazione, al fine di raggiungere il livello di monocristallo. Il primo sarà far reagire il silicio con dell'acido cloridrico: avremo anche in questo caso la formazione di due componenti volatili; vediamo la reazione:

$$3HCl + Si \longrightarrow HSiCl_3 + H_2$$

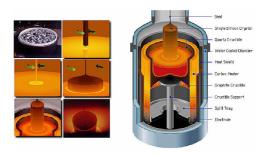
Sufflando idrogeno, è possibile purificare ulteriormente il triclorsilano, allo stato liquido, in un contenitore: il contenitore viene connesso con un reattore a vuoto, dove estraggo l'aria mediante una pompa a vuoto, mantenendo una pressione dell'ordine di  $10^{-6}$  Tor, e in cui vi è un substrato, un'anima di silicio policristallino; questa viene riscaldata, e il triclorsilano viene gorgogliato e fatto dunque inserire nel reattore in fase gassosa; la reazione provocata dall'alta temperatura, tra il substrato e il triclorsilano fa sì che il silicio venga depositato sull'anima, e si formi una sorta di carota di silicio che segue il profilo dell'anima di silicio introdotta nel reattore;



Questo silicio depositatosi sull'anima sarà molto più puro del precedente, di grado policristallino, se vogliamo già di grado elettronico, ma non ancora monocristallino; per ottenere un grado simile di purezza, dobbiamo ancora effettuare alcuni step. Esistono a questo punto due principali metodi per ottenere la massima purezza del cristallo:

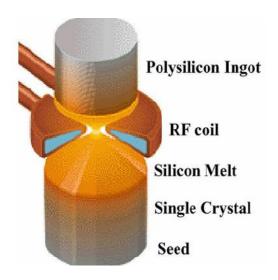
1. Il metodo Czochralski: si prende il nucleo policristallino ora ottenuto, questa sorta di carota policristallina, e si inserisce in un crogiolo di quarzo, o comunque di un materiale in grado di sopportare una temperatura sui 1500C. Inseriremo il crogiolo col tritato all'interno

di questo forno, mantenuto alla temperatura di circa 1500C, temperatura di liquefazione del silicio, e il silicio sarà liquefatto. A questo punto, caleremo lentamente nel forno una barretta alla cui estremità avrò fissato un pezzetto di silicio purissimo, detto seme, già al grado monocristallino. Il nostro seme verrà messo a contatto col silicio fuso nel crogiolo, e, girando lentamente e risalendo, il gradiente termico tra il crogiolo e l'esterno farà solidificare il silicio, finalmente monocristallino, intorno al seme. La carota finale avrà un diametro di circa 20-30cm, e potrà essere lunga anche 2m



2. Un altro metodo, più fine, è il cosiddetto float zone process, o metodo a zona flottante: si prende la carota di silicio policristallina, ricavata dal processo precedente, si taglia un pezzo, dalla struttura ad U, ottenendo un cilindro di silicio policristallino, e mediante un forno induttivo, ossia mediante una bobina in cui circola una corrente elettrica, porto alla temperatura di fusione solo una zona, trasferendo energia polarizzando la bobina con una radiofrequenza nell'ordine di circa  $10 \, Mhz$ . Scaldando il mio sistema localmente otterrò due effetti; da una parte, il sistema si riarrangia, in modo da costituire un monocristallo: si prende un cubetto di silicio monocristallino, un seme, e si mette a contatto con la carota monocristallina, così si scalda l'interfaccia tra il seme monocristallino e la carota policristallina, così verran riprodotte, sulla carota, le caratteristiche del silicio monocristallino; l'altro effetto è quello che io, in questo modo, posso ulteriormente ridurre le impurezze del materiale, quindi, dato un monocristallo, posso ulteriormente riscaldare il materiale, e togliere ulteriori impurezze. Ciò talvolta si applica su carote già trattate con il metodo Czochralski.

Ottenuta la nostra carota monocristallina, la tagliamo con seghe diamantate, e otteniamo i cosiddetti wafer di silicio. In commercio si riescono a trovare wafer di silicio con raggio di circa 30 cm. Oltre, sarebbe possibile



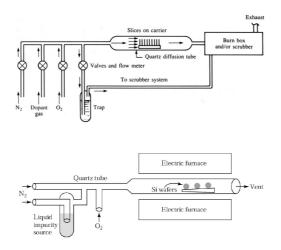
produrne, mediante modifiche al metodo Czochralski, però a discapito della purezza del wafer.

# 13.2 Drogaggio dei Semiconduttori: diffusione e impiantazione ionica

Esistono diversi metodi per drogare un wafer di silicio; un primo sistema, molto rudimentale, consiste nell'introdurre all'interno del silicio fuso, nel crogiolo, una certa quantità di droganti; se ho però intenzione di drogare in modo più elaborato, come drogare selettivamente alcune zone particolari del mio semiconduttore, per esempio per progettare una giunzione, o creare un canale particolarmente conduttivo, dovrò drogare attraverso due tipi particolari di processi:

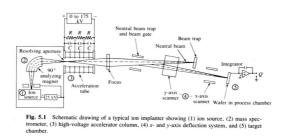
• Diffusione: dato il mio wafer di silicio, vi impianto un film sottile, una maschera dura contenente un drogante quale un metallo piuttosto che un biossido di silicio, di qualche micron, apro una finestra sul semiconduttore mediante processi litografici (che analizzeremo in seguito), e metto a contatto con l'esterno solo una regione del semiconduttore; avrò una diffusione dei droganti all'interno della matrice di silicio, in prossimità della regione che ho appena aperto. Potrò controllare il drogaggio, mediante la quantità di drogante che inserirò nel film sottile. Questo processo ha il vantaggio di essere a basso costo, in quanto per realizzarlo posso utilizzare dei reattori ad alte temperature, ed insufflare atomi droganti attraverso sorgenti solide, liquide o gassose (come nei disegni); tuttavia, la concentrazione del drogante non è estremamente

controllata, e se ho bisogno di un controllo molto fine della concentrazione la diffusione non sarà abbastanza sofisticata. Un'impurezza, di tipo p piuttosto che di tipo n, può diffondersi all'interno della matrice in diversi modi: vi potrebbe essere una diffusione interstiziale, ossia gli atomi potrebbero occupare interstizi, tra un atomo di silicio ed un altro; in questo caso, l'impurezza non è elettronicamente attiva: io ho la creazione di livelli donori, soltanto quando la diffusione è di tipo sostituzionale. Durante il processo di diffusione, comunque le posizioni interstiziali possono essere occupate quando vi è il processo di migrazione, le impurezze possono migrare da una parte ad un altra del materiale, per avere omogeneità nella distribuzione del drogante. Ad alte temperature, questo processo di diffusione delle impurità è facilitato. Dal punto di vista tecnologico, il processo di diffusione si può attuare come già detto mediante sorgenti di impurezze gassose, usando il diborano, la fosfina, l'arsina, estremamente tossici per l'uomo; i gas vengono insufflati all'interno del reattore ad alta temperatura, mediante l'insufflaggio di gas guida, come azoto, idrogeno, ossigeno, in grado di creare una sorta di atmosfera-guida. Esistono anche processi che partono da sorgenti liquide, partendo da biclorarsenico, o altri, che vengono resi tendenzialmente aeriformi gorgogliando dell'azoto all'interno dei tubi che li trasporteranno verso il reattore.



• Impiantazione ionica: innanzitutto prendo alcuni atomi droganti, come ad esempio del fosforo (come abbiam già visto teoricamente), li ionizzo, estraendo elettroni a questi atomi di fosforo, e li sottopongo a un forte campo elettrico, per spararli in particolari regioni del mio semiconduttore massivo. Questi atomi, come dei proiettili, si impianteranno nel semiconduttore; la concentrazione dipenderà sostanzialmente

da due fattori: la massa degli ioni impiantati, e dall'energia con cui vengono sparati all'interno della matrice semiconduttiva. Attraverso il controllo dell'energia, posso avere un ottimo controllo dei droganti all'interno della matrice semiconduttiva, ma d'altra parte, è possibile danneggiare la matrice stessa, producendo dei difetti all'interno della matrice monocristallina. Inoltre, il processo è molto più costoso, in quanto bisogna avere a disposizione un acceleratore di ioni, e bisogna ritrattare, in seguito al processo, la matrice, facendo ricuocere il materiale, e così riarrangiandone gli atomi. Per realizzarla, utilizzerò dunque un apparato abbastanza costoso, ossia l'acceleratore di ioni; parto da una sorgente ionica: utilizzo un filamento di tungsteno attraversato da una corrente elettrica che emette elettroni in modo più o meno controllato. Questi vanno a urtare atomi di drogante in fase gassosa, come la fosfina come prima; ionizziamo dunque gli atomi droganti in fase gassosa. Questi potranno essere facilmente trasportati mediante l'uso di un campo elettrico; faremo dunque passare il nostro flusso di ioni droganti mediante un campo elettrico, che lo accelererà. Il flusso uscirà e finirà in uno strumento detto spettrometro di massa: esso è un sistema in cui applico un intenso campo magnetico, che interagisce con gli ioni precedentemente accelerati; applicando un campo magnetico ortogonale alla traiettoria di uscita dello ione accelerato, la traiettoria sarà deviata dalla forza di Lorentz, secondo un certo raggio di curvatura. A seconda della massa e a seconda della velocità dello ione, avrò un raggio di curvatura più o meno pronunciato. Se il gas accelerato precedentemente dunque era impuro, in questo modo a seconda della massa delle singole particelle esse verranno deviate in una direzione piuttosto che in un'altra, garantendo purezza, variando l'intensità del campo magnetico. A questo punto, si accelera il flusso purificato di ioni, e mediante coppie di piastre conduttive parallele, si potrà deflettere ulteriormente il fascio di ioni, applicando tra le piastre una differenza di potenziale controllata. Il pennello di ioni si potrà muovere a nostro piacimento mediante la modifica delle differenze di potenziali delle due coppie, e così si potrà disegnare il pattern che si è progettato sul wafer di silicio. Il profilo di concentrazione del drogante dipende dal tipo di drogante, e dunque dalla massa, dall'energia con cui viene sparato nella matrice solida, e dal numero di droganti che vengono iniettati nel semiconduttore. I droganti si distribuiscono secondo gaussiane, all'interno del solido, in funzione della profondità di penetrazione. Man mano che io vario l'energia cinetica di incidenza del flusso di ioni, il profilo della gaussiana sarà traslato e variato (variazione di concavità); gli ioni risentiranno infatti degli elettroni interagenti con gli ioni positivi, e vi saran processi di scattering durante l'impiantazione a causa di queste interazioni, ma il profilo sarà sempre quello di una normale. Potrò anche modulare la concentrazione assoluta, aumentando la concentrazione di atomi, come già detto. Come già detto, l'impiantazione ionica danneggia il materiale; la struttura si allontana dunque da quella del monocristallo ideale. La distribuzione come prima può essere interstiziale o sostituzionale, quindi devo far sì da spostare le impurezze in modo più omogeneo, e in siti sostituzionali. Riscaldando il materiale, con un processo di annealing termico, il profilo dalla gaussiana precedente si allargherà notevolmente, omogeneizzandosi e ristrutturandosi. Per rendere omogenea la distribuzione, partendo al posto di profilo gaussiano, è possibile depositare un film sottile di ossido di silicio, e impiantare ionicamente; il profilo seguirà una gaussiana, che partirà dal film sottile però, e quindi poi rimuovendo il film di ossido di silicio il drogante sarà più omogeneo, perchè la parte della gaussiana di picco finirà sul film. Per ampliare la regione di drogante, potrei impiantare il mio materiale in successivi passi, a diverse energie, ottenendo un profilo simile ad una somma di gaussiane, abbastanza omogeneo quindi: una sorta di gradino.

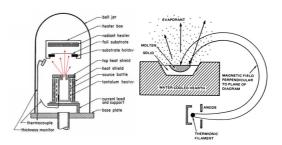


#### 13.3 Deposizione di film sottili

Si vuole ora capire come è possibile depositare film sottili al di sopra di un semiconduttore massivo: un film sottile può essere composto da un metallo, da un dielettrico, anche dallo stesso tipo di semiconduttore, magari con una purezza superiore rispetto a quella del semiconduttore passivo. Esistono diverse tecniche di sintesi, di crescita di film, il cui spessore può variare da qualche centinaio di nm a qualche  $\mu m$ . Esistono due grosse categorie di sintesi

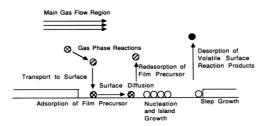
• Physical Vapor Deposition: la sintesi fisica o PVD consiste nella deposizione di un film sottile a partire da una fase gassosa, che si andran

a depositare su di una superficie fredda, o almeno più fredda del gas che intendiamo depositarvi. Il gas viene prodotto mediante particolari procedure che ora descriveremo: immaginiamo di avere una sorgente gassosa che possiede gli atomi che io ho intenzione di depositare per crescere il film sul mio substrato semiconduttivo. Posso utilizzare ad esempio l'effetto Joule: se faccio passare corrente in un metallo, esso si scalda e alza dunque la propria temperatura. Si può usare dunque dei crogioli metallici, ad esempio di molibdeno, si fa passare una corrente notevole, riscaldando il contenitore, portando la sua temperatura a diverse centinaia di gradi, anche al migliaio. Nel crogiolo si dovran posizionare a questo punto pezzi del materiale che io intendo depositare sotto forma di film sottile. Il materiale vaporizzato tende ad andare verso l'alto, e a condensare su di una superficie fredda, che sarà il substrato semiconduttore. Per avere un efficiente passaggio dalla sorgente solida e poi gassosa, al substrato, dovrò applicare un ambiente di alto vuoto, e quindi con una pressione intorno ai  $10^{-5}Pa$ , ottenuta mediante un sistema di pompaggio a vuoto (un medio-alto vuoto). Se non praticassi questo vuoto, gli atomi del metallo urterebbero contro atomi dell'atmosfera circostante, ancora prima di raggiungere il substrato, e dunque non si potrebbero depositare. Garantirò dunque un lungo libero cammino medio tra sorgente solido/gassosa e substrato. Un'alternativa all'effetto Joule è il sistema a cannone elettronico: dato un crogiolo, anzichè scaldarlo lo si irradia con un fascio di elettroni, dotati di un'energia dell'ordine di 10keV. Gli elettroni, emessi da una sorgente, verran deviati con lenti elettromagnetiche, e focalizzati su di una regione del crogiolo contenente il materiale da vaporizzare. Con questo metodo è possibile vaporizzare materiali estremamente altofondenti, come il cromo, utilizzando l'effetto Joule. Si elimina dunque il vincolo dell'alta temperatura di sublimazione.



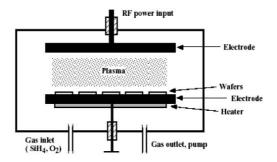
• Chemical Vapor Deposition: la sintesi chimica da fase vapore o CVD consiste insufflo in un reattore contenente il substrato su cui intendo

sintetizzare il film sottile un gas rappresentante il precursore del materiale che intendo sintetizzare: questo gas non sarà a differenza di prima il materiale stesso in uno stato aeriforme, ma un gas che lo contiene; per esempio, se voglio produrre dell'alluminio, insufflerò trimetilalluminio, del gas silano per del silicio, e così via. Il reattore riscalderà il substrato su cui si intende attuare la crescita, e dunque il semiconduttore verrà portato ad una temperatura piuttosto elevata, al livello da poter dissociare le molecole del gas insufflato nel reattore. Il gas silano verrà dissociato in silicio e idrogeno, e così gli atomi di silicio si troveranno a contatto con il silicio ad alta temperatura. Mediante effetto termico, dunque si provoca la dissociazione, e la deposizione del film sottile sul substrato, che avviene in modo controllato; il controllo dipenderà dalla concentrazione del gas, dalla temperatura del substrato, e dalla pressione a cui il sistema si trova. In microelettronica si usano pressioni di lavoro piuttosto basse, alcuni Tor. La CVD è comunque attuabile anche a pressione atmosferica. Il film sottile crescendo può essere strutturato secondo una struttura amorfa, policristallina, cristallina. Controllando atomo per atomo la struttura cresciuta, posso ottenere una purezza molto superiore a quella del semiconduttore massivo. Si formeran in principio delle sorte di siti di nucleazione, attorno i quali si formeranno le strutture omogenee sempre più espanse.



• Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: la PECVD è semplicemente una variante della CVD, in cui sfruttiamo l'assistenza del plasma: il plasma è considerato il quarto stato della natura, ed è una condizione di non equilibrio. Esso è costituito da atomi, molecole, non allo stato fondamentale, quindi in parte eccitate, in parte ionizzate, e dunque ho una miscela di atomi e molecole in parte eccitate, in parte alcune ionizzate. Questo stato è raggiungibile mediante particolari tecniche. Il metodo più classico è innescare il plasma mediante una radiofrequenza: consideriamo un condensatore a facce piane parallele, elettrodi piani paralleli; un elettrodo si pone a massa, l'altro collegato con un generatore di radiofrequenze, con frequenza dell'ordine di 13.56

MHz, per poter soddisfare alcuni criteri di compatibilità elettromagnetica. Il generatore di radiofrequenze polarizza la coppia di facce piane; sull'elettrodo a massa sistemo il substrato su cui voglio far avvenire la deposizione del film sottile. A questo punto insufflo all'interno del condensatore come prima il gas precursore del film sottile. La dissociazione del gas prima era dovuta all'alta temperatura dell'ambiente; questa volta, nel caso di polarizzazione innescata da una radiofrequenza, potrò innescare un regime di scarica elettrica tra una piastra e l'altra. Il dielettrico in cui avverrà la polarizzazione, sarà costituito dal gas precursore insufflato nel condensatore. Ciò che dunque provocherà questa volta la dissociazione non sarà la temperatura, ma il generatore di radiofrequenza, che trasferisce l'energia all'interno del condensatore e provocherà sia la dissociazione molecolare che un gran numero di elettroni causati dal regime di plasma innescato dalla radiofrequenza. Gli elettroni saran posti in oscillazione con la frequenza della radiofrequenza; questi urteranno con atomi neutri, ionizzando altri atomi. Avverrà una dissociazione causata da una reazione a catena, e quindi non ci sarà bisogno della temperatura per far avvenire il processo, per avere una deposizione molto efficiente. In realtà si usa riscaldare il substrato anche nella PECVD, ma con una temperatura dell'ordine di qualche centinaio di gradi, anche se molto inferiore rispetto alla CVD classica. I parametri per il controllo del processo PECVD, sono dunque la radiofrequenza, la composizione del gas, la pressione del sistema (circa pari a quella della CVD), il tempo di deposizione, e la temperatura del substrato.

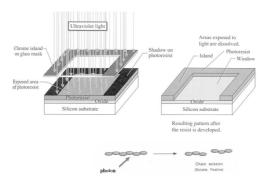


### 13.4 Litografia ed Etching

Si vuole realizzare, selettivamente, all'interno della matrice solida, uno scavo. Dato un semiconduttore, si intende praticare delle finestrelle con una

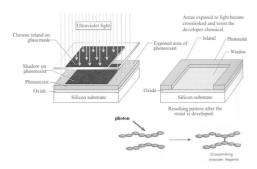
geometria particolare, e dunque riprodurre un particolare design sulla superficie o anche all'interno del sistema. Innanzitutto si attuano dei processi di litografia: uno di questi è la cosiddetta fotolitografia. Si prende il substrato, e vi si spalma sopra uno strato di un polimero fotosensibile: questo, se irradiato con particolari lunghezze d'onda e particolari energie, in una certa regione avrò modifiche delle caratteristiche fisico/chimiche. Esistono diverse tecniche di litografia:

• Un processo si basa sui resist positivi: dato un polimero, detto resist positivo, viene spalmato uniformemente sul wafer di silicio, e su questa struttura porrò la maschera, ossia un sistema che presenterà aperture e opacità, e che rispeccherà il design che si vorrà ottenere sul wafer di silicio. Alcune aree saran opache, altre trasmissive. Per ottenere ciò, si prenderanno ad esempio degli strati di quarzo, su cui si depositerà del cromo con una particolare geometria che si potrà progettare. Ponendo questa maschera sulla superficie del polimero che è stato precedentemente spalmato sul substrato, potrò far passar la luce solo in particolari regioni, ossia dove la maschera non presenta opacità. La luce passerà, e impressionerà il polimero; il polimero è rappresentabile come un sistema composto da catene estremamente lunghe, che, con il contatto con la luce, tenderanno a rompersi (caratteristica peculiare dei resist positivi rispetto a quelli negativi): incidendo la luce dunque le catene sottostanti ad una zona non opaca, vengono rotte, e il polimero viene strutturalmente indebolito, frammentizzato. A questo punto, mediante uno sviluppo chimico, il polimero indebolito può essere disciolto, mentre la parte non colpita dal raggio luminoso non sarà attaccata. A questo punto potrò aprire delle finestrelle nei confronti del semiconduttore massivo:



• Un altro processo è basato sui resist negativi: in questo processo, avrò un polimero, detto resist negativo, le cui catene sono sempre molto

lunghe, ma qui l'incidenza di luce farà sì che la matrice, anzichè indebolirsi, si rafforzi, interconnettendosi ulteriormente. Il materiale risulterà irrobustito dunque dai raggi luminosi. Quando a questo punto verrà sviluppata la struttura, la parte più tenace rimarrà intatta, mentre l'altra verrà disciolta come in precedenza. Si può dire che questa sia la struttura complementare della precedenza. Rispetto alla maschera non apro delle finestre, bensì rispetto al complementare della maschera.



A seconda del tipo di geometria, di design che si vuole conferire al semiconduttore, potrà tornare utile il resist positivo piuttosto che quello negativo. Ci chiediamo ora quanto piccole possono essere le finestrelle che si possono asportare dal semiconduttore. Qual è risoluzione delle finestrelle asportabili mediante fotolitografia? La risposta dipende dalla lunghezza d'onda del fascio luminoso che uso per effettuare il processo fotolitografico. L'ampiezza minima che posso riprodurre dalla maschera al polimero dipende dunque dalla lunghezza d'onda perchè, per fenomeni di diffrazione, posso riprodurre sul resist la geometria che mi ripropongo di conferire, dal progetto iniziale, solo per regioni che sono al più della dimensione della lunghezza d'onda (o meglio, della metà della lunghezza d'onda). Se si vuole aumentare la risoluzione spaziale, e dunque creare finestre particolarmente piccole, dovrò ridurre la lunghezza d'onda della radiazione incidente. Per questo motivo, nei moderni microprocessori, utilizzo lunghezze d'onda particolarmente piccole. In principio si utilizzavano lampade al mercurio (talvolta ancora utilizzate), anche se queste emettono radiazioni della lunghezza d'onda di 300 - 350 - 400 nm, dunque si otterrebbe come minima risoluzione possibile il mezzo  $\mu m$ . Usando particolari laser, nel medio/lontano ultravioletto, si può ottenere una risoluzione fino ad aprire finestrelle di qualche decina di nm.

Una tecnica alternativa alla fotoimpressione è esporre il sistema a elettroni: gli elettroni sono infatti caratterizzati da una lunghezza d'onda che dipende dalla relazione di De Broglie, e dunque dalla loro quantità di moto, quindi di fatto è possibile regolare la lunghezza d'onda corrispondente alla

quantità di moto dell'elettrone. Sottoponendo l'elettrone ad una differenza di potenziale cospicua, al livello di 10, 20, 30 keV. Si otterrà una lunghezza d'onda di circa 0.02 nm, molto inferiore ad una lampada di mercurio. Il problema a questo punto sarà direzionare il fascio di elettroni, ma di fatto il limite della lunghezza d'onda si può, con questa tecnologia, ritenere superato. Si potrà dunque litografare mediante deflessioni con una coppia di condensatori, e spostare il fascio elettronico sul substrato. Non ci sarà neanche bisogno di maschere, perchè sarà possibile deflettere mediante la sola variazione di differenza di potenziale tra le facce del condensatore, come nel caso precedentemente visto dell'impiantazione ionica. Esistono polimeri sensibili agli elettroni, che quindi possono rompere o altri che possono irrobustire alcune delle catene, come nei resist positivi e resist negativi. Per dispositivi in cui serve una bassissima dimensionalità, questo metodo è ottimale. Adesso si usano in fotolitografia comunque sorgenti luminose ben superiori a quelle visibili, quindi entrambi i metodi sotto questo punto di vista risultano essere validi.

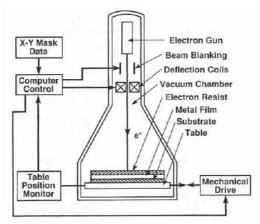
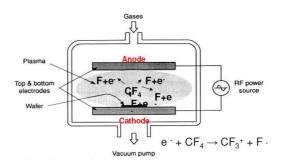


Figure 67. Schematic of an electron-beam exposure system.

L'ultimo step che rimane è riprodurre lo scavo ottenuto all'interno del polimero, mediante processi litografici, nel semiconduttore massivo o su eventuali film sottili. Esistono diverse tecniche di asportazione selettiva che sfruttano la mascheratura (resist per esempio), facendo continuare la struttura già iniziata dalla fotolitografia o elettrolitografia, sull'asse z, e dunque in profondità, mediante processi di etching da attacco ionico. Si tratterà di sistemi per ottenere dunque asportazioni selettive di semiconduttori.

Un sistema è assolutamente analogo alla PECVD: lo stesso reattore, addirittura, potrebbe essere utilizzato sia per crescere un film sottile o per asportare una parte di semiconduttore in modo selettivo. La differenza sta sostanzialmente nel gas che viene insufflato all'interno del reattore: avrò

sempre una coppia di piani paralleli, polarizzati mediante un generatore a radiofrequenza, con frequenza di circa 13.56 MHz, viene innescata un'oscillazione degli elettroni propria del plasma, ma con un gas con precursori che possono provocare un'ablazione della superficie del substrato, e quindi al posto di far crescere il film possono volatilizzare il substrato stesso, avrò ottenuto al posto di una crescita, un'asportazione. Ci possono essere etching di tipo fisico e di tipo chimico: nelle reazioni di tipo fisico, vi sono ioni che incidono e tendono ad impattarsi contro il substrato, asportandone e volatilizzandone una parte; nelle reazioni di tipo chimico, atomi neutri potrebbero reagire chimicamente, asportando mediante una reazione puramente chimica. Nel caso fisico, ho un etching anisotropo, con una direzione preferenziale che può essere quella normale alla superficie del substrato; nel caso chimico, l'etching è isotropo, e non vi è una direzione preferenziale dunque. Sarà anche possibile combinare sia l'etching chimico che quello fisico, ottenendo il design che ci si era ripromessi di rappresentare.



# Capitolo 14

# **Formulario**

## 14.1 Principi della Meccanica Quantistica

```
\begin{split} \mathbf{E} &= \hbar \mathbf{k} \\ \mathbf{p} &= \hbar \mathbf{k} \\ \mathbf{k} &= \frac{2\pi}{\lambda} \\ \omega &= 2\pi \nu \\ c &= \lambda \nu \\ \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \\ \hat{H} &= \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \\ &< \Psi_1 | \Psi_2 > = \int_{\Omega} \Psi_1^* \Psi_2 \mathbf{dr} \in \mathbb{C} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi &= [-\frac{\hbar^2}{2m} \delta + V(\mathbf{r})] \Psi \\ f(\mathbf{r}; t) &= A e^{i(kx - \omega t)} \\ E_{lib} &= \frac{p^2}{2m} \\ \hat{E} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \hat{p} &= -i\hbar \nabla \\ \hat{\mathbf{T}} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \\ \hat{\mathbf{k}} &= -i \nabla \\ \mathbf{L} &= \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times (-i\hbar \nabla) \\ \hat{L} &= \hat{L}_x \mathbf{u}_x + \hat{L}_y \mathbf{u}_y + \hat{L}_z \mathbf{u}_z \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \psi} \\ |\hat{L}|^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\ \begin{cases} x &= \rho \sin \theta \cos \phi \\ y &= \rho \sin \theta \sin \phi \\ z &= \rho \cos \theta \\ \end{cases} \end{split}
```

### 14.2 Esempi risoluzione Equazioni di Schroedinger

$$\begin{split} &\Psi(\mathbf{r};t) = Ae^{i(kx-\omega t)} \Longrightarrow E_{lib} = \frac{\hbar}{2m}|k|^2 \\ &-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \Longrightarrow \Psi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}; \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E} \\ &\Longrightarrow \Psi(0) = \Psi(a) = 0 \Longrightarrow <\Psi|\Psi> = 1 = 4A^2 \int_0^a \sin^2(\alpha x) dx; A = \sqrt{\frac{1}{2a}} \\ &\Psi_{1,gr}(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}; \alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}, x < 0 \\ &\Psi_{2,gr}(x) = Ce^{\gamma x} + De^{-\gamma x}, \gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}, x > 0 \\ &\Psi(\xi) = H(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2}; \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}x} \\ &\Longrightarrow E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, n = 0, 1, 2... \\ &\stackrel{\frac{1}{2}\frac{\hat{L}^2}{I_z}}{I_z}\Psi = E\Psi \Longrightarrow E = \frac{\hbar^2}{2I_z}l(l+1), l = 0, 1, 2... \\ &\Longrightarrow L^2 = \hbar^2l(l+1), l = 0, 1, 2... \Longrightarrow M_z = \hbar m_l; m_l = -l, -l+1, ..., 0, 1...l \\ &E_{tras} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2 \\ &E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_z}l(l+1) \\ &E_{vib} = \hbar\omega(m + \frac{1}{2}) \end{split}$$

### 14.3 Bande di Energia

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2...$$

$$f(E) = P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a)$$

$$P = \frac{mab}{\hbar} V_0; \quad \alpha = \alpha(E) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k + \frac{2\pi}{a} n)^2$$

#### 14.4 Meccanica Statistica

$$f(E;T)_{M-B} = \frac{1}{e^{\frac{E_i}{kT}}}$$

$$f(E;T)_{B-E} = \frac{g_i}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1}$$

$$f(E;T)_{F-D} = \frac{g_i}{e^{\frac{E_i - E_F}{k_BT}} + 1}$$

$$g(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} (\frac{2m}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

$$n(E)dE = g(E)f(E;T)dE$$

#### 14.5 Conducibilità nei Metalli

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{C} = N_f e \mathbf{v_d}; \ v_d = \frac{e \mathbf{C} \tau}{m}; \ \sigma = \frac{N_f e^2 \tau}{m}$$

$$J_{x} = e^{2}(\mathbf{v}_{F,x})^{2}N(E_{F})\mathbf{C}\tau$$

$$N(E) = g(E)f(E;T) = \frac{\frac{L^{3}}{2\pi^{2}}(\frac{2m}{\hbar^{2}})^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}}{e^{E-E_{F}}}$$

$$E_{F} = \left[\frac{3\pi^{2}sN}{L^{3}}\right]^{\frac{2}{3}}\frac{\hbar^{2}}{2m^{*}}$$

$$\sigma = \frac{1}{3}e^{2}\mathbf{v}_{F}g(E_{F})\tau; \ \tau \propto \frac{1}{N_{imp}} \ \sigma \propto \tau(T;N_{imp}); \ \tau = \frac{1}{p} = \frac{1}{N(\omega;T)} \propto \frac{1}{T}$$

$$\frac{dv_{x}}{dt} = a_{x} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_{x}} = -\frac{eC_{x}}{m^{*}} = -\frac{eC_{x}}{m^{*}} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^{2}E(\mathbf{k})}{\partial k_{x}}\frac{\partial k_{x}}{\partial t} \Longrightarrow$$

$$\frac{1}{m^{*}} = \frac{1}{\hbar^{2}}\frac{\partial^{2}E(k_{x})}{\partial k_{x}^{2}} \Longleftrightarrow \left(\frac{1}{m^{*}}\right)_{i,j} = \frac{1}{\hbar^{2}}\frac{\partial^{2}E(\mathbf{k})}{\partial k_{i}\partial k_{j}}$$

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^{2}}\left(\frac{2m^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi^{2}}\left(\frac{2m^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\hbar\mathbf{k}}{(2m^{*})^{\frac{1}{2}}} \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow \sigma = \frac{e^{2}\tau}{m^{*}}n; \ \mu = \frac{e\tau}{m^{*}}; \ E = \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m^{*}}$$

#### 14.6 Conducibilità nei semiconduttori

$$\begin{split} g_C(E) &= \frac{L^3}{2\pi^2} (\frac{2m_n^*}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \\ g_V(E) &= \frac{L^3}{2\pi^2} (\frac{2m_p^*}{\hbar^2})^{\frac{3}{2}} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} \\ N_{e,C} &= \int_{E_C}^{+\infty} g_C(E) f(E;T) dE = \frac{L^3}{4} [\frac{2m_e^*kT}{\pi\hbar^2}]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \\ N_{h,V} &= \int_{-\infty}^{E_V} g_C(E) f(E;T) dE = \frac{L^3}{4} [\frac{2m_h^*kT}{\pi\hbar^2}]^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_V - E_F}{kT}} \\ N_{e,C} &= N_{h,V} \Longrightarrow e^{\frac{2E_F}{kT}} = \frac{N_{V,eff}}{N_{C,eff}} e^{\frac{E_V + E_C}{kT}} \\ E_F &= \frac{E_C + E_V}{2} \frac{kT}{2} \ln \frac{N_{V,eff}}{N_{C,eff}} = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_p^*}{m_h^*} \\ \sigma &= e(\mu_e + \mu_h) \frac{1}{4} [\frac{2m^*kT}{\pi\hbar^2}]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_G}{2kT}} = N_{e,C}\mu_e e + N_{h,V}\mu_h e \\ \mu &= \frac{e\tau}{m^*} \\ n_{fon} &= \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{kT} - 1}} \propto T, kT \gg \hbar \omega \\ N_{e,C} \cdot N_{h,V} &= K \cdot e^{-E_g}kT \\ n_D &= N_D^0 = N_D (1 + e^{\frac{E_D - E_F}{kT}})^{-1} \\ p_A &= N_A^0 = N_A (1 + e^{\frac{E_D - E_F}{kT}})^{-1} \\ N_{e,C} \sim \frac{N_D}{1 + e^{\frac{E_C - E_D}{kT}}} \frac{N_{e,C}}{N_{C,eff}} \\ E_D &\approx N_{e,C} + \frac{N_e,C^2}{N_{C,eff}} e^{E_C - E_D}kT \\ N_{e,c} &\approx 2N_D (1 + \sqrt{1 + 4\frac{N_D}{N_{C,eff}}} e^{\frac{E_C - E_D}{kT}})^{-1} \\ &< \mathbf{v} > \propto \sqrt{T}; p_{urti} \propto T^{-\frac{3}{2}} \tau = \frac{1}{p_{urti}} \propto T^{\frac{3}{2}} \end{split}$$

### 14.7 Misure proprietà dei semiconduttori

$$\begin{split} R &= R_S + 2R_P + 2R_C + 2R_{SP} \\ R &= \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi x^2} = \frac{\rho}{2\pi} [-\frac{1}{x}]_{x_1}^{x_2} = \frac{1}{2s} \frac{\rho}{2\pi} \end{split}$$

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi tx} = \frac{\rho}{2\pi t} [\ln(x)]_s^{2s} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln(2)$$

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{i}$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \Longrightarrow (E_C - E_F) = (E_F - E_V)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}}; \sigma_0 = q(\mu_e N_{e,C} + \mu_h N_{h,V})$$

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

$$\Delta V = \mathbf{E}_H W$$

$$E_H = \frac{J_x B_z}{q\rho} = R_H J_x B_z$$

$$R = \rho \frac{l}{S} \Longrightarrow \rho = \frac{RWt}{S} = \frac{V_x}{i_x} \cdot \frac{1}{Wt}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = qp\mu_p, \mu_p = \frac{R_H}{\rho}$$

### 14.8 Proprietà ottiche semiconduttori

#### 14.8.1 Modello semiclassico

$$\begin{cases} E_x(z;t) = E_0 e^{i(k_0 nz - \omega t)} \\ B_x(z;t) = B_0 e^{i(k_0 nz - \omega t)} \\ v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r}}; \ c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}; \ n = \frac{c}{v} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \\ v = \frac{\lambda}{T} = \lambda \nu = \frac{\lambda \omega}{2\pi}; \ \lambda = \frac{\lambda_0}{n} \end{cases}$$

#### 14.8.2 Modello quantistico

$$\begin{split} E_f &= \hbar \omega; \ \mathbf{p}_f = \hbar \mathbf{k}_f; \ E_e = E(\mathbf{k}_e); \ \mathbf{p}_e = \hbar \mathbf{k}_e \\ E_f + E_e &= E'_e \\ \mathbf{p}_f + \mathbf{p}_e &= \mathbf{p}_e' \Longrightarrow \mathbf{k}_f + \mathbf{k}_e = \mathbf{k}_e' \\ I &= \mathbf{P}S = \frac{E}{tS}; \ E(t) \varpropto cB(t); \ I \varpropto c^2 \\ I(z) &= I_0 e^{-\alpha z} \\ \alpha &= 2k_0 n_I \\ n(z) &= \frac{1}{\hbar \omega} = N_0 e^{-\alpha z} \\ \alpha(\hbar \omega) &= A(\hbar \omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \varpropto \int g(E) f(E;T) g_C(E + \hbar \omega) [1 - f(E + E_f);T] dE \\ \begin{cases} E'_e \approx E_e + E_{fot} \\ \mathbf{k}'_e \approx \mathbf{k}_e \pm \mathbf{k}_{fon} \\ \alpha(\hbar \omega) &= \alpha_{ass}(\hbar \omega) + \alpha_{em}(\hbar \omega) \end{cases} \\ \alpha_{ass}(\hbar \omega) &= \frac{A(\hbar \omega - E_g + E_{fon})^2}{e^{\frac{E_{fon}}{kT}} - 1} \\ \alpha_{emi}(\hbar \omega) &= \frac{A(\hbar \omega - E_g + E_{fon})^2}{1 - e^{\frac{E_{fon}}{kT}}} \end{split}$$

# 14.9 Emissione spontanea e stimolata

$$\begin{split} \frac{N_u}{N_l} &= e^{-\frac{E_u - E_l}{kT}} = e^{-\frac{-E_{ul}}{kT}} \\ N_{em.sp.} &= N_u \cdot A_{ul} \\ N_{em.st.} &= N_u \cdot B_{ul} \cdot u(\nu) \\ N_{ass.st.} &= N_l \cdot B_{lu} \cdot u(\nu) \\ N_u A_{ul} + N_u B_{ul} u(\nu) &= N_l B_{lu} u(\nu) \Longrightarrow u(\nu) = \frac{N_u A_{ul}}{N_l B_{lu} - N_u B_{ul}} \\ u(\nu) &= \frac{A_{ul}}{B_{ul}} ([\frac{B_{lu}}{B_{ul}}] e^{\frac{\hbar \omega_{ul}}{kT}} - 1)^{-1} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 (e^{\frac{\hbar \nu}{kT}} - 1)} \\ &= \frac{B_{ul} u(\nu)}{A_{ul}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \nu_{ul}}{kT}} - 1} \end{split}$$