

Programma della I parte

- ◆ Cenni alla meccanica quantistica: il modello dell' atomo
- ◆ Dall' atomo ai cristalli: statistica di Fermi-Dirac, il modello a bande di energia, popolazione delle bande, livello di Fermi nei cristalli
- ◆ Classificazione dei materiali in base alla loro conducibilita' : metalli, semiconduttori, isolanti
- ◆ Semiconduttori intrinseci ed estrinseci; mobilita' , legge dell' azione di massa
- ◆ Diffusione, Legge di Einstein

Dalle proprietà del singolo atomo alle proprietà di un insieme macroscopico di atomi

Lo scopo di questa trattazione è quello di applicare i concetti della meccanica quantistica allo studio della struttura elettronica dei solidi, a partire dai metalli, per passare agli isolanti e successivamente ai semiconduttori.

Classicamente, gli elettroni nei metalli vengono descritti dalla cosiddetta teoria di Drude, che ipotizza il trasporto di carica come dovuto ad un gas di elettroni che pervade tutto il metallo. Tale descrizione è coerente rispetto alle principali evidenze sperimentali.

Successivamente all'introduzione della meccanica quantistica, il problema fu rivisto considerando gli elettroni nel metallo alla stregua di elettroni liberi entro un volume confinato, pari al volume del solido considerato. Il problema è analogo a quello degli elettroni nella scatola, esteso alle 3 dimensioni.

Dalle proprietà del singolo atomo alle proprietà di un insieme macroscopico di atomi

Estendendo il risultato trovato alle 3 D, si trova che:

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad \mathbf{n}_{1,2,3} = 1,2,3,\dots$$

Perciò, più è grande la scatola (il lato L) più i livelli energetici sono vicini tra loro. Nel limite di un valore di L macroscopico, l'energia diventa discreta, continua.

Calcolando il numero dN di stati elettronici di energia compresa tra E ed $E+dE$, si ottiene:

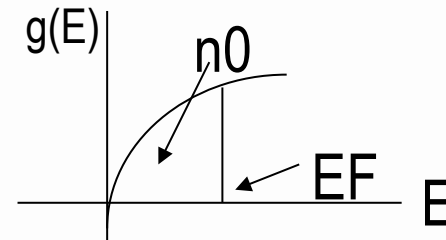
$$dN = \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{\hbar^3} E^{1/2} dE \quad \text{con } V = L^3$$

Per il principio di Pauli, il numero di elettroni per unità di volume corrisponde a $2 dN / V$.

Dalle proprietà del singolo atomo alle proprietà di un insieme macroscopico di atomi

Si definisce una nuova funzione $g(E)$, detta densità elettronica e pari a:

$$g(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{8\pi(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2}$$



L'integrale di $g(E)$ rappresenta il numero (per unità di volume) di elettroni che possono essere sistemati sui diversi stati energetici a partire dallo stato di energia 0 fino allo stato di energia E . Siccome tale numero è noto (dato l'elemento chimico che costituisce il solido e il volume occupato), si può derivare quanto vale la massima energia posseduta da un elettrone del metallo. Tale valore è detto energia di Fermi e si trova così:

$$n_0 = \int_0^{E_F} g(E) dE \Rightarrow E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3}$$

A metalli diversi corrispondono diversi n_0 e perciò diverse E_F .

Livello di Fermi

Quanto descritto finora corrisponde alla situazione esistente allo zero assoluto, cioè stiamo descrivendo il livello energetico fondamentale del solido. Questa costruzione è avvenuta mettendo 2 elettroni in ogni stato energetico di energia inferiore a E_F e 0 nei livelli superiori. Perciò se introduciamo il concetto di probabilità di occupazione dei livelli, si ha in questo caso che:

$$p(E) = \begin{cases} 1 & \text{se } E < E_F \\ 0 & \text{se } E > E_F \end{cases}$$

Aumentando la temperatura, gli elettroni possono acquisire dell'energia ulteriore, che serve per farli passare da uno stato permesso ad un altro.

Consideriamo la probabilità di passaggio da uno stato i ad uno stato f di 2 elettroni che interagendo tra loro cambiano stato energetico.

$$1: i \rightarrow f; \quad 2: i \rightarrow f$$

Livello di Fermi

$$P_{i \rightarrow f} = p(E^i_1)p(E^i_2)(1 - p(E^f_1))(1 - p(E^f_2))$$

L'espressione e' giustificata dal fatto che in un sistema quantistico vale il principio di Pauli, perciò non basta considerare le probabilita' di presenza dell'elettrone negli stati iniziali, ma occorre anche considerare la probabilita' di trovare uno stato vuoto in cui realizzare la transizione.

All'equilibrio, la transizione contraria, $f \rightarrow i$, e' ugualmente probabile:

$$p(E^i_1)p(E^i_2)(1 - p(E^f_1))(1 - p(E^f_2)) = (1 - p(E^i_1))(1 - p(E^i_2))p(E^f_1)p(E^f_2)$$

con $E^i_1 + E^i_2 = E^f_1 + E^f_2$

Queste due equazioni sono verificate contemporaneamente da una funzione $p(E)$ data da:

$$p(E) = \frac{1}{1 + A e^{\frac{E}{k_B T}}} \quad \text{con } A \text{ costante da determinare}$$

Livello di Fermi

La costante A si trova imponendo che per $T \rightarrow 0$, $p(E)$ sia 1 se $E < E_F$, cioè:

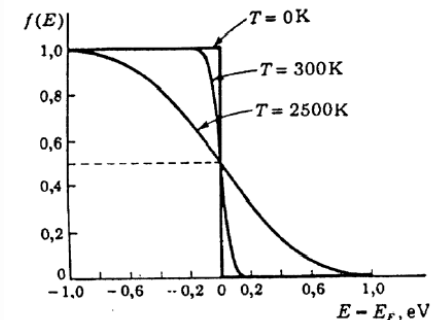
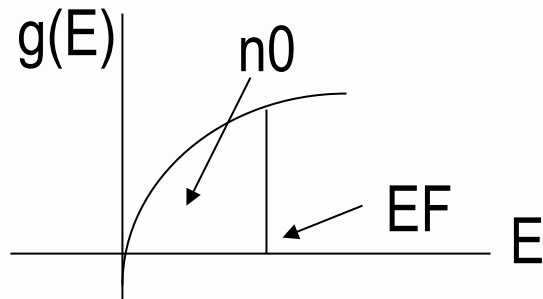
$$\lim_{T \rightarrow 0, E < E_F} A e^{\frac{E}{k_B T}} = 1$$

da cui: $A = e^{-\frac{E_F}{k_B T}}$ da cui si ottiene:

$$p(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}$$

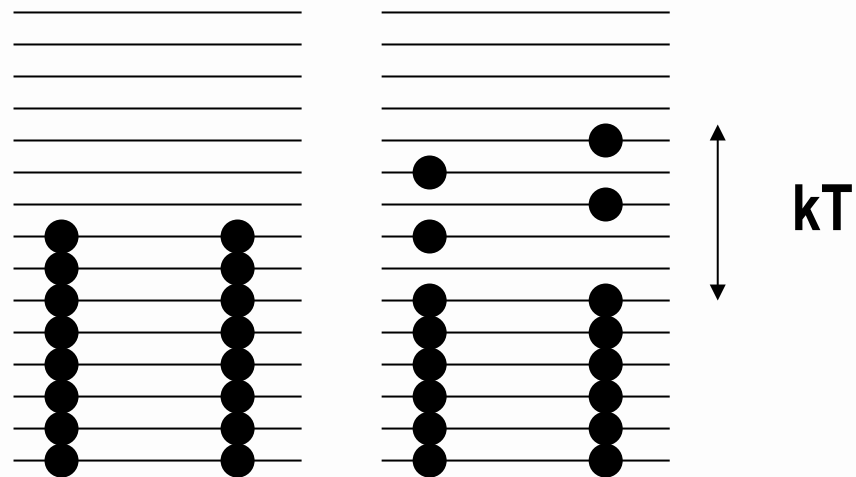
Distribuzione statistica di Fermi-Dirac

Questa distribuzione tende a quella vista prima per $T \rightarrow 0$. Per T diverse da 0, l'andamento di $P(E)$ e' quello in figura. Come si vede la transizione tra $p=1$ e $p=0$ si arrotonda in un intervallo centrato intorno a E_F .



Livello di Fermi

Come si vede, solo gli elettroni le cui energie distano kT da E_F , sono interessati alle transizioni .



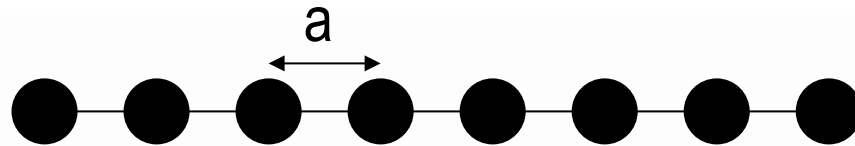
Elettroni in un potenziale periodico

Finora il problema e' stato trattato come se gli elettroni in un solido metallico fossero completamente liberi all'interno di una scatola di volume pari al solido stesso.

L'ipotesi va modificata per tenere conto che gli atomi nei solidi di interesse elettronico non sono disposti a casaccio, ma seguono un preciso ordine che si ripete uguale in tutto il volume del solido. In altre parole, si tratta di cristalli.

Un cristallo e' formato da un insieme di atomi disposti secondo un rigido ordine geometrico che si ripete inalterato in tutto il volume del cristallo stesso. Per ciascun atomo, gli elettroni che circondano il nucleo sono divisi in due "gruppi": quelli che occupano le orbite piu' interne (basso n , alta energia di legame col nucleo) e quelli che occupano le orbite piu' esterne (alto n , bassa energia di legame col nucleo). In questo senso si puo' parlare di "ioni cristallini" intendendo con ione l'insieme del nucleo e degli elettroni piu' interni (sono ioni nel senso che la carica positiva del nucleo prevale sulla carica negativa degli elettroni piu' legati).

Elettroni in un potenziale periodico



Questi ioni sono localizzati in posizioni fisse dello spazio cristallino, detto reticolo. Quindi gli elettroni piu' esterni "sentono" il potenziale elettrostatico esercitato da questo "ione". Pertanto l'equazione di Schroedinger per gli elettroni piu' esterni deve includere un potenziale descritto come l'interazione con ciascun ione che si ripete identicamente in modo periodico nello spazio. Percio' se $U(x)$ e' il potenziale corrispondente al singolo ione, si ha:

$$U(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = U(\mathbf{x}) \quad \text{con } a = \text{costante reticolare del cristallo}$$

Pertanto, e' logico aspettarsi che:

$$\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = C\psi(\mathbf{x}) \quad \text{Cioe' la funzione d'onda e' uguale a se stessa, a meno di un eventuale fattore di fase.}$$

Elettroni in un potenziale periodico

Se ripetiamo il ragionamento, per un certo numero di periodi N (corrispondenti a due punti distanti Na), la funzione d'onda deve tornare in fase e perciò si ha:

$$\psi(\mathbf{x} + N\mathbf{a}) = C^N \psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x})$$

Da cui si deduce:

$$|\psi(\mathbf{x} + N\mathbf{a})|^2 = |C^N|^2 |\psi(\mathbf{x})|^2 = |\psi(\mathbf{x})|^2$$

$$|C^N|^2 = 1$$

Queste condizioni al contorno, inserite nell'equazione di Schroedinger, danno come soluzione:

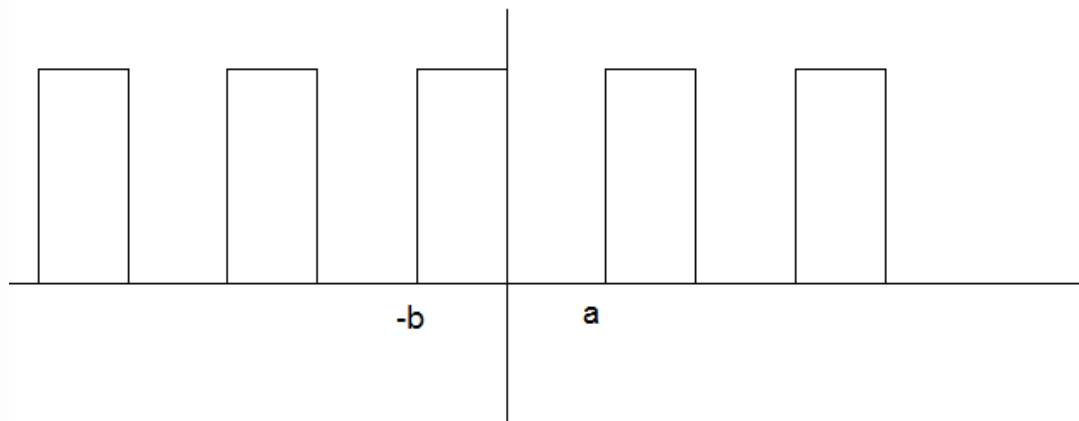
$$\psi(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} \mathbf{u}(\mathbf{x}) \quad \text{con } \mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}(\mathbf{x} + \mathbf{a})$$

Onda di Bloch

Elettroni in un potenziale periodico

Essendo $u(x)$ una generica funzione periodica con lo stesso periodo del cristallo. Questo risultato generale e' detto Teorema di Bloch e afferma che in un potenziale periodico, la funzione d'onda dell'elettrone e' data dal prodotto della funzione d'onda dell'elettrone libero per una qualunque funzione periodica che ha la stessa periodicita' del cristallo.

Per risolvere completamente il problema, occorre pero' specificare la forma del potenziale $U(x)$. Si usa modellare $U(x)$ in modo semplice con un potenziale detto di Kronig e Penney.



$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a \\ U_0 & -b < x < 0 \end{cases}$$

Electrons in a periodic potential

In light of this model, the Schrödinger equation is formulated as follows

$$\left\{ \frac{d^2 u_I(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du_I(x)}{dx} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \right] u_I(x) = 0 \quad 0 < x < a \right.$$

$$\left. \left\{ \frac{d^2 u_C(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du_C(x)}{dx} + \left[\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} - k^2 \right] u_C(x) = 0 \quad -b < x < 0 \right. \right.$$

from which:

$$u_I(x) = A e^{i\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} - k\right)x} + B e^{-i\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} - k\right)x} \quad 0 < x < a$$

$$u_C(x) = C e^{\left(\sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} - ik\right)x} + D e^{-\left(\sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} - ik\right)x} \quad -b < x < 0$$

Electrons in a periodic potential

The constants are determined by imposing the continuity of the functions and their derivatives:

$$u_I(0) = u_C(0); \quad u_I(a) = u_C(-b)$$

$$\left. \frac{du_I(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{du_C(x)}{dx} \right|_{x=0}; \quad \left. \frac{du_I(x)}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{du_C(x)}{dx} \right|_{x=-b}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Putting:

$$\beta = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} \quad \text{si ha :}$$

$$u_I(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha-k)x} \quad 0 < x < a$$

$$u_C(x) = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta-ik)x} \quad -b < x < 0$$

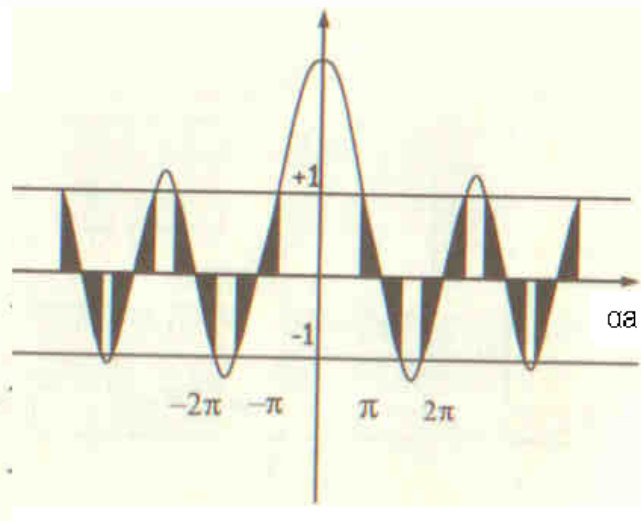
$$\frac{du_I(x)}{dx} = i(\alpha - k)Ae^{i(\alpha-k)x} - i(\alpha - k)Be^{-i(\alpha-k)x} \quad 0 < x < a$$

$$\frac{du_C(x)}{dx} = (\beta - ik)Ce^{(\beta-ik)x} + -(\beta - ik)De^{-(\beta-ik)x} \quad -b < x < 0$$

Elettroni in un potenziale periodico

Dopo qualche passaggio si arriva alla seguente equazione risolutiva che puo' essere risolta per via grafica:

$$\left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \right) \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos k(a + b)$$



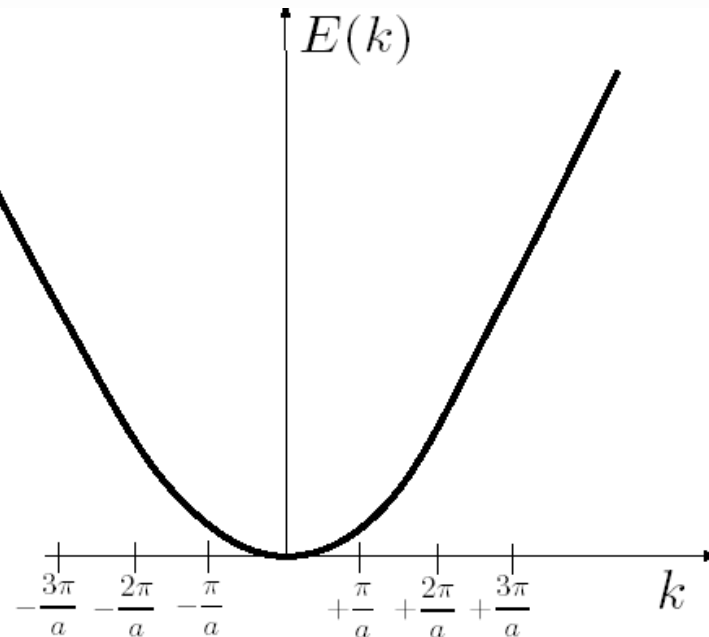
Dalla soluzione di questa equazione si deduce che non tutti i valori di αa vanno bene, ma solo quelli che sono compresi entro certi intervalli. In particolare, nell'intorno dei valori $\alpha a = \pm n\pi$ ci sono degli intervalli proibiti.

Relazione di dispersione

Ma α per definizione e' proporzionale all'energia dell'elettrone, per cui una limitazione su α implica una limitazione su E .

Questa limitazione un'interessante conseguenza sulla relazione tra E e k , detta Relazione di Dispersione, che per un elettrone libero corrisponde ad una parabola, descritta dall'equazione:

$$\mathbf{E} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$
$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \rightarrow \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

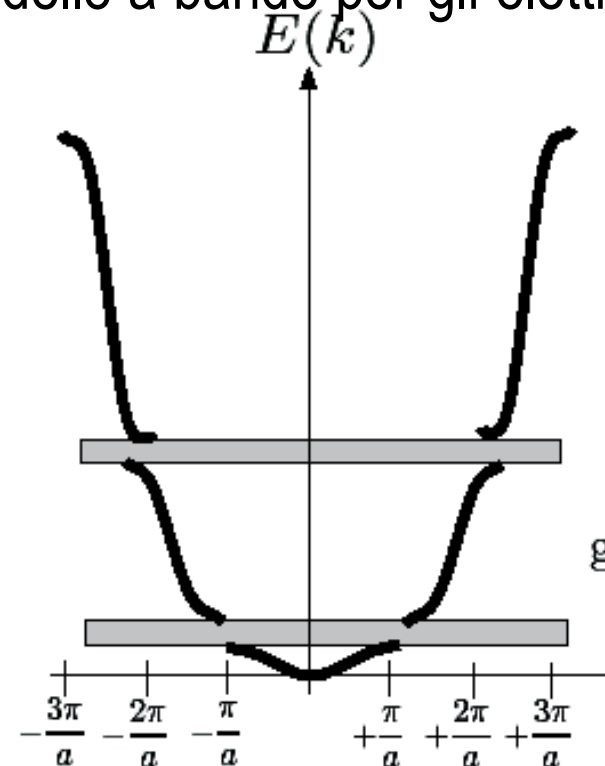


Relazione di dispersione

Invece per un elettrone in un potenziale periodico lo spettro dell'energia è costituito da intervalli di energie permesse e da intervalli di energie proibite, detti gap.

Questo risultato è la base concettuale del modello a bande per gli elettroni che appartengono ad un solido cristallino.

N.B. ovviamente il modello di Kronig e Penney è un modello molto semplificato. Una descrizione più precisa dovrebbe tener conto di un potenziale periodico che non è un semplice alternarsi di potenziali costanti, ma che descriva in modo più realistico il potenziale elettronico esercitato dagli ioni nel cristallo



Modello a bande di energia

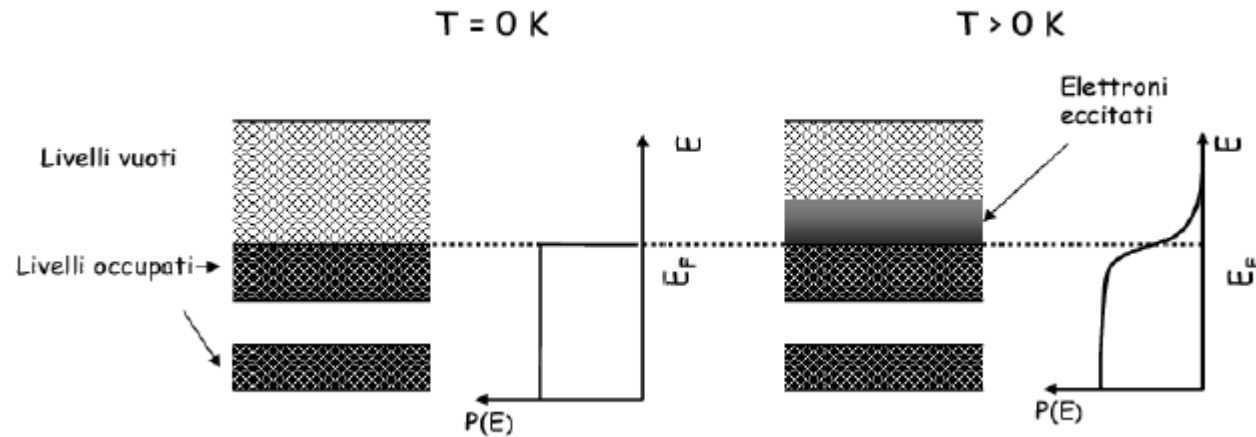
Riassumendo:

- ❖ La funzione d'onda di un elettrone di valenza in un potenziale periodico ha una proprietà generale matematica che è l'oggetto del teorema di Bloch: ovvero è il prodotto della funzione d'onda dell'elettrone libero e di una funzione periodica con lo stesso periodo del cristallo.
- ❖ Il vettore d'onda k non può assumere valori intorno a $\pm n\pi/a$
- ❖ Come conseguenza, gli elettroni non possono assumere energie comprese entro certi intervalli (gap proibite).

Si veda www.dsf.unica.it/~colombo/Modello%20a%20bande.pdf

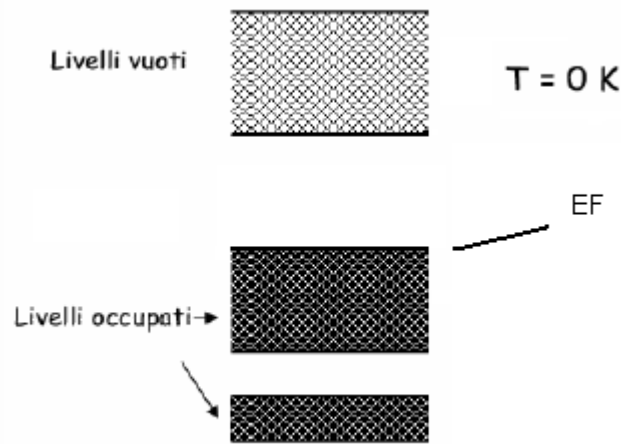
In base a quest'ultima proprietà i cristalli possono essere classificati in metalli, isolanti e, come vedremo, in semiconduttori. Infatti, una volta individuata la distribuzione dei livelli rispetto a k , la configurazione elettronica di un cristallo allo zero assoluto si costruisce riempiendo i livelli ciascuno con 2 elettroni fino al livello a più alta energia, che costituisce il livello di Fermi del sistema.

Energia di Fermi nei cristalli



In figura e' mostrata la configurazione elettronica di un metallo. Il livello di Fermi cade all'interno di una banda. Questo significa che aumentando la temperatura oltre lo zero assoluto, gli elettroni degli strati piu' elevati possono essere promossi in uno degli stati a piu' alta energia appartenenti alla stessa banda e quindi possono muoversi all'interno del metallo. Ma possono verificarsi altre situazioni:

Energia di Fermi nei cristalli



Isolanti	EG (eV)
Diamante	5.35
Ossido di Zinco	3.2
Solfuro di Cadmio	2.42

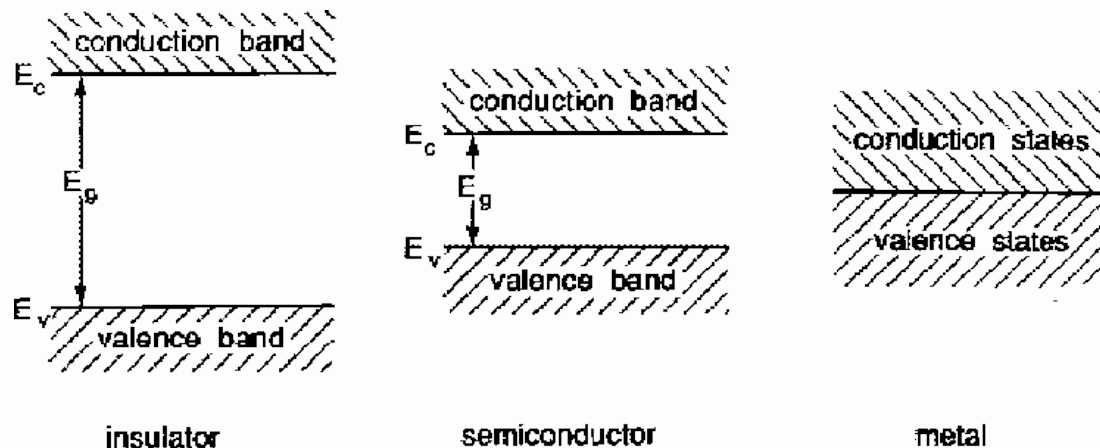
In questo caso, l'energia di Fermi coincide con l'estremo superiore di una banda e il gap energetico al di sopra di essa è molto superiore a kT (0.026 eV per $T=300 \text{ K}$), l'energia che l'elettrone può acquisire con la temperatura.

In questo modo, anche aumentando T , l'elettrone non può cambiare stato e quindi non può partecipare alla conduzione. I materiali che si comportano in questo modo si chiamano ISOLANTI.

Energia di Fermi nei cristalli

Una terza situazione e' possibile: quella in cui il gap non e' troppo elevato. Si tratta del caso dei Semiconduttori, che, a rigore, sono degli isolanti a piccola gap.

L'ultima banda completa e' detta BANDA DI VALENZA, mentre la banda vuota al di sopra della gap si chiama BANDA DI CONDUZIONE.



Massa efficace

Un'altra conseguenza importante del modello a bande nei cristalli e' la definizione di massa efficace dell'elettrone.

Secondo la definizione, l' Energia dell'elettrone libero e':

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

Dove m e' la massa reale dell'elettrone. Dalla formula si evince che m puo' essere ricavato da E tramite la relazione:

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

Se applichiamo la stessa definizione alla relazione di dispersione che sussiste nel caso del cristallo, si vede come m vari. Si introduce percio' il concetto di MASSA EFFICACE dell'elettrone.

Massa efficace

La massa efficace tiene conto non solo della massa vera dell'elettrone ma anche dell'inerzia che l'elettrone acquisisce a seguito della sua interazione con il cristallo. Pertanto, se si vuole valutare l'effetto di una forza esterna sull'elettrone, bastera' rapportarla alla sua massa efficace, in modo da ottenere, con la legge di Newton, l'accelerazione impressa all'elettrone da questa forza. L'effetto del cristallo e' gia' automaticamente "incorporato" nella massa efficace.

$$\frac{\mathbf{F}}{m_e^*} = \mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}_g}{dt}$$

La v_g che compare in questa formula e' la cosiddetta Velocita' di Gruppo, concetto mutuato dall'ottica, che rappresenta la velocita' con cui si propaga il gruppo di onde sovrapposte che rappresenta la funzione d'onda dell'elettrone.