LE ORIGINI DELLA TEORIA QUANTISTICA

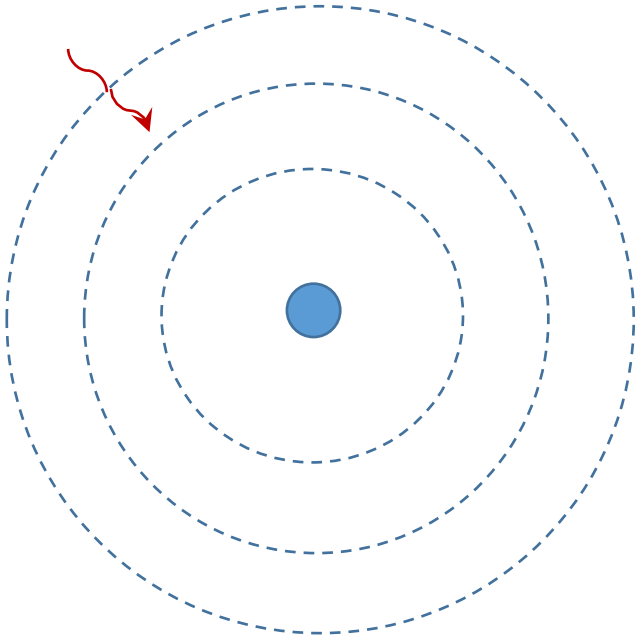
LEZIONE N.4

CONDUZIONE NEI SOLIDI

MODELLO ATOMICO DI BOHR

Sono ammesse solo le orbite stazionarie, l'energia può essere assorbita o emessa mediante un salto da un'orbita all'altra

Il raggio inferiore è detto primo raggio di Bohr dell'atomo di idrogeno



$$r_n = \frac{n^2}{m_e}\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2$$

$$r_0 = \frac{1}{m_e}\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 = 0{,}529\ Angstom$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

$$r_n = n^2 r_0$$

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{1}{2h}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

DUALISMO ONDA-PARTICELLA : DE BROGLIE

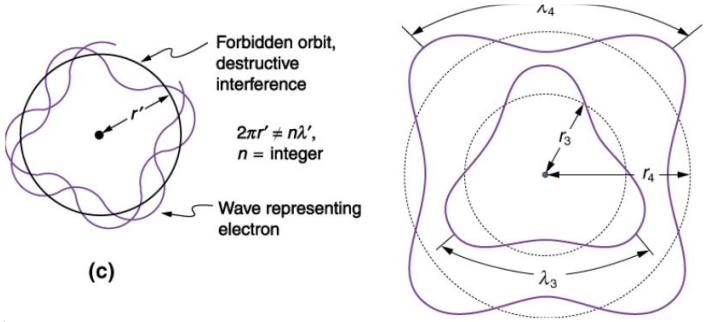
PLANCK: Quantizzazione del campo elettromagnetico contenuto in una cavità
EINSTEIN: Quantizzazione del campo elettromagnetico che si propaga - fotone
BOHR: Quantizzazione dell'energia degli elettroni legati al nucleo

Ripartiamo dal raggio dell'atomo di Bhor

$$r_n = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0}{m_e e^2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r_n^2} = \frac{m_e v_n^2}{r_n}$$

$$e^2 = 4\pi\epsilon_0 m_e v_n^2 r_n$$



$$(2\pi r_n)^2 = \frac{n^2 h^2}{m_e^2 v_n^2}$$

$$2\pi r_n = n\frac{h}{m_e v_n}$$

nell'ipotesi di De Broglie

$$2\pi r_n = n\lambda$$

otteniamo per la quantità di moto dell'elettrone

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

MECCANICA ONDULATORIA EQUAZIONE DI SCHROEDINGER (1)

Assumiamo la natura ondulatoria mediante un'onda piana

Parametri ondulatori

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -k^2 \psi \qquad \begin{cases} k = \dfrac{2\pi}{\lambda} \\ \omega = \dfrac{2\pi}{T} \end{cases}$$

$$\psi(x) = \psi_0 e^{j(kx - \omega t)}$$

Onda De Broglie

$$\begin{cases} \lambda = \dfrac{h}{p} \\ E = h\nu \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k = \dfrac{2\pi p}{h} \\ \omega = \dfrac{2\pi E}{h} \end{cases} \Rightarrow \psi(x) = \psi_0 e^{j\frac{2\pi}{h}(px - Et)}$$

In un potenziale esterno V, l'elettrone possiede una energia meccanica pari a

$$E = \frac{p^2}{2m} + \mathrm{V}$$

MECCANICA ONDULATORIA EQUAZIONE DI SCHROEDINGER (2)

$$\psi(x) = \psi_0 e^{j\frac{2\pi}{h}(px - Et)}$$

$$E = \frac{p^2}{2m} + \mathrm{V}$$

Eseguiamo i seguenti passaggi : moltiplichamo per ψ

$$E\psi = \frac{p^2\psi}{2m} + \mathrm{V}\psi$$

Eseguiamo le seguenti derivate:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 p^2\psi \quad \Rightarrow \quad p^2\psi = -\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -j\left(\frac{2\pi}{h}\right)E\psi \quad \Rightarrow \quad E\psi = j\left(\frac{h}{2\pi}\right)\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

Sostituiamo, ricaviamo l'equazione di Schroedinger che dipende dal tempo – (premio Nobel 1933)

$$-\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \mathrm{V}\psi = j\left(\frac{h}{2\pi}\right)\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

MECCANICA ONDULATORIA EQUAZIONE DI SCHROEDINGER (3)

In presenza di un potenziale V costante, anche E è costante

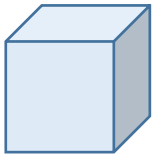
$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+V\psi=-E\psi$$

Equazione di Schroedinger indipendente dal tempo

Costituisce l'equazione fondamentale della meccanica quantistica

FUNZIONE D'ONDA COMPLESSA $\boldsymbol{\psi(\vec{r},t)}$

$|\psi(\vec{r},t)\,|^2$ rappresenta la probabilità $d\mathcal{P}$ che in un istante t l'elettrone sia contenuto nell'elemento di volume $d\tau$. Integrando su tutto lo spazio otteniamo:

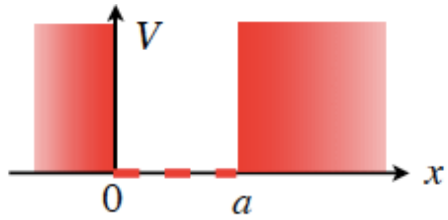


$\boldsymbol{d\tau}$

$$\int|\psi(\vec{r},t)\,|^2 d\tau=\int\psi\psi^* d\tau=1$$

BUCA DI POTENZIALE INFINITA

Equazione di Schrödinger



$V(x) = 0$ per $a > x > 0$
$V(x) \to \infty$ per $x > a$ e $x < 0$

Dobbiamo allora risolvere l'equazione non dipendente dal tempo:
(solo dopo aver trovato le autofunzioni dell'energia, le moltiplicheremo per l'esponenziale $\exp(-iEt/\hbar)$ per avere l'evoluzione temporale)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

con (condizioni al contorno) $\psi(x) = 0, \quad x \leq 0$ oppure $x \geq a$

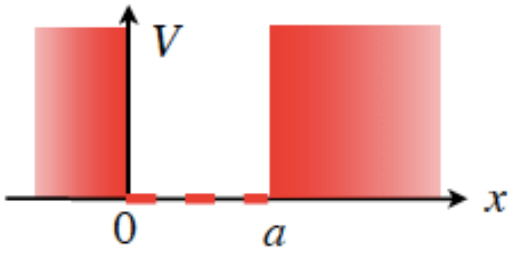
ma all'interno della buca $V = 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \qquad \text{con} \qquad \psi(x) = 0, \quad x \leq 0 \text{ oppure } x \geq a$$

equazione molto semplice, le peculiarità delle soluzioni stanno nelle condizioni al contorno.

cosa cambierebbe se, nella buca, fosse $V = cost, \neq 0$? Vedi anche il procedimento nel seguito.

Forma delle autofunzioni



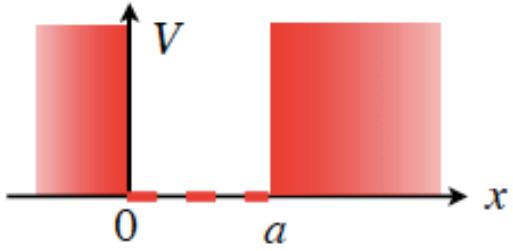
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\begin{array}{l} \dfrac{d^2\psi}{dx^2} = -\dfrac{2mE}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi \qquad \text{con} \qquad k = \dfrac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \text{e} \quad \psi(0) = \psi(a) = 0 \end{array}}$$

Oscillatore armonico classico! (oppure, onde stazionarie su una corda tesa)
Le autofunzioni sono del tipo

$\psi(x) = A\sin(kx)$ con (dalle condizioni al contorno) $ka = \pi, 2\pi, 3\pi, \ldots$

Autofunzioni normalizzate e livelli energetici



$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi \qquad \text{con} \qquad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

e $\psi(0) = \psi(a) = 0$

Autofunzioni del tipo $\psi(x) = A\sin(kx)$ con $ka = n\pi$

Autofunzioni: $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(k_n x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$

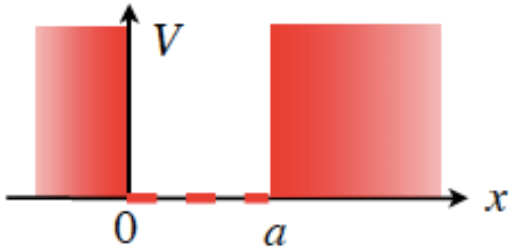
Autovalori dell'energia: $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$

(il prefattore viene dalla normalizzazione)

n "numero quantico"

Livelli energetici

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



$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

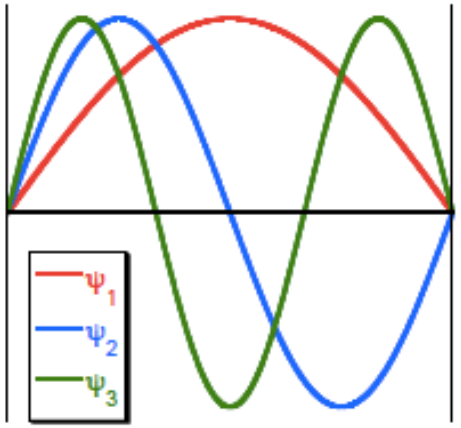
- localizzazione -> quantizzazione dell'energia, <u>livelli permessi</u>. → **Atomi!**

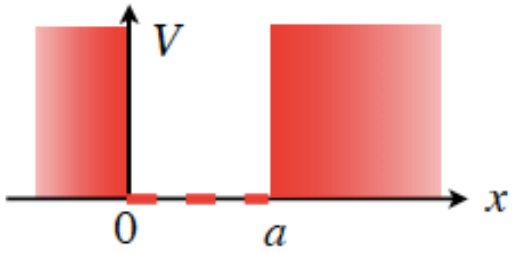
- Non è accettabile il valore $E = 0$ (corrispondentemente, sarebbe $\psi_n = 0$): esiste una "<u>Energia di punto zero</u>"

Se avesse $E = 0$, allora anche $p = 0$ all'interno della buca, con $\Delta p = 0$. Per il principio di indeterminazione, $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ -> Δx->∞. Ma non può essere, perché la buca ha larghezza finita!

$\Rightarrow$ i sistemi confinati <u>devono avere</u> $E > 0$.

Autofunzioni





$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

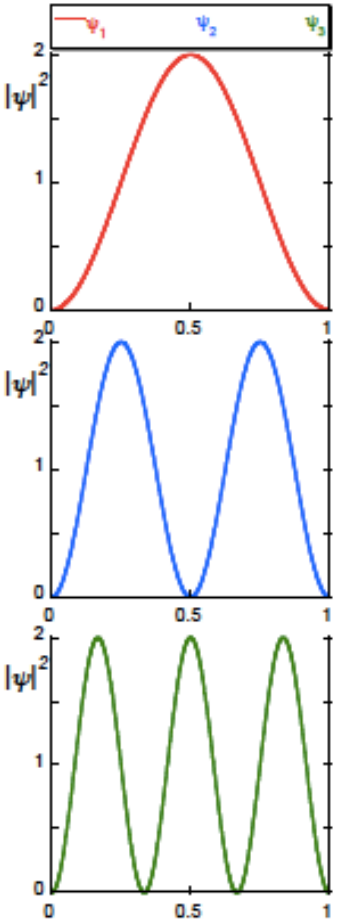
$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

- Alternanza di funzioni pari e dispari rispetto al centro della buca.
  Perché era da aspettarsi? (suggerimento: la grandezza significativa è la densità di probabilità)
- A ogni livello energetico superiore la fdo ha un nodo in più.
- sono fdo *ortonormali*, ovvero: $\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = \delta_{mn}$
  dove δ_{mn}=0, se m ≠ n, = 1 se m=n.
- formano un *insieme completo*: ogni funzione *f(x)* può essere scritta come:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(x)$$

(serie di Fourier)

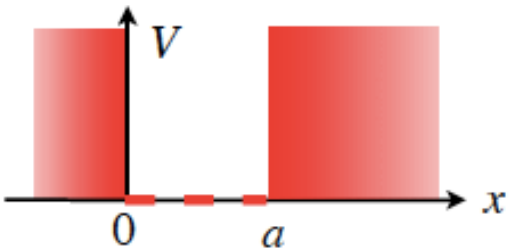
Densità di probabilità



$n = 1$

$n = 2$

$n = 3$



$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

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

Nei vari stati stazionari la particella

- ha picchi di probabilità.
- ha dei punti *dove la probabilità di trovarsi è nulla* !!! (i nodi).

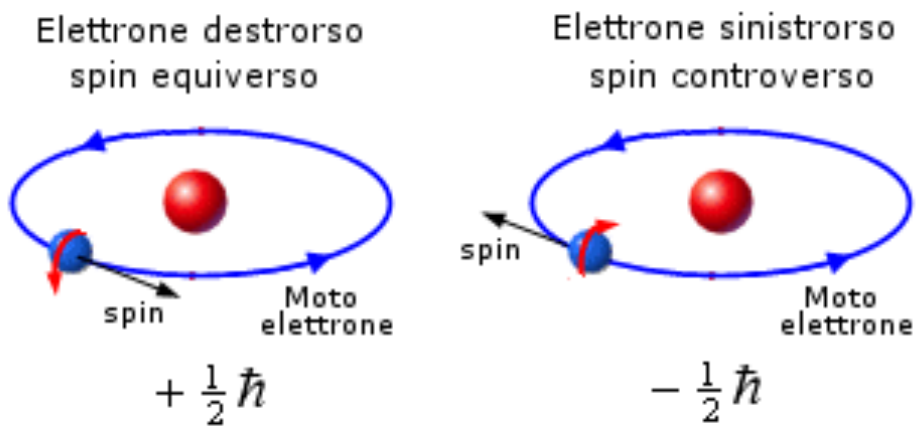
<u>molto diverso dal caso classico</u>

Nota Storica (da QUANTUM, di Manjit Kumar):

1 ottobre 1926 Bohr invita Schroedinger a Copenaghen per una conferenza e lo invitò a trascorrere alcuni giorni a casa sua … Dopo lo scambio di convenevoli la battaglia iniziò, i due studiosi parlarono ininterrottamente dall'alba fino a notte tarda…
Schroedinger definì il concetto stesso di salto quantico pura fantasia, Bohr affermava "non si possono mettere in dubbio le basi stesse della teoria dei quanti!

Nel dicembre 1926 Einstein sciveva a Max Born:
La meccanica quantistica è degna di ogni rispetto, ma una voce interiore mi dice che non è ancora la soluzione giusta … È una teoria che ci dice molte cose ma non ci fa penetrare più a fondo il segreto del grande Vecchio. Lui non gioca a dadi ..

PRINCIPIO DI PAULI



Il principio di esclusione di Pauli è un principio della meccanica quantistica che afferma che due fermioni identici non possono occupare simultaneamente lo stesso stato quantico.

Formulato da Wolfgang Pauli nel 1926, e citato anche come principio di esclusione o principio di Pauli. Il principio di esclusione si applica solo ai fermioni (protoni, neutroni ed elettroni), che formano stati quantici antisimmetrici e hanno spin semi-intero, le tre particelle che compongono la materia ordinaria. Il principio è alla base della comprensione di molte delle caratteristiche della materia.

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/2\pi$$

E' impossibile **definire** ad un certo istante sia la posizione di una particella che il suo momento con un arbitrario grado di accuratezza.

Il pacchetto d'onde:

in realtà una particella (un elettrone) non viene descritto da un'onda (tipo onda del mare), ma da un "pacchetto d'onde", cioè una somma di onde. Un pacchetto d'onda assomiglia molto ad una particella.

Il pacchetto d'onde:

Un'onda: frequenza $f=\omega/2\pi$;
lunghezza d'onda $k= 2\pi /\lambda$

$$E(r,t) = E_o e^{i(kx-\omega t)}$$

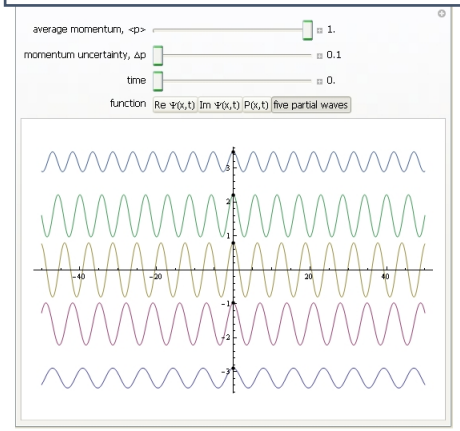
Un'onda: frequenza $f=(\omega-\Delta\omega)/2\pi$;
lunghezza d'onda $k= 2\pi /\lambda$

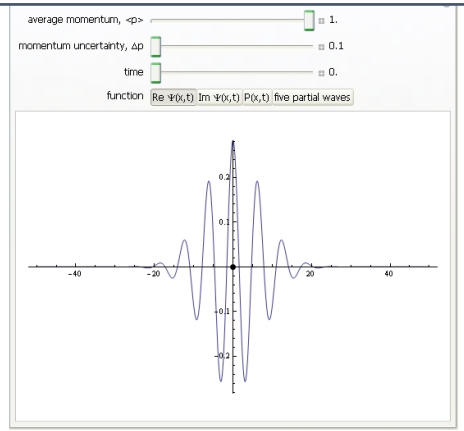
$$E(r,t) = E_o e^{i\left(kx-\left(\omega - \Delta\omega\right)\omega t\right)}$$

Un'onda: frequenza $f=(\omega+\Delta\omega)/2\pi$;
lunghezza d'onda $k= 2\pi /\lambda$

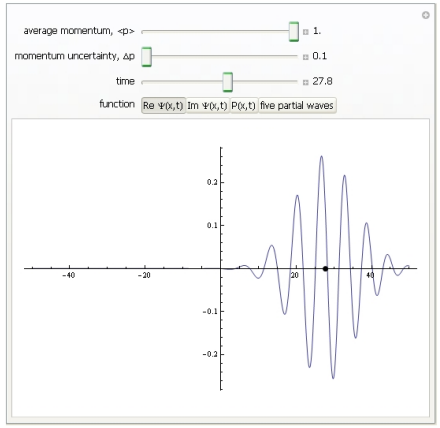
$$E(r,t) = E_o e^{i\left(kx-\left(\omega + \Delta\omega\right)\omega t\right)}$$

Cinque onde che sommate formano il "pacchetto d'onda" che rappresenta la particella



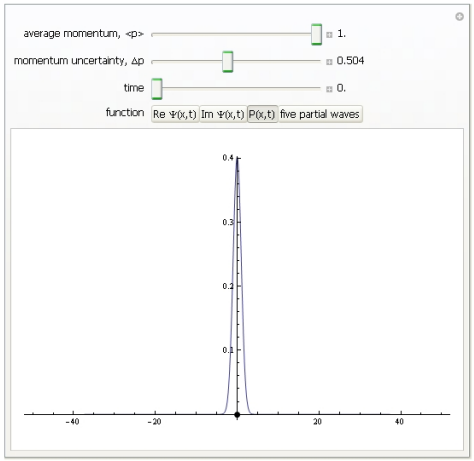


Wavepacket for a Free Particle

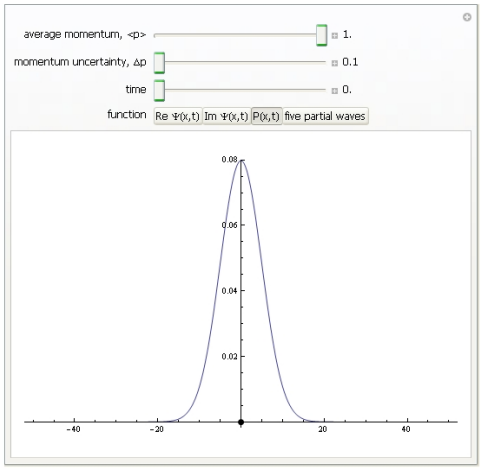


Le 5 onde	La parte reale della funzione d'onda, a t=0	La stessa cosa, al tempo t=27,8…

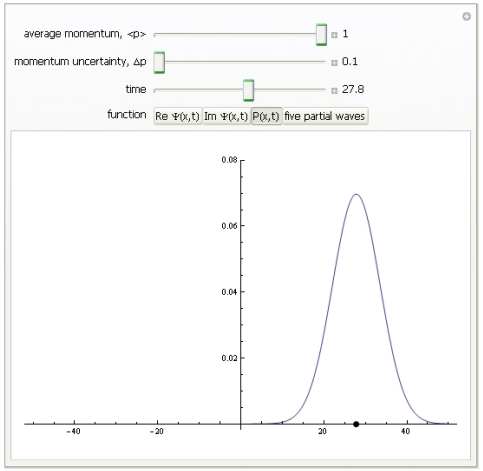
Wavepacket for a Free Particle



Wavepacket for a Free Particle



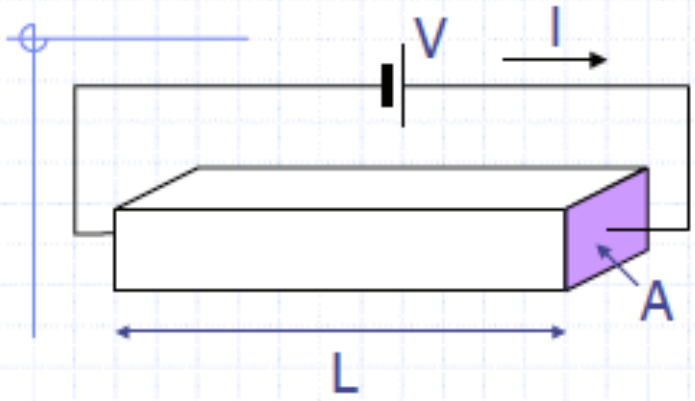
Wavepacket for a Free Particle



La probabilità P per t=0 Δp(impulso)=0,504	La probabilità P per t=0 Δp(impulso)=0,1	La stessa cosa, al tempo t=27,8…

CONDUZIONE NEI CRISTALLI

Conduttori, isolanti e semiconduttori



Resistenza

$$R = \frac{V}{I} [\Omega]$$

Resistività

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L} [\Omega \cdot cm]$$

Classificazione:

ISOLANTI	$\rho > 10^5$ [Ωcm]
SEMICONDUTTORI	$10^{-3} < \rho < 10^5$ [Ωcm]
CONDUTTORI	$\rho < 10^{-3}$ [Ωcm]

TEORIA DELLE BANDE NEI CRISTALLI

In un cristallo gli atomi sono disposti regolarmente occupando posizioni ben determinate, le distanze reticolari A parte l'agitazione termica hanno valori precisi determinati dall'equilibrio di forze attrattive e repulsive .

IL RETICOLO CRISTALLINO

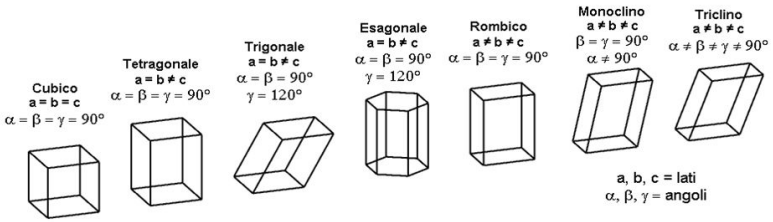
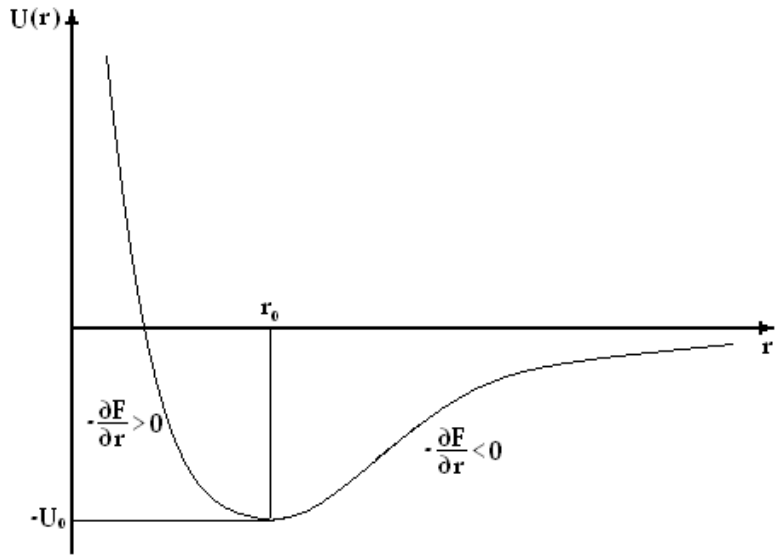


Figura 6 - I sette sistemi di cristallizzazione.

La struttura interna di un cristallo è quindi caratterizzata da una disposizione degli atomi nello spazio tale che una stessa configurazione si ripeta a intervalli regolari nelle tre dimensioni: tale struttura prende il nome di RETICOLO.

Potenziale di Lennard-Jones

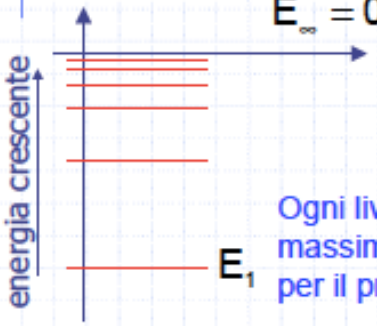


Modello a Bande

Atomo Idrogenoide

L'Atomo idrogenoide e' un atomo a cui sono stati tolti tutti gli elettroni tranne uno.
Secondo la meccanica quantistica, i livelli energetici permessi agli elettroni sono:

$E_\infty = 0$ energia dell'elettrone libero

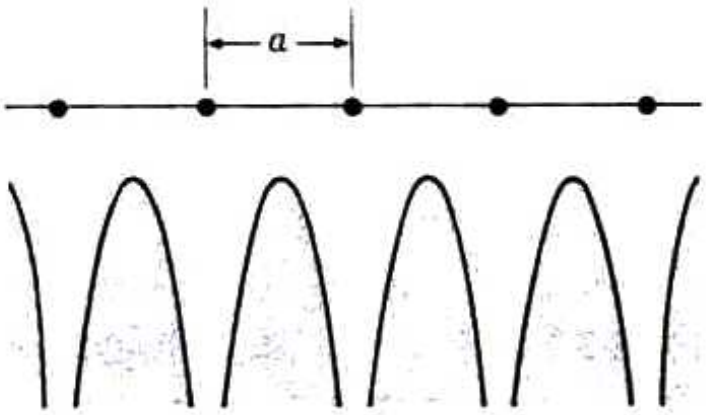


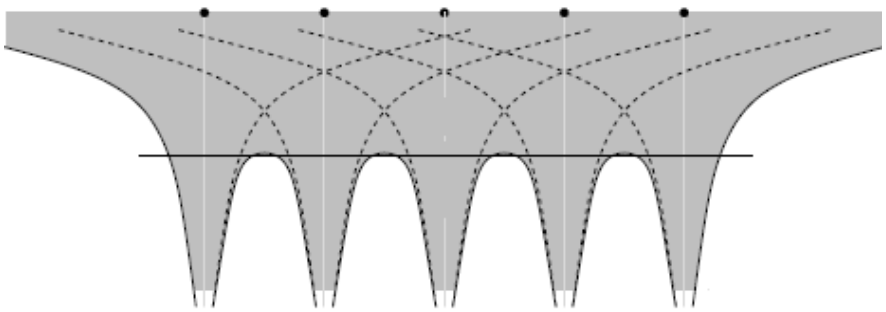
$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} \quad [eV]$$

Ogni livello energetico può ospitare al massimo 2 elettroni (con spin opposto) per il principio di esclusione di Pauli.

CONDUZIONE NEI SOLIDI

La determinazione dei livelli di energia consentiti agli elettroni in un cristallo può essere effettuata immaginando di formare il cristallo partendo da un insieme di N atomi a grande distanza e di portarli nella configurazione cristallina.





Finché gli atomi sono lontani, gli stati quantici degli elettroni in ciascun atomo non sono influenzati dalla presenza degli elettroni degli altri atomi. Quando gli atomi sono avvicinati la distribuzione spaziale (orbitali) degli elettroni più esterni cominciano a sovrapporsi, il sistema di N atomi va considerato come un unico sistema quantistico. N elettroni che si trovavano sullo stesso livello di energia, a causa del principio di esclusione di Pauli si sposteranno su N livelli ravvicinati. Ciò vale per gli elettroni di valenza (esterni), ma anche per gli stati interni.

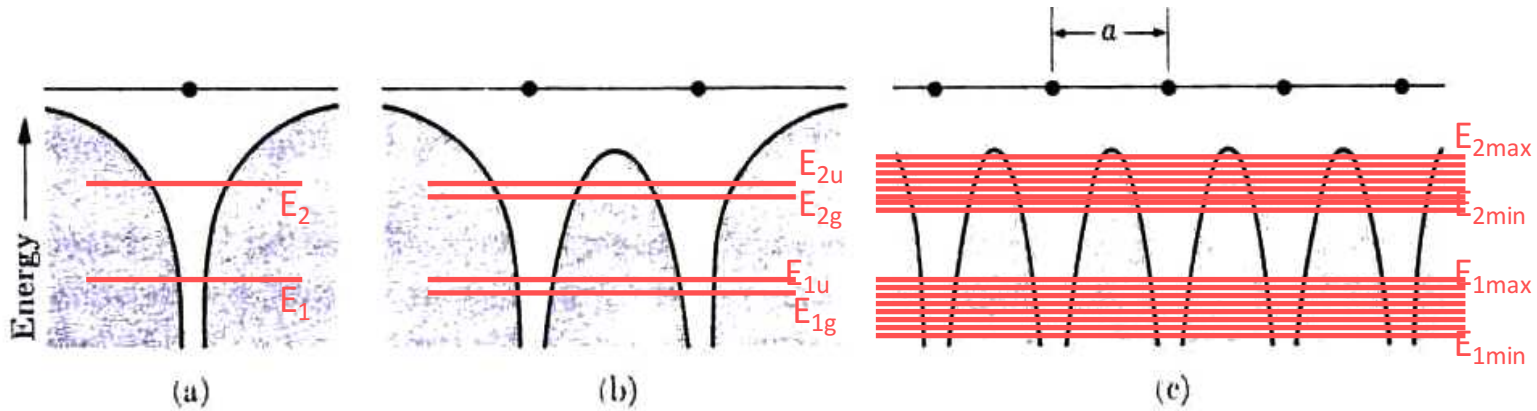
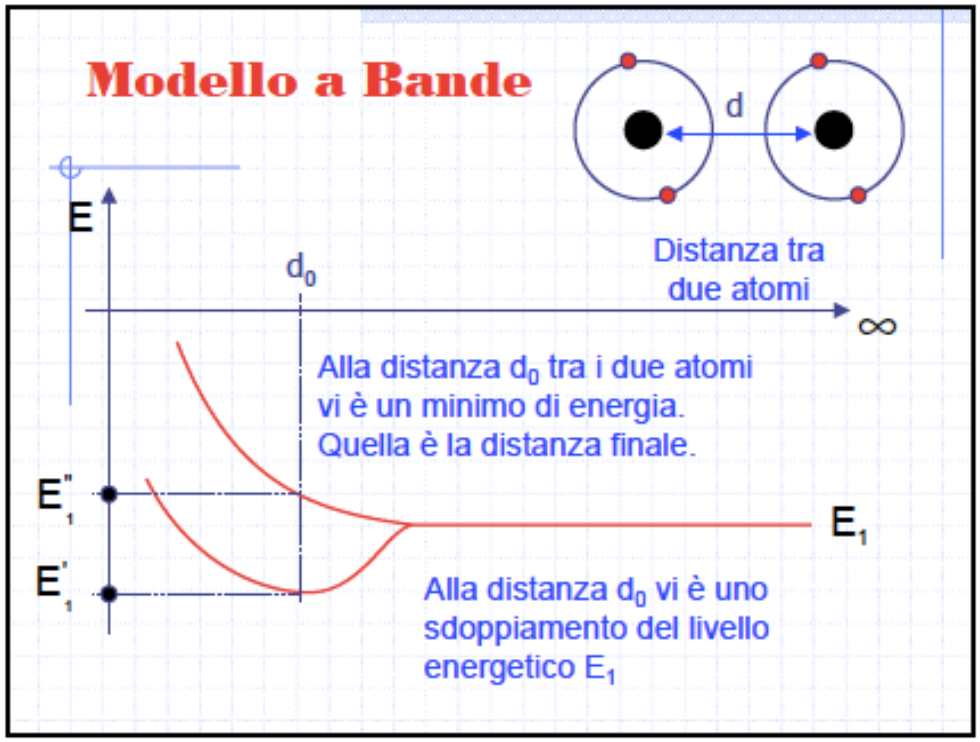


Fig. 6–15. Coulomb potential energy due to (a) a single ion, (b) two ions, (c) several ions in a row.

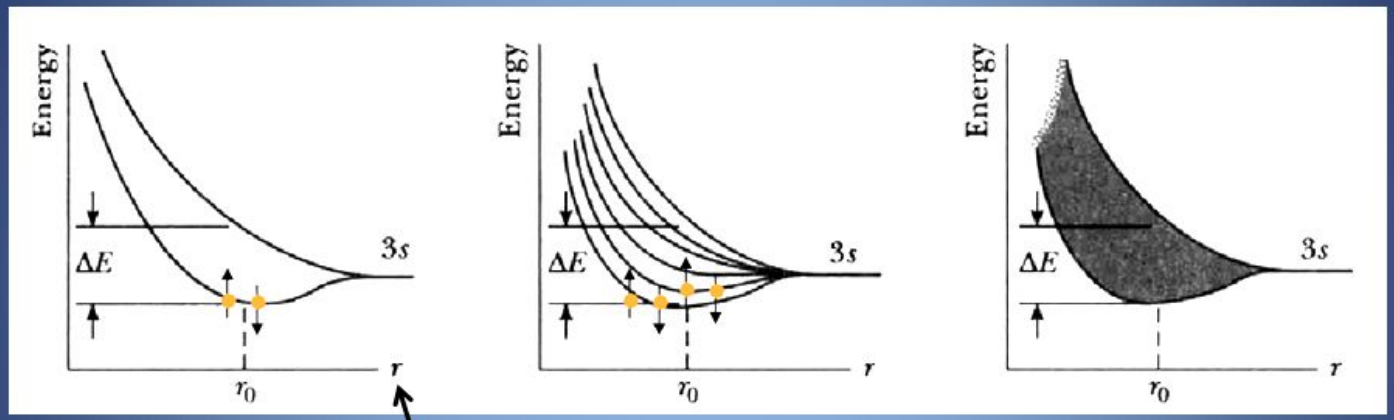
atomo singolo
↓
livelli energetici singoli

due atomi
↓
livelli energetici sdoppiati

molti atomi
↓
multipletti di livelli energetici


Modello a Bande
d
E
d_0
Distanza tra due atomi
∞
Alla distanza d_0 tra i due atomi vi è un minimo di energia. Quella è la distanza finale.
E''_1
E'_1
E_1
Alla distanza d_0 vi è uno sdoppiamento del livello energetico E_1

Formazione di bande di energia



2 atomi
(molecola)

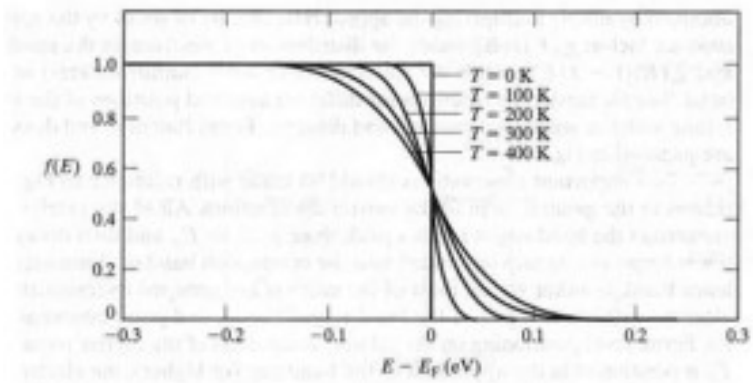
6 atomi

N atomi
(cristallo)

r = distanza interatomica
r grande = atomi sparati e orbitali indipendenti
r via via più piccolo = atomi vicini = orbitali sovrapposti = Pauli

STATISTICA DI FERMI

Gli elettroni nei metalli alla temperatura T si comportano come un gas che segue la statistica di Fermi-Dirac:



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

Dove E_F èuna costante detta livello di energia di Fermi. Essa fornisce la probabilità che un dato stato di energia E sia occupato. Ogni stato di energia può essere occupata da un solo elettrone (Pauli).

Nel caso dei metalli l'energia di Fermi E_F alla temperatura dello zero assoluto è dell'ordine di i 5eV. La dipendenza dalla Temperatura di E_F è talmente piccola da poter ritenere tale valore costante.

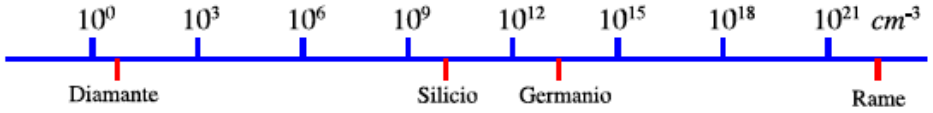
Molto spesso nei metalli le bande consentite di energia elevata si sovrappongono formando un'unica banda con un numero di livelli pari alla somma delle bande componenti.

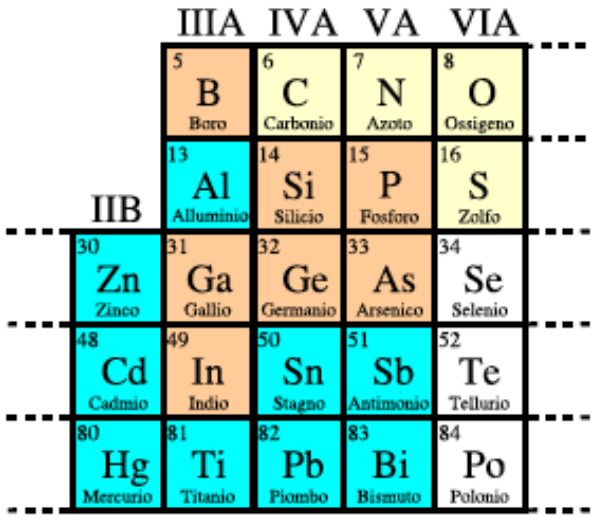
Gli elettroni si dispongono ad occupare gli stati consentiti seguendo la statistica di Fermi-Dirac:

- Alla temperatura pari a 0 K occupano tutti i livelli disponibili fino al livello di Fermi si trova all'interno della banda di conduzione . In tal caso un aumento di temperatura porta ad una variazione dell'occupazione parte degli elettroni ad occupare gli stati energetici della banda di conduzione (elettroni liberi). Il Cristallo è un **conduttore** (es. rame).

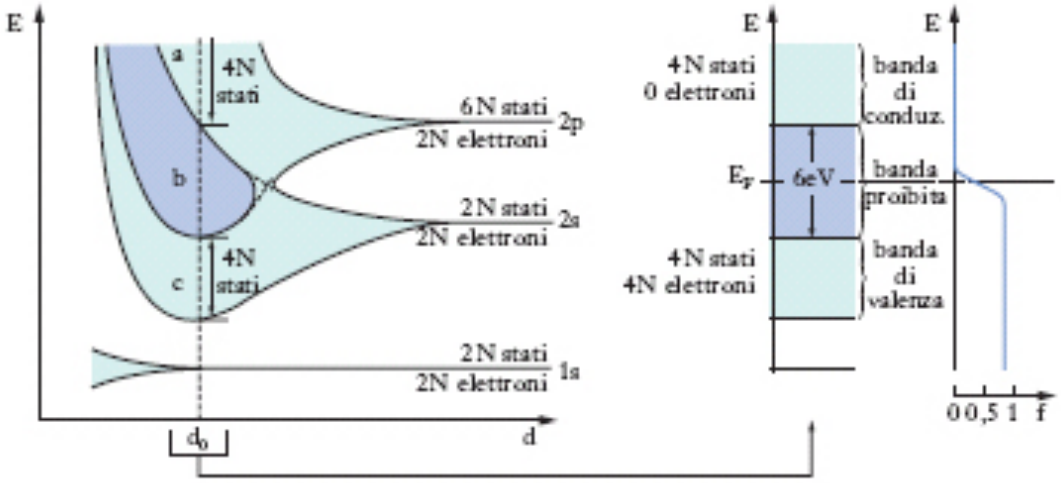
- Allo zero assoluto sono occupati tutti gli stati fino a completare perfettamente la banda di valenza, la banda superiore di conduzione è separata da un notevole gap di energia. In questo caso il livello di Fermi è al centro tra le due bande, un aumento di temperatura non produce un passaggio alla banda di conduzione. Il cristallo è un **perfetto isolante** (es. diamante, gap pari a 6 eV).

- Se allo zero assoluto il salto di energia tra la banda di valenza e di conduzione è molto piccola, il livello di fermi è ancora al centro della banda proibita, ma un aumento di temperatura produce un passaggio di elettroni nella banda di conduzione. Il cristallo è **semiconduttore** (es. germanio gap=0,71 eV, silicio gap= 1,1 eV).



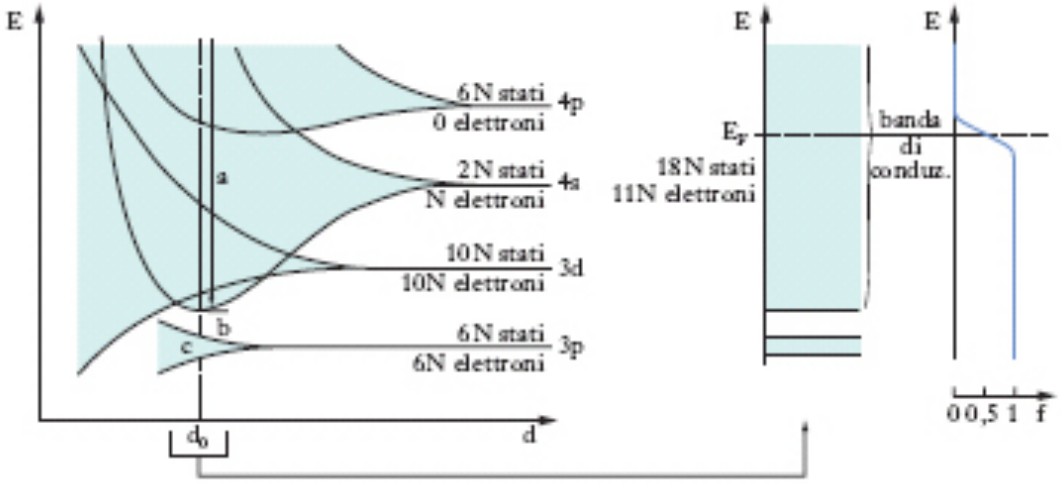


Conduttori	$\rho < 10^{-5}\,\Omega\,m$	$(rame: 3\cdot 10^{-8}\,\Omega\,m)$
Semiconduttori	$10^{-5} < \rho < 10^{3}\,\Omega\,m$	$(silicio: 2300\,\Omega\,m)$
Isolanti	$\rho > 10^{3}\,\Omega\,m$	$(diamante: 10^{14}\,\Omega\,m)$



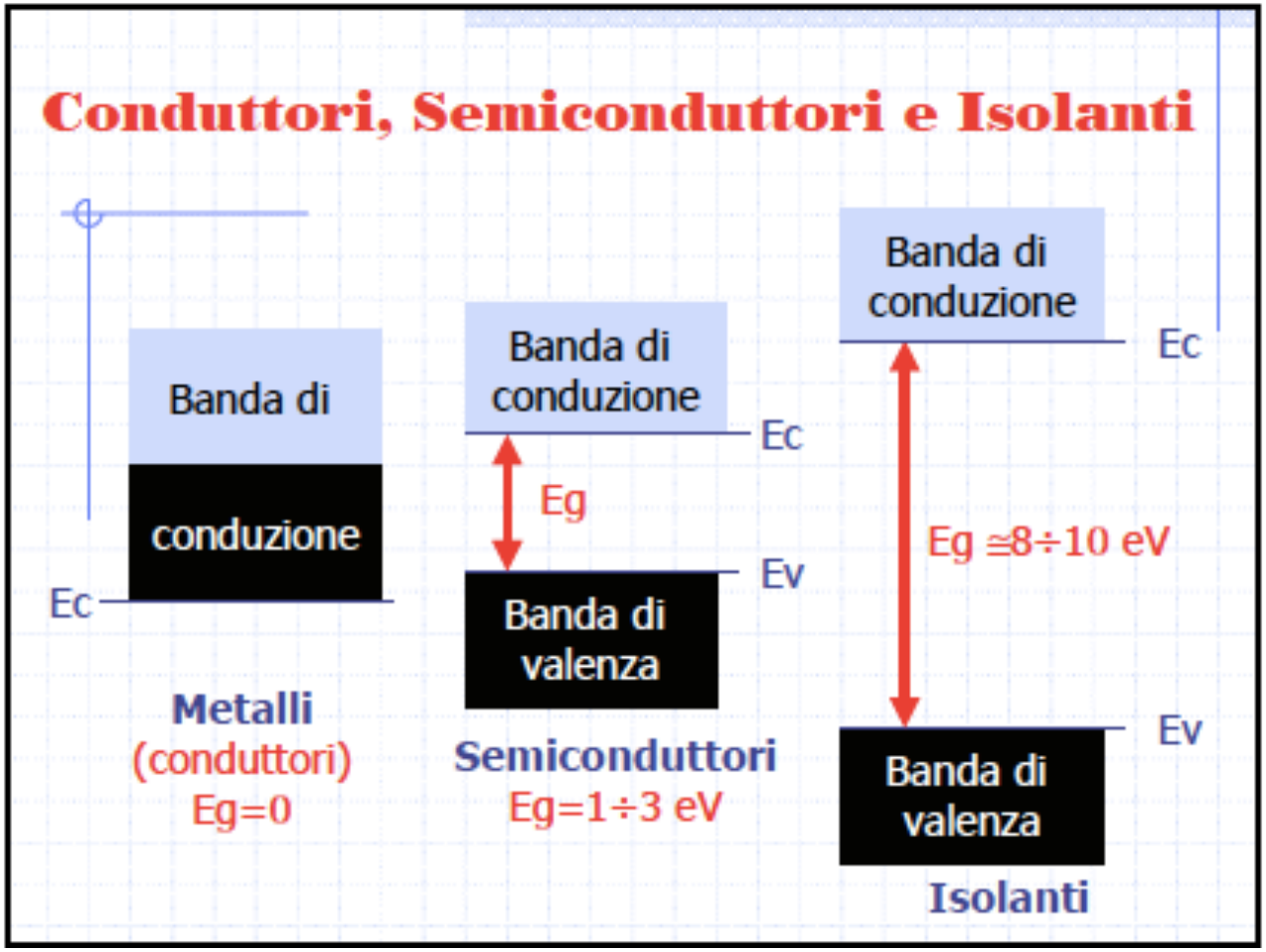
A

ISOLANTE

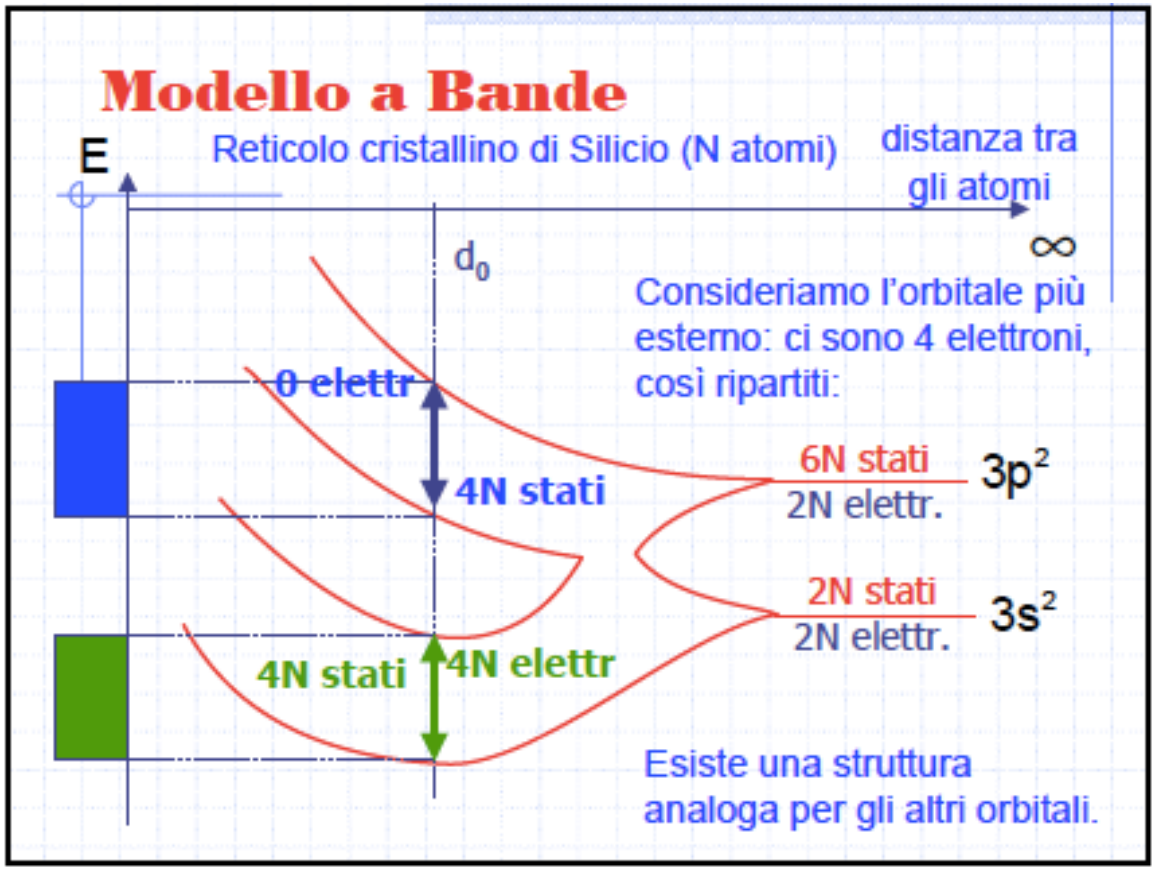


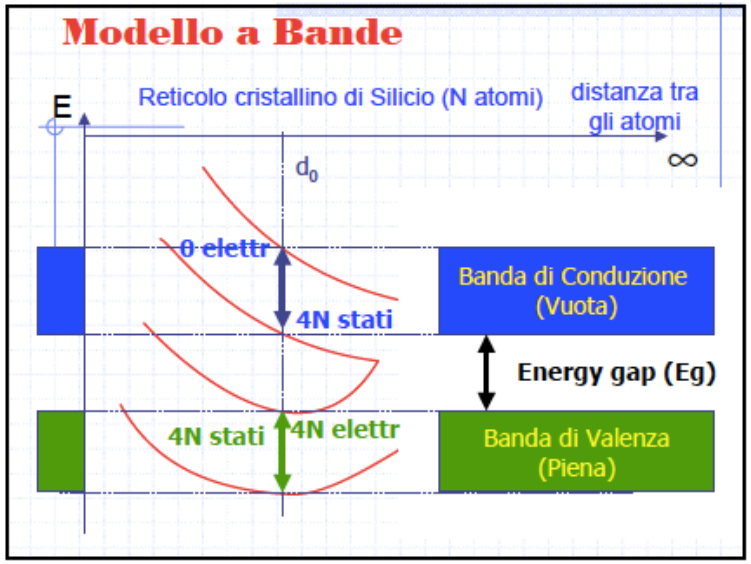
B

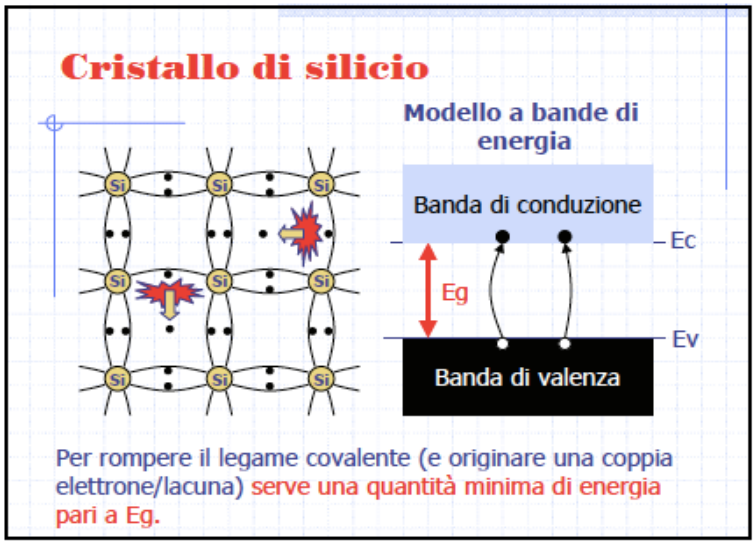
CONDUTTORE


Conduttori, Semiconduttori e Isolanti
Banda di
conduzione
Ec
Metalli
(conduttori)
Eg=0
Banda di
conduzione
Ec
Eg
Ev
Banda di
valenza
Semiconduttori
Eg=1÷3 eV
Banda di
conduzione
Ec
Eg ≅8÷10 eV
Ev
Banda di
valenza
Isolanti

I SEMICONDUTTORI







Un semiconduttore a bassissima temperatura (~ 0 K) ha una struttura cristallina simile a quella "ideale" non sono disponibili cariche libere e si comporta come un isolante.

A temperatura ambiente (~ 300 K) alcuni legami covalenti sono rotti (energia termica fornita al cristallo) e la conduzione diventa possibile (elettroni liberi).

La mancanza di un elettrone in un legame covalente è detta lacuna.

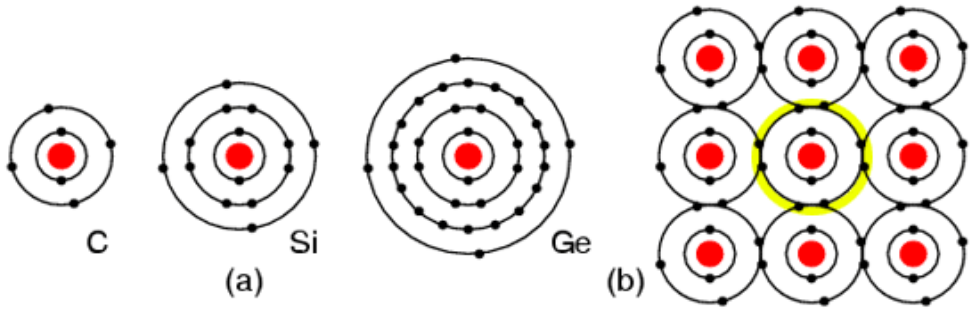
Una lacuna può fungere da portatore libero di carica.

Materiali Semiconduttori

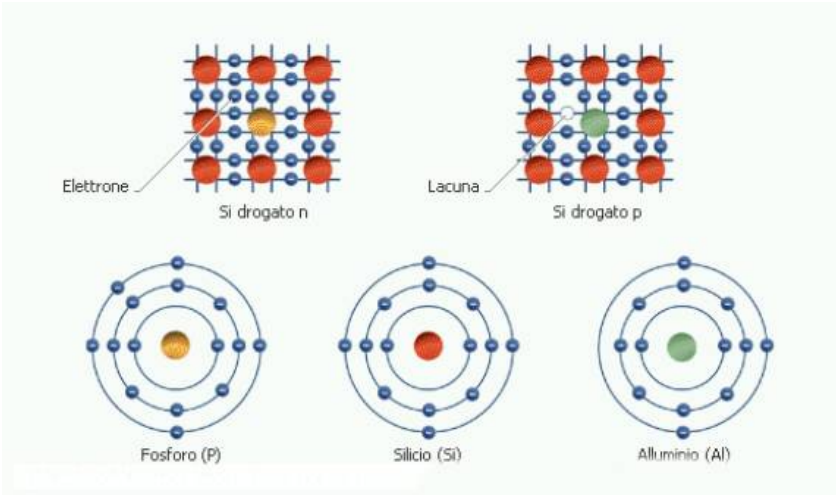
Semiconductor	Bandgap Energy E_G (eV)
Carbon (diamond)	5.47
Silicon	1.12
Germanium	0.66
Tin	0.082
Gallium arsenide	1.42
Gallium nitride	3.49
Indium phosphide	1.35
Boron nitride	7.50
Silicon carbide	3.26
Cadmium selenide	1.70

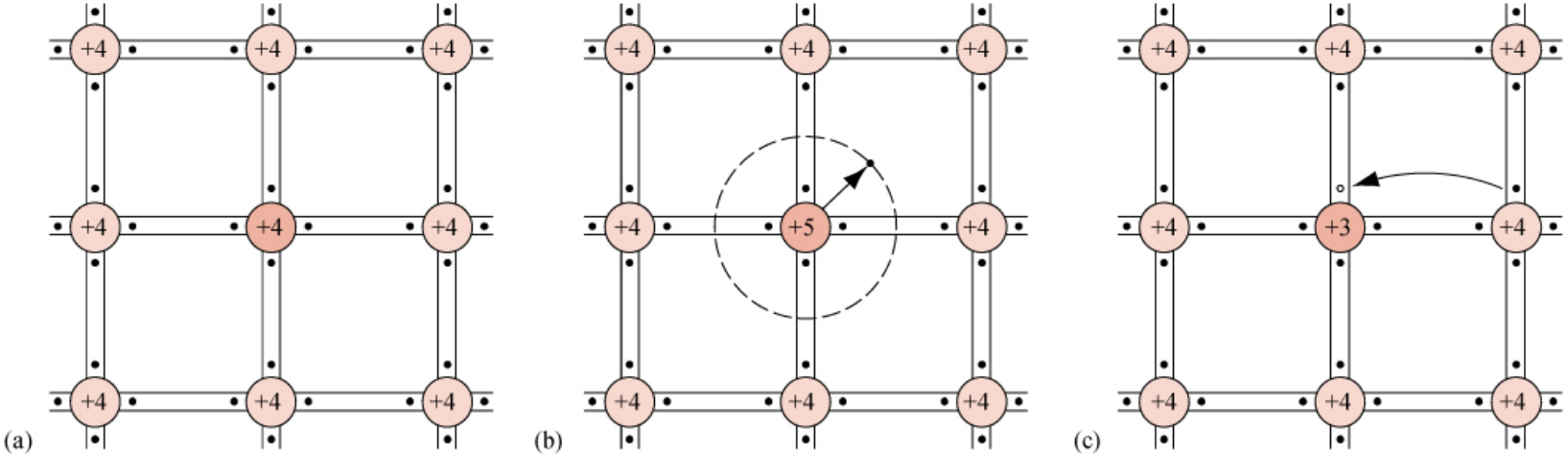
Lewis Periodic Table Showing Outer Shell (Valence) Electrons

1	2	3	4	5	6	7	8
H•							•He•
Li•	•Be•	•B•	•C•	•N•	•O•	:F•	:Ne:
Na•	•Mg•	•Al•	•Si•	•P•	•S•	:Cl•	:Ar:
K•	•Ca•	•Ga•	•Ge•	•As•	•Se•	:Br•	:Kr:
Rb•	•Sr•	•In•	•Sn•	•Sb•	•Te•	:I•	:Xe:
Cs•	•Ba•						



C, Si, Ge avendo 4 elettroni nel livello di valenza, completano il livello di valenza condividendo gli elettroni con altri elementi.





Semiconduttore intrinseco

Semiconduttore drogato n

Semiconduttore drogato p

Semiconduttori intrinseci

A temperatura ambiente (25° C) la densità di elettroni presenti in un semiconduttore intrinseco (n_i) che statisticamente (in un equilibrio dinamico) si trovano in banda di conduzione è dell'ordine di

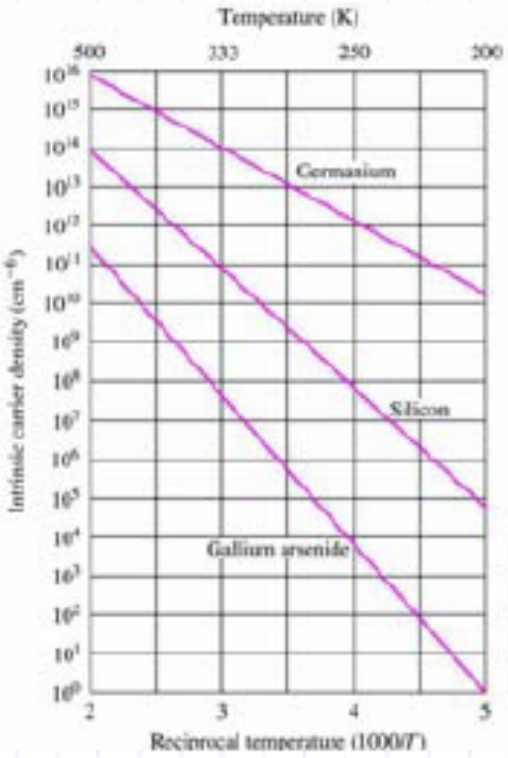
10^{10} elettroni/cm^3.

$$n_i^2 = BT^3 \exp\left(-\frac{Eg}{kT}\right)$$

La densità di atomi nel cristallo è dell'ordine di 10^{22} atomi/cm^3, per cui all'incirca un atomo ogni 10^{12} perde un elettrone di valenza.

Per il bilanciamento delle cariche, si ha anche che

$$n = p = n_i$$



- *n = densità di elettroni* (elettroni/cm³) $n = n_i$ Per un materiale intrinseco.
- $n_i^2 \approx 10^{20}$ cm^{-3} per Si

$$n_i^2 = BT^3 \exp\left(-\frac{Eg}{kT}\right)$$

	$B\,(K^{-3}\cdot cm^{-6})$	$E_G\,(eV)$
Si	1.08×10^{31}	1.12
Ge	2.31×10^{30}	0.66
GaAs	1.27×10^{29}	1.42