

Semiconduttori

Semiconduttori

Francesco Biccari

3 novembre 2007

Indice

Indice	1
I Fisica dello Stato Solido	5
1 Nozioni basilari	7
1.1 Distribuzione di Maxwell–Boltzmann	7
1.2 Distribuzione di Fermi–Dirac	7
1.3 Il modello di Drude	7
1.4 Il modello di Sommerfeld	10
2 Introduzione	13
3 Reticoli Cristallini	15
3.1 Reticolo Diretto	15
3.2 Reticolo Reciproco	16
3.3 I piani reticolari	17
3.4 Il gruppo puntuale di simmetria	17
3.5 I sistemi cristallini	17
4 I raggi X come sonda	19
4.1 Formulazione di Bragg	19
4.2 Formulazione di von Laue	19
4.3 Equivalenza delle formulazioni di Bragg e di von Laue	20
4.4 Determinazione della struttura cristallina	20
5 L'approssimazione di Born–Oppenheimer	21
6 Approssimazione ad un elettrone	23

7	Il Teorema di Bloch	25
7.1	Il teorema di Bloch	25
7.2	Le condizioni al contorno di Born–Von Karman	26
7.3	Il problema in pratica...	26
8	La densità degli stati elettronici nello spazio reciproco	29
8.1	Volume dello spazio k per k permesso	29
8.2	La densità degli stati	29
8.3	Dimensionalità e densità degli stati	30
9	Calcolare la struttura a bande	33
9.1	Approssimazione di legame debole	33
9.2	Approssimazione di legame forte (tight binding)	34
9.3	Altri metodi	34
9.4	Esempi	34
10	Legami chimici	35
10.1	Legame molecolare	35
10.2	Legame ionico	35
10.3	Legame covalente	35
10.4	L'ibridizzazione	36
10.5	Gli orbitali molecolari	36
11	Modello semiclassico della dinamica elettronica	37
11.1	Le equazioni semiclassiche del moto	37
11.2	Conseguenze del modello semiclassico	38
11.3	Moto di un elettrone in un campo magnetico uniforme.	41
12	Una classificazione dei solidi	43
12.1	Introduzione	43
12.2	Metalli	43
12.3	Isolanti	43
12.4	Semiconduttori	43
II	I Semiconduttori	45
13	Crescita di Materiali	47
13.1	MBE: Molecular Beam Epitaxy	47
13.2	Chemical Vapor Deposition	47
13.3	Attacco Chimico Anisotropo	47
13.4	Crescita Pseudo Planare per Gravità	47
13.5	Crescita pseudomorfica	47
13.6	Autoaggregazione	47
13.7	Litografia	48
14	Introduzione	49

15 Semiconduttori importanti e loro proprietà	51
15.1 Silicio (Si)	51
15.2 Germanio (Ge)	51
15.3 Arseniuro di Gallio (GaAs)	51
15.4 E_g in funzione della temperatura	52
15.5 La distribuzione di Fermi–Dirac	52
15.6 Concentrazione di portatori all’equilibrio termico	53
16 Effetti Eccitonici	59
17 Leghe	61
17.1 Esempi	61
17.2 La legge di Vegard	61
18 Difetti nei Semiconduttori	63
18.1 Cosa sono i difetti	63
18.2 Un semplice modello per le impurezze: Il modello Idrogenoide	63
18.3 L’approssimazione della massa efficace per le impurezze	64
18.4 Deviazioni dal modello idrogenoide	64
18.5 Solubilità delle impurezze	65
18.6 Ionizzazione Fototermica	66
18.7 Assorbimento Ottico	66
18.8 Fotoluminescenza	66
18.9 Il nobel	66
18.10 Effetto a molti corpi:	67
18.11 Semiconduttori Compensati	67
19 L’equilibrio termodinamico	69
19.1 Ricombinazione diretta	69
19.2 Ricombinazione indiretta (Statistica SHR: Shockley–Reed–Hall)	70
20 Semiconduttori non omogenei	73
20.1 Introduzione	73
20.2 Applicazioni di $\mu = cost$ a semiconduttori omogenei	73
20.3 Quasi potenziali chimici	73
21 Fenomeni di Trasporto	75
21.1 La funzione di distribuzione	75
21.2 L’equazione di Boltzmann	76
21.3 Il modello di Drude dall’equazione di Boltzmann	77
21.4 Gradiente nella concentrazione dei portatori: diffusione	78
21.5 Alcuni fenomeni della conduzione	79
21.6 La relazione di Einstein	80
21.7 Legge di Ohm modificata	80
21.8 Effetti della simmetria sul trasporto	81
21.9 Effetti di un campo magnetico uniforme	82
21.10 Risonanza Ciclotronica	84
21.11 Effetto Shubnikov–De Haas	88
21.12 Campi Magnetici in Sistemi 2D	88

22 Il drogaggio	91
22.1 Dipendenza della mobilità da T e dal drogaggio	91
22.2 Diffusione di particelle: drogaggio	92
III Dispositivi	95
23 Giunzione Schottky	97
24 Il Diodo	99
25 Il Diodo Schottky	101
IV Tecniche Sperimentali	103
26 Assorbimento Ottico	105
27 Fotoluminescenza	109
28 Risonanza Ciclotronica	111
29 Capacità-Tensione (CV)	113
30 DLTS	115

Parte I

Fisica dello Stato Solido

Capitolo 1

Nozioni basilari

1.1 Distribuzione di Maxwell–Boltzmann

1.2 Distribuzione di Fermi–Dirac

1.3 Il modello di Drude

Assunzioni del modello di Drude

- Vale solo per i metalli
- Solido composto da un reticolo di ioni immerso in un gas di elettroni (di valenza)
- Gli elettroni seguono la teoria cinetica classica dei gas (Maxwell-Boltzmann)
- Vengono considerati come un gas perfetto che può collidere solo con le pareti e con gli ioni del reticolo.
- Numeri tipici di elettroni di conduzione per un metallo sono $10^{22}/\text{cm}^3$; definizione di $r_s = (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}$
- La probabilità per unità di tempo che un elettrone collida con uno ione è un numero dato e costante, non noto, definito come $1/\tau$. τ è detto *tempo di rilassamento* (il perché lo vedremo in futuro).
- L'equilibrio termico è raggiunto con l'unico processo a disposizione e cioè gli urti tra elettroni e ioni, assumendo che la velocità dopo l'urto sia direzionalmente casuale e in modulo dipendente monotonicamente dalla temperatura.

Conducibilità elettrica in CC (Corrente Continua) (In inglese DC: Direct Current)

- $\vec{j} = qn \langle \vec{v} \rangle$
- $\langle \vec{v} \rangle = \frac{q\vec{E}\tau}{m}$
- $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$

- $\rho = 1/\sigma$, $\vec{E} = \rho\vec{j}$: la legge di Ohm è dimostrata all'interno di questo modello.
- così facendo abbiamo anche una espressione per misurare sperimentalmente il parametro $\tau = \frac{m}{\rho ne^2} = \left(\frac{0.22}{\rho_\mu}\right)\left(\frac{r_s}{a_0}\right)^3 \cdot 10^{-14} s$
- la velocità media scalare degli elettroni ad una certa temperatura può essere calcolata in modo classico: $\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}k_B T$ e risulta circa $10^5 m/s$ e così il cammino libero medio risulta circa $l = v_0\tau \approx 10\text{\AA}$ che è consistente con l'idea che gli elettroni urtino i nuclei. Vedremo però che l'assunzione di partenza è sbagliata e il risultato corretto è circa 1 ordine di grandezza in più per la velocità e di conseguenza anche per il cammino libero medio.
- la seconda legge di Newton applicata al modello di Drude, può essere scritta come $\dot{p}(t) = f(t) - \frac{p(t)}{\tau}$. Mostra che il moto per un elettrone è chiaramente influenzato dagli urti con gli ioni e questa forza si manifesta sulle quantità medie come una forza di attrito.

Effetto Hall e Magnetoresistenza

$$\dot{p}(t) = f(t) - \frac{p(t)}{\tau}$$

$$\dot{p}(t) = q \left[\vec{E} + \frac{1}{mc} \vec{p} \wedge \vec{B} \right] - \frac{p(t)}{\tau}$$

Imponiamo $\vec{B} = (0, 0, B)$ e consideriamo lo stato stazionario:

$$\begin{cases} 0 &= qE_x + \text{sign}(q)\omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau} \\ 0 &= qE_y - \text{sign}(q)\omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau} \\ 0 &= qE_z - \frac{p_z}{\tau} \end{cases}$$

con $\omega_c = \frac{eB}{mc}$ detta pulsazione di ciclotrone (frequenza di ciclotrone).
Moltiplicando ambo i membri per $qn\tau/m$ si ha:

$$\begin{cases} \sigma_0 E_x &= -\text{sign}(q)\omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y &= +\text{sign}(q)\omega_c \tau j_x + j_y \\ \sigma_0 E_z &= +j_z \end{cases}$$

con $\sigma_0 = ne^2\tau/m$.

Quello che ora possiamo fissare esternamente è il fatto che la corrente lungo y e z sia nulla per ovvi motivi: $j_y = 0$ e $j_z = 0$.

$$\begin{cases} \sigma_0 E &= j_x \\ \sigma_0 E_y &= +\text{sign}(q)\omega_c \tau j_x \\ \sigma_0 E_z &= 0 \end{cases}$$

Pertanto lungo x , cioè lungo la direzione di applicazione del campo esterno la corrente osservata è uguale a quella nel caso senza campo magnetico (no magnetoresistenza trasversale!)

Lungo y abbiamo imposto che $j_y = 0$ dato che siamo nel caso stazionario, e questo comporta un campo $E_y = \text{sign}(q)(\omega_c \tau) E_x$.

Si definisce il coefficiente di Hall $R_H = \frac{E_y}{j_x B}$ che nel nostro caso risulta:

$$R_H = \text{sign}(q) \frac{1}{nec}$$

Negli esperimenti di solito si grafica $-\frac{1}{\nu ec R_H^{\text{espe}}}$, con ν valenza degli atomi del metallo in esame. Se viene positivo significa che i portatori sono elettroni altrimenti se viene negativo i portatori sono delle particelle di carica positiva. Questo numero indica anche quanti portatori per atomo ci sono. Se in modulo viene 1 significa che i portatori sono pari agli elettroni di valenza dell'atomo. Se viene più piccolo sono di meno (in proporzione) e viceversa.

In molti metalli si osserva uno stranissimo comportamento del coefficiente di Hall. Alcuni vengono negativi e non tornano neanche gli elettroni di valenza.

Conducibilità elettrica in CA (Corrente Alternata) (In inglese AC: Alternating Current)

Conducibilità termica

- Legge sperimentale di Wiedemann–Franz: $\frac{\kappa}{\sigma T} = \text{cost}$
- Drude spiega la cosa dicendo che il calore è trasportato dagli stessi portatori della corrente elettrica, gli elettroni. Così spiega anche perché gli isolanti conducono molto di meno sia il calore sia l'elettricità.
- Bisogna spiegare la legge di Fourier (uguale ad Ohm praticamente) $\vec{j} = -\kappa \nabla T$
- La media della velocità degli elettroni si annulla ma il modulo dipende dalla temperatura in quel punto. Siccome nelle zone più calde gli elettroni hanno velocità maggiore dopo l'urto, avranno un cammino libero medio più lungo e così si avrà una tendenza dell'energia a passare dalla parte più calda a quella più fredda. Energia che gli elettroni trasportano e che rilasciano al reticolo con gli urti.
- Scrivendo esplicitamente il flusso di energia si ha $\vec{j} = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v (-\nabla T)$ cioè la legge di Fourier con $\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v = \frac{1}{3} l v c_v$ e v^2 velocità quadratica media.
- Usando il teorema di equipartizione dell'energia e le leggi dei gas perfetti ($\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$ e $c_v = \frac{3}{2} n k_B$) si ricava la legge di Wiedemann–Franz con il corrispondente fattore di proporzionalità (Numero di Lorenz $2.2210^{-22} W \Omega / K^2$)
- **In realtà gli elettroni non trasportano energia, quindi non contribuiscono al calore specifico!** Come è possibile allora che torni il fattore nella legge di Fourier (la conducibilità termica) e di conseguenza la legge di Wiedemann–Franz? **La risposta è che ci sono due errori grossolani che si cancellano! In realtà c_v è circa 100 volte più piccolo mentre v^2 è 100 volte più grande! Nel fare il prodotto questi due errori si cancellano!**

- l'assunzione che gli elettroni rimangano dalle loro parti trasportando energia solo in base agli urti è in realtà errata! Ci sarà chiaramente un flusso di cariche che però si arresterà in fretta al formarsi di un campo elettrico (un corpo che si scalda è un circuito aperto). Considerando questo effetto compare solo un piccolissimo fattore correttivo alla conducibilità termica quindi Drude ha fatto bene a trascurarlo. Però ci permette di spiegare e quantificare classicamente un altro effetto, l'effetto Seebeck, cioè il formarsi di questo campo elettrico dovuto ad un gradiente di temperatura. La legge è come quella di Ohm ($\vec{E} = Q\nabla T$). Stavolta però se ricaviamo Q imponendo la condizione di stazionarietà in una sbarra (per fare il caso semplice) si trova $Q = -\frac{c_v}{3n\epsilon}$, in cui non c'è più il prodotto tra c_v e v^2 ! Infatti se sostituiamo c_v con l'espressione data dalla teoria classica ($\frac{3}{2}nk_B$) si ottiene un risultato 100 volte più grande rispetto alla realtà!

1.4 Il modello di Sommerfeld

Il modello di Sommerfeld è identico a quello di Drude a parte un aspetto fondamentale. La funzione di distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann viene sostituita da quella di Fermi-Dirac.

Il moto dell'elettrone viene quindi sempre trattato in maniera classica, supponendo che si possa specificare la sua posizione e il suo impulso con un grado di precisione infinito. Noi sappiamo però che così non è. Pertanto ci saranno delle condizioni sotto le quali questa assunzione può funzionare.

- Δp deve essere una piccola frazione del momento lineare. Siccome il tipico valore della quantità di moto è $\hbar k_F$ ed essendo $k_F \sim \frac{1}{r_s}$ si ha che $\Delta p \ll \frac{1}{r_s}$.
- Inoltre deve essere possibile anche una buona localizzazione spaziale che, per il principio di indeterminazione, può valere al minimo $\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p}$. Se ne ricava che $\Delta x \gg r_s$. Quindi una descrizione sensata dell'elettrone in maniera classica si ha solo se la descrizione necessita di distanze superiori a 10 \AA .
- Bisogna poter individuare l'elettrone su una scala piccola rispetto alla lunghezza d'onda di variazione di una eventuale perturbazione esterna. Per esempio la luce visibile ha una λ di 10^3 \AA mentre i raggi X molto più piccola!
- Bisogna poter individuare l'elettrone su una scala minore del cammino libero medio. Nonostante quanto predetto da Drude, il cammino libero medio è di circa 100 \AA a temperatura ambiente e aumenta a temperature inferiori.

Proviamo a quantificare da un punto di vista quantomeccanico i ragionamenti precedenti.

- l'elettrone deve essere un pacchetto d'onda con un k e un r medio.
- il pacchetto d'onda deve essere una sovrapposizione di onde piane con coefficienti tali da considerare solo la sovrapposizione di un numero limitato di k intorno al valore medio. Sommando pochi k (per far sì che Δk

rimanga piccolo rispetto a k_F) si rimane abbastanza indeterminati anche su r , ma non così tanto da non poter più localizzare l'elettrone sulle scale di nostro interesse.

Capitolo 2

Introduzione

Descrivere un solido, senza alcuna approssimazione è impresa destinata a fallire.

Possiamo considerarlo solo come una collezione di particelle (nuclei ed elettroni) che interagiscono secondo forze elettromagnetiche.

Il problema agli autovalori $\hat{H}\Psi(\vec{x}, \vec{X}) = E\Psi(\vec{x}, \vec{X})$ deve essere risolto per la seguente hamiltoniana:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}$$

con ovvio significato dei simboli.

Nei seguenti capitoli vedremo quali sono le proprietà dei solidi che ci permettono di fare delle approssimazioni al problema generale.

In natura una grande quantità di solidi sono dei cristalli. Ci concentreremo pertanto solo su questa classe di solidi, principalmente perché la struttura cristallina permette di fare importanti approssimazioni.

Introduciamo fin da ora una prima approssimazione, semplice ma importante. Invece di considerare nuclei ed elettroni, considereremo ioni (cioè nuclei più elettroni di core) ed elettroni di valenza, supponendo che solo questi ultimi partecipino attivamente al legame chimico del solido.

Capitolo 3

Reticoli Cristallini

3.1 Reticolo Diretto

- Reticolo di Bravais. Definito come l'insieme dei punti individuati da $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$. Da questa definizione ne deriva una seconda equivalente ma meno matematica. La cosa importante è che da tutti i punti del reticolo il cristallo deve risultare equivalente. Chiaramente questi vettori non sono univoci. I vettori più piccoli per formare la base vengono detti vettori primitivi.
- Alcuni esempi: reticolo cubico semplice (sc: simple cubic), reticolo cubico a corpo centrato (bcc: body-centered cubic), reticolo cubico a facce centrate (fcc: face-centered cubic)
- I primi vicini (nearest neighbors): numero di coordinazione (coordination number).
- Cella Unitaria (Unit Cell): porzione di volume del cristallo che se traslata tramite un sottoinsieme dei vettori del reticolo permette di riempire tutto il solido senza sovrapposizioni. Viene chiamata unitaria, non perché contiene un solo punto del reticolo ma perché è l'unità fondamentale del cristallo.
 - Cella Unitaria Convenzionale: è la cella unitaria costruita rispettando la simmetria del cristallo. Non è univoca.
 - Cella Unitaria Primitiva: è la cella unitaria che traslata per **tutti** i vettori del reticolo riempie tutto lo spazio senza sovrapposizioni. Contiene un solo punto del reticolo. Non è univoca. Il volume di una cella siffatta si indica con v , ed è uguale per tutte le possibili scelte della cella unitaria primitiva; per questo motivo v può essere calcolato non riferendoci alla cella in esame ma alla cella unitaria primitiva convenzionale: $v = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)|$.
 - * Cella Unitaria Primitiva Convenzionale: un modo per costruire una cella unitaria primitiva è banalmente quello di formare un parallelepipedo con i vettori primitivi di base. La cella unitaria primitiva così costruita non ha più la stessa simmetria del cristallo.

* Cella Unitaria Primitiva di Wigner–Seitz: Non la si esprime solo con dei vettori di base! Mantiene anche la simmetria ma è più complicata. Si costruisce intersecando i piani che bisecano ortogonalmente i vettori primitivi che puntano verso tutti i primi vicini.

- Reticoli con Base (struttura: diamante)
- Reticoli con Base (tipi di atomi: NaCl, zincooblenda)

3.2 Reticolo Reciproco

- I vettori del reticolo reciproco sono tutti i vettori \vec{k} tali che un'onda piana ($e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$) abbia la periodicità del reticolo di Bravais o suoi multipli. Per una catena unidimensionale i vettori del reticolo di Bravais (diretto) sono $\dots, -a, 0, a, 2a, \dots$. $\sin(kr)$ ha la periodicità del reticolo se $k = \frac{2\pi}{a}n$ dove n è un numero intero. Viene detto reciproco perché i suoi vettori hanno le dimensioni del reciproco di una lunghezza. Volendo si può scrivere la stessa cosa con la formula di Eulero $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$.
- Se abbiamo una base primitiva per il reticolo diretto ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$), possiamo ricavare la corrispondente base per il reticolo reciproco con una semplice costruzione:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)}$$

Se il reticolo è cubico: $b = 2\pi/a$. Se $a \simeq 10^{-9}m$, $b \simeq 10^9m^{-1}$. I vettori b sono ortogonali ai piani formati dai vettori del reticolo reciproco. Un generico vettore del reticolo reciproco si ottiene combinando linearmente i \vec{b}_i con coefficienti interi. Lo spazio ottenuto combinando con coefficienti reali, contiene quindi il precedente, e viene chiamato spazio reciproco.

- Data la sua definizione il reticolo reciproco è un reticolo di Bravais
- La cella unitaria primitiva di Wigner-Seitz del reticolo reciproco viene detta prima Zona di Brillouin. Il volume della prima zona di Brillouin, così come di qualsiasi altra cella unitaria primitiva del reticolo reciproco è pari a $(2\pi)^3/v$ (in 3 dimensioni).
- L'introduzione del reticolo reciproco, che sembra ora inutile e priva di senso fisico, risulterà molto comoda e naturale. Si capisce che, essendo i \vec{K} del reticolo reciproco quelli che danno luogo ad onde piane con periodicità pari al reticolo di Bravais, questo formalismo sarà naturale parlando di scattering di onde piane sul reticolo (raggi X, elettroni come onde piane, ...)

3.3 I piani reticolari

Definizione di piano reticolare e sua relazione con i vettori del reticolo reciproco.

Un modo comodo per individuare un piano reticolare è specificare un vettore del reticolo reciproco ad esso ortogonale. Gli indici di Miller. (100) , $\{100\}$, $[100]$, $(0\bar{1}1)$.

3.4 Il gruppo puntuale di simmetria

3.5 I sistemi cristallini

Capitolo 4

I raggi X come sonda

Informazioni sulla struttura di un cristallo possono essere ricavate dalla diffrazione dei raggi X. La lunghezza d'onda deve essere minore o uguale alle distanze interatomiche in un cristallo. Tipici valori energetici sono di circa 12 KeV, cioè raggi X.

4.1 Formulazione di Bragg

- Nella diffrazione di raggi X su sostanze cristalline, i Bragg osservarono picchi in riflessione a determinate frequenze e direzioni.
- Ipotizzarono che i picchi fossero dovuti alla riflessione speculare dei raggi X da famiglie di piani cristallografici del cristallo (caratterizzati dalla distanza interplanare d).
- In questa ipotesi, per aver interferenza costruttiva si deve avere $n\lambda = 2d\sin\theta$ (condizione di Bragg)
- Esiste una riflessione di ordine massimo ($n=1$) per ogni scelta dei piani del cristallo. Siccome le famiglie di piani sono tante ho tanti picchi. Però ad ogni famiglia di piani coincide una ed una sola direzione dei raggi X incidenti.

4.2 Formulazione di von Laue

- Laue considera il cristallo formato da atomi identici disposti secondo un reticolo di Bravais. Quest'ultimi anziché riflettere la luce specularmente secondo i piani cristallografici (che è una ipotesi forte), la diffondono in tutte le direzioni. Come centri diffusori (ipotesi debole).
- Anche in questo caso, le uniche direzioni in cui si avranno dei picchi saranno quelle dove ci sarà interferenza costruttiva. Per due soli centri di scattering si ha $\vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}') = 2\pi n$. Da cui essendo $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$, $\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi n$. Dove \vec{d} è il vettore che unisce il primo centro al secondo mentre \vec{k} e \vec{k}' sono i vettori d'onda dell'onda piana incidente e riflessa (uguali per entrambi i centri). Se invece di considerare due soli centri diffusori, introduciamo un reticolo di Bravais, si avrà che questa condizione deve

valere almeno per un vettore del reticolo diretto (dato che in questo caso \vec{d} sarebbe uno degli \vec{R}). Si ottiene allora che la condizione si riduce a dire che $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}$, cioè che la differenza dei vettori d'onda deve essere pari ad un vettore del reticolo reciproco (condizione di von Laue).

- Dalla precedente condizione, sapendo che \vec{k} e \vec{k}' hanno lo stesso modulo, si deduce che i \vec{k} permessi sono quelli che descrivono piani che bisecano perpendicolarmente i vettori del reticolo reciproco. Questi piani si chiamano piani di Bragg. Se si prende la parte di spazio delimitata dai piani di Bragg relativi ad un punto del reticolo reciproco con i suoi primi vicini, si vede che si sta facendo la stessa costruzione geometrica per trovare la cella unitaria primitiva di Wigner-Seitz ed infatti l'intersezione dei piani di Bragg dà luogo alla prima zona di Brillouin. Un'onda piana incidente, con un \vec{k} tale da trovarsi sulla superficie della prima zona di Brillouin e quindi da soddisfare la condizione di von Laue, darà luogo alla massima intensità della riflessione. La stessa operazione fatta con i secondi vicini ecc. . . da luogo alla seconda, alla terza . . . zona di Brillouin. Se i \vec{k} cadono su di esse daranno luogo a riflessioni di ordine n superiore, pari al numero della zona.

4.3 Equivalenza delle formulazioni di Bragg e di von Laue

- L'equivalenza delle due formulazioni si fonda sulla relazione, già messa in evidenza nel precedente capitolo, che intercorre tra i piani reticolari e i vettori del reticolo reciproco.
- \vec{k} e \vec{k}' formano con \vec{K} , per motivi geometrici, un angolo uguale. Per forza formeranno un angolo uguale anche con il piano perpendicolare a \vec{K} . Come già detto i piani perpendicolari ai vettori del reticolo reciproco sono dei piani cristallini. Quindi questo fenomeno può essere visto come una riflessione speculare dei raggi X dalla famiglia di piani cristallini individuati dal vettore \vec{K} del reticolo reciproco. Per dimostrare che questa visione soddisfi la condizione di Bragg (a partire dalla condizione di von Laue), è semplice: sappiamo che $K_0 = \frac{2\pi}{d}$ quindi $\vec{K} = n\vec{K}_0$. Geometricamente si vede anche che $K = 2k \sin \theta$, da cui uguagliando si ha la condizione di Bragg. Quindi \vec{K} individua la famiglia di piani cristallini, ed n l'ordine della riflessione.

4.4 Determinazione della struttura cristallina

Capitolo 5

L'approssimazione di Born–Oppenheimer

L'approssimazione di Born–Oppenheimer permette di trattare il moto elettronico ad una fissata configurazione nucleare ed usare poi il risultato ottenuto come correzione media al moto nucleare. Tutto si basa sul fatto che $v_e \gg v_N$, infatti $v_e \approx 10^8 \text{ cm/s}$ e $v_i \approx 10^5 \text{ cm/s}$.

Non è un metodo di separazione delle variabili perché le variabili **non si separano**.

Dimostrazione ... (vedi struttura della materia, wikipedia inglese, ...)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_e + \hat{V}_{ee}}_{\hat{H}_e} + \underbrace{\hat{T}_n + \hat{V}_{nn}}_{\hat{H}_n} + \hat{V}_{en}(\vec{X}_\alpha, \vec{x})$$

$$[\hat{H}_e + \hat{V}_{en}(\vec{x}; \vec{X}_\alpha)]\Psi_e(\vec{x}; \vec{X}_\alpha) = E_e(\vec{X}_\alpha)\Psi_e(\vec{x}; \vec{X}_\alpha)$$

$$[\hat{H}_n + E_e(\vec{X})]\Psi_n(\vec{X}) = E\Psi_n(\vec{X})$$

$$\Psi = \Psi_e(\vec{x}; \vec{X})\Psi_n(\vec{X})$$

Come si procede: si risolve il problema elettronico per diverse configurazioni nucleari; si risolve il problema nucleare utilizzando l'energia in funzione delle coordinate nucleari trovata al punto precedente; fatto questo le autofunzioni dell'intera molecola saranno il prodotto delle autofunzioni dei due problemi risolti, elettronico e nucleare, mentre gli autovalori totali dell'energia sono quelli del secondo problema.

Esempio: come esempio tipico prendiamo una molecola biatomica. Risolviamo il problema elettronico per tanti valori della distanza relativa dei due nuclei. Otterremo così il tipico potenziale alla Lennard-Jones. Spesso a lezione questo passaggio viene però saltato e lo si prende come risultato di misure sperimentali.

Ora rimane da risolvere il problema nucleare. Per farlo si usa come potenziale *efficace* l'energia elettronica appena calcolata. Per semplicità si risolve il problema solo intorno al minimo (approssimazione armonica). Gli autovalori ottenuti saranno quelli dell'intera molecola in approssimazione di Born–Oppenheimer e in approssimazione armonica.

L'autofunzione della molecola sarà invece il prodotto tra quella elettronica e quella nucleare.

Importante: con l'approssimazione di Born-Oppenheimer possiamo ora studiare la parte elettronica di un solido considerando gli ioni fermi, ragionevolmente nella loro posizione di equilibrio.

Capitolo 6

Approssimazione ad un elettrone

Nonostante l'approssimazione di Born–Oppenheimer abbia semplificato molto il problema, la sola trattazione elettronica è comunque un problema a molti corpi irrisolvibile praticamente.

Una semplice approssimazione che si fa è che gli elettroni non interagiscano tra di loro e cioè che $V_{ee} = 0$. (Approssimazione degli elettroni indipendenti).

In questo caso le autofunzioni di singolo elettrone che ricaviamo, essendo l'hamiltoniana separabile nelle variabili di ogni singolo elettrone, devono essere combinate in maniera antisimmetrica per ottenere la corretta funzione d'onda elettronica.

Se si vuole invece trattare all'ordine più basso l'interazione tra gli elettroni lo si può fare usando sempre una hamiltoniana a singolo elettrone. Quest'ultima però non deriva, come prima, dal naturale disaccoppiamento degli N elettroni, ma è una nostra forzatura, resa possibile aggiungendo al potenziale elettrone–nucleo un potenziale efficace che meglio rappresenti l'effetto dei rimanenti $N - 1$ elettroni.

L'approssimazione di Hartree–Fock consiste proprio in questo. Le equazioni di Hartree–Fock descrivono in maniera autoconsistente le funzioni d'onda di singolo elettrone e il potenziale efficace da essi generato.

Ricapitolando, sia che siamo in approssimazione di elettroni indipendenti, sia in approssimazione di campo elettronico medio (Hartree–Fock), l'hamiltoniana del problema si riduce ad una hamiltoniana a singolo elettrone con un potenziale efficace.

Vedremo ora che se, come spesso accade grazie alla periodicità del reticolo, questo potenziale è periodico, (cioè l'elettrone sente lo stesso potenziale efficace ad \vec{r} e ad $\vec{r} + \vec{R}$) allora vale un importante teorema: il Teorema di Bloch.

Capitolo 7

Il Teorema di Bloch

7.1 Il teorema di Bloch

Il teorema di Bloch 1 Se $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{x})$ è un hamiltoniana a singolo elettrone dove $\hat{V}(\vec{x}) = \hat{V}(\vec{x} + \vec{R})$ è un potenziale periodico in un reticolo di Bravais, le autofunzioni del problema $\hat{H}\Psi(\vec{x}) = E\Psi(\vec{x})$ possono essere scritte come

$$\Psi(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}u(\vec{x})$$

con

$$u(\vec{x} + \vec{R}) = u(\vec{x}), \forall \vec{R}$$

cioè come una onda piana per una funzione di periodo pari a quello del potenziale.

Una forma equivalente di questo teorema è che:

$$\Psi(\vec{x} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{x})$$

Da notare che le autofunzioni non hanno la stessa periodicità del reticolo diretto ma la densità di probabilità, cioè il modulo quadro, sì.

I \vec{k} permessi dalle condizioni al contorno sono più di quelli che servono fisicamente. Infatti l'informazione fisica (l'autofunzione) rimane invariata se sostituiamo \vec{k} con $\vec{k} + \vec{K}$.

$$\Psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{x}) = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{x}}u_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}u_{n,\vec{k}}(\vec{x}) = \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{x})$$

Nel penultimo passaggio abbiamo usato la relazione

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{G}\cdot\vec{x}}u_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{x})$$

(non sono riuscito a dimostrare questa cosa).

Per questo motivo possiamo limitarci ad usare solo i \vec{k} (complessi) con parte reale relativa alla prima zona di Brillouin (o ad una cella unitaria primitiva qualsiasi).

Facciamo presente che qua k non è proporzionale al momento lineare dell'elettrone. Perché l'elettrone non è libero. $\hbar\vec{k}$ è detto in questo caso momento lineare del cristallo.

L'indice n è un numero quantico discreto che esce fuori dall'equazione agli autovalori per u . ($Hu = Eu$) La E dipenderà quindi da k e da n . k continuo ed n discreto. E darà luogo alle bande di energia.

Inoltre si può mostrare che la velocità degli elettroni è data da $v_n(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon_n(k)$. Questo è molto importante perché un elettrone in un potenziale periodico, si muove indefinitamente senza cambiare la sua velocità media.

Ora gli elettroni (non interagenti) riempiranno i livelli di queste bande, 2 per livello (spin) e si potranno avere due situazioni allo zero assoluto: bande piene e bande vuote oppure bande piene bande semivuote e bande vuote.

7.2 Le condizioni al contorno di Born–Von Karman

Il \vec{k} che compare nell'onda piana del teorema di Bloch può essere qualsiasi. Sue restrizioni verranno dall'imporre condizioni al contorno.

Fissiamo la convenzione che il numero dei siti del cristallo venga indicato con N e che sia pari a $N = N_1 N_2 N_3$, dove gli N_i sono il numero di siti lungo le direzioni dei vettori primitivi del reticolo diretto.

Imponiamo le condizioni periodiche al bordo del solido, dette di Born–Von Karman:

$$\Psi(\vec{x} + N\vec{a}) = \Psi(\vec{x}), \forall \vec{a}$$

Si vede facilmente, usando $\Psi(\vec{x} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi(\vec{x})$, che i \vec{k} permessi sono solo quelli ottenibili come combinazione lineare a coefficienti razionali (m/N) dei vettori di base \vec{b} del reticolo reciproco. Non sono però un sottoinsieme di quest'ultimo! Infatti il reticolo reciproco è fatto dalla combinazione lineare a coefficienti interi dei vettori \vec{b} . Possiamo pensare quindi a questi k come dei punti che riempiono (non densamente, ma uniformemente per ogni direzione perché il denominatore è fissato) tutto il reticolo reciproco, comprendendo anche i punti del reticolo reciproco stesso.

Una celletta unitaria primitiva di questo nuovo reticolo può essere costruita ovviamente con i vettori \vec{b}_i/N_i . Il volume risulta quindi uguale a quello di una cella unitaria primitiva del reticolo reciproco, per esempio la prima zona di Brillouin (ricordiamo che le celle unitarie primitive hanno ovviamente tutte lo stesso volume), diviso per N , cioè il numero di siti del cristallo.

Ma siccome una cella unitaria primitiva contiene un solo sito, questo significa che una cella unitaria primitiva del reticolo reciproco ci sono un numero di punti k permessi da Born–Von Karman pari al numero dei siti del cristallo.

Il volume di questa celletta unitaria primitiva è pari a $\Delta k = (2\pi)^3/V$ ove V , da non confondersi con v , è il volume del solido.

Secondo nomenclatura, gli elettroni che obbediscono ad una equazione di Schroedinger a singolo elettrone con potenziale periodico, insomma che soddisfano il teorema di Bloch, vengono detti elettroni di Bloch.

7.3 Il problema in pratica...

Ora risolvere il problema dell'hamiltoniana a singolo elettrone, suppur con le approssimazioni e i teoremi finora trovati non è comunque quasi mai possibile. Esistono pochi casi esattamente risolvibili, il più famoso è il modello di Kronig

e Penney oppure il caso banale di potenziale costante (modello ad elettrone libero).

Per procedere abbiamo ancora bisogno di semplificare il problema. Prendiamo in considerazione due regimi:

- approssimazione del legame debole (...): il potenziale cristallino a ioni fissi, rinormalizzato per l'effetto medio degli altri elettroni, produce delle piccole perturbazioni ai livelli di elettrone libero.
- approssimazione del legame forte (tight binding): V produce grosse variazioni ai livelli di elettrone libero.

Esistono poi altri metodi per calcolare la struttura a bande.

Capitolo 8

La densità degli stati elettronici nello spazio reciproco

8.1 Volume dello spazio k per k permesso

Nel caso di elettroni non interagenti in una scatola cubica di lato L , imponendo condizioni periodiche al bordo, si ottiene che i k permessi sono: $k = \frac{2\pi}{L}n$ con n intero. La distanza fra due punti del reticolo reciproco è $\frac{2\pi}{L}$. Quindi in 3 dimensioni il cubo, che ha al centro il punto k del reticolo reciproco e che fa da cella unitaria elementare, ha volume $\frac{(2\pi)^3}{V}$. Nel caso libero quindi la cella unitaria primitiva coincide con il solido. E si ha convenzionalmente un solo sito reticolare. ($V = v$)

Anche nel caso che ci sia un potenziale periodico abbiamo visto che la cella unitaria primitiva relativa al reticolo di bloch ha volume $\frac{(2\pi)^3}{V}$.

In generale si ha in d dimensioni $\Delta^d k = \frac{(2\pi)^d}{V}$.

8.2 La densità degli stati

Spesso si hanno grandezze pesate sui livelli elettronici $Q = 2 \sum_{n, \vec{k}} Q_n(\vec{k})$, con \vec{k} tutti fisicamente distinti (appartenenti ad una cella unitaria primitiva). Un esempio è l'energia totale $E = 2 \sum_{n, \vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})$.

Definendo la densità della quantità Q per unità di volume possiamo scrivere, ricordando che $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_k f(k) = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} f(k)$,

$$q = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} Q_n(\vec{k})$$

Ora se $Q_n(\vec{k}) = Q'(\varepsilon_n(\vec{k}))$ possiamo scrivere l'integrale in una sola dimensione:

$$q = \int d^3 k \int d\varepsilon Q'(\varepsilon_n(\vec{k})) \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k})) \frac{d^3 k}{4\pi^3} = \int d\varepsilon g(\varepsilon) Q'(\varepsilon)$$

con

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon)$$

e

$$g_n(\varepsilon) = \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\vec{k}))$$

Un altro modo è contare gli stati tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. Infatti

$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{V} \Delta N(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$$

$$\Delta N(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon) = \frac{\Delta V(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)}{((2\pi)^3/V)}$$

quindi

$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{V} \frac{\Delta V(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)}{((2\pi)^3/V)} = \frac{1}{4\pi^3} \Delta V(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$$

Con semplici passaggi si può ricondurre alla forma (molto importante):

$$g(\varepsilon) = \int_{S(\varepsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k})|}$$

La precedente formula non è molto comoda per i calcoli.

Si arriva, guardando a due equazioni fa, anche alla seguente espressione (scritta in dimensione generica), molto comoda per i calcoli. Non so però se è sempre utilizzabile. . .

$$g_n(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^d} \frac{dV(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

8.3 Dimensionalità e densità degli stati

Per pronunciarsi sulla dimensionalità di uno stato si controlla se la nostra sonda è molto più grande della $\lambda_{debroglie} = \frac{h}{p}$ con $p = (2m^*E)^{1/2}$.

Caso tridimensionale

In 3d se abbiamo che la $\varepsilon_n k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ allora $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$. $g(\varepsilon)_{3d} d\varepsilon = 2 \frac{S_{3d} d^3k}{V_{3d}} \dots$ CANCELLARE E RIFARE USANDO LA DERIVATA SCRITTA POCO PRIMA La densità degli stati è data da una curva che va come $\varepsilon^{1/2}$. In realtà sono tanti discreti.

Caso bidimensionale

In 2d abbiamo... Come realizziamo un materiale 2d? Con i pozzi quantici detti anche buche quantiche (quantum well). Creo uno strato sottilissimo di materiale con una certa gap, tra due strati di materiale a gap più grande (volendo anche uguale o minore per fare altre cose). Finché ci sono stati disponibili gli ele andranno a finire sul materiale con gap minore creando in quel sottile strato un gas di elettroni praticamente bidimensionale. Lo strato è talmente sottile che la localizzazione provoca un aumento dell'energia cinetica, per il principio di indeterminazione, tale da essere misurato. Inoltre il confinamento provoca anche una struttura discreta di livelli energetici (esattamente come la buca di potenziale). Solitamente le dimensioni della parte confinata devono essere simili a quelle del raggio dell'eccitone.

$g(\varepsilon)_{2d}d\varepsilon = 2 \frac{S_{2d}d^2k}{V_{2d}} = 2 \frac{2\pi k dk}{(\frac{2\pi}{L})^2}$. Sostituendo come al solito $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ si ha che la $g_n(\varepsilon)$ è costante ma dipende ancora da n . All'aumentare dell'energia avrò dopo ogni banda un aumento discreto dell'energia quindi la $g(\varepsilon)$ è una funzione a gradini. (In realtà gradini fatti di puntini) CANCELLARE E RIFARE USANDO LA DERIVATA SCRITTA POCO PRIMA

Caso unidimensionale

In 1d fili quantici (quantum wire). Si realizzano con la stessa tecnica di prima solo che invece di fare un piano di materiale a gap diversa si fa un filo. $g(\varepsilon)_{1d}d\varepsilon = 2 \frac{S_{1d}dk}{V_{1d}} = 2 \frac{2dk}{\frac{2\pi}{L}}$. Si trova che la $g_n(\varepsilon) \propto (\varepsilon)^{-1/2}$. Passando di banda in banda si sommano tante di queste funzioni.

Quindi sono tanti picchi asimmetrici che vanno (a destra) come $\varepsilon^{-1/2}$. CANCELLARE E RIFARE USANDO LA DERIVATA SCRITTA POCO PRIMA

Caso zero-dimensionale

In 0d punti quantici (quantum dot). La $g_n(\varepsilon)$ non è nient'altro che una delta di Dirac. Cambiando di banda in banda si hanno tante delta che si sommano. Quindi la densità degli stati è come un pettine. Ogni delta di Dirac può ospitare 2 elettroni. Le autofunzioni nel caso di quantum dot sono molto simili alle autofunzioni di un atomo.

Queste tecniche prendono il nome di ingegnerizzazione del gap di banda (band gap engineering).

Capitolo 9

Calcolare la struttura a bande

9.1 Approssimazione di legame debole

Si parte dalla teoria del gas di elettroni liberi di Sommerfeld e vi si aggiunge una piccola perturbazione. Questo approccio non è accademico ma spiega effettivamente comportamenti dei metalli dei gruppi I, II, III, IV. Il motivo per cui possa funzionare questa approssimazione sta nel fatto che gli elettroni per Pauli sono esclusi dal trovarsi vicino al nucleo ed in più c'è il fenomeno di schermo degli altri elettroni.

Si fa una trattazione in trasformata di Fourier del problema.

$$\Psi_k(\vec{x}) = \sum_G c_{k-G} e^{i(k-G)x}$$

Poi si distinguono due casi: degeneri e non degeneri ma con una accezione più ampia; degeneri non significa che i livelli sono uguali, bensì che sono molto vicini rispetto alla perturbazione.

Si mostra che i livelli non degeneri subiscono una variazione in energia molto piccola al secondo ordine.

Quelli degeneri invece subiscono una variazione più grande, lineare con la perturbazione. Inoltre nel caso di soli due livelli, per semplicità, si vede che i livelli interessati da questa degenerazione sono quelli che hanno un k tale da ricadere in un piano di Bragg. Questo risultato vale in generale. Si conclude quindi anche che i maggiori effetti di un potenziale debole e periodico si mostrano soprattutto su quegli elettroni che hanno un k vicino o uguale a quello necessario per fare una riflessione alla Bragg.

Come esempio prendiamo un reticolo unidimensionale di passo a . Nel caso degeneri, cioè quando ci troviamo vicino ad un piano di Bragg, si ha un forte scostamento dal caso libero (calcolo...). In particolare per k pari proprio a $\frac{1}{2}K$ (si ricordi che il piano di Bragg biseca perpendicolarmente i vettori del reticolo reciproco e che in una dimensione il piano di Bragg si riduce ad un punto) si ha che i due livelli si spostano in direzioni opposte (come si sa bene dalla teoria delle perturbazioni) aprendo una gap pari a $2U_K$. Le autofunzioni invece sono combinazioni lineari di onde piane, il cui modulo quadro in un caso è proporzionale a $(\cos(\frac{1}{2}Kr))^2$ e l'altro al seno. Per questo motivo vengono dette s e p rispettivamente. In pratica tutto avviene perché gli elettroni sono onde e diffrangono per il reticolo e interferiscono costruttivamente secondo Bragg a certi k come fa la luce.

Data l'equivalenza di k e $k+K$ si può usare lo schema a zona ridotta.

9.2 Approssimazione di legame forte (tight binding)

Invece di partire da atomi fortemente interagenti che hanno creato un solido in cui gli elettroni sono praticamente liberi e solo debolmente perturbati dal potenziale periodico dovuto al reticolo, in questa nuova approssimazione partiamo dalla visione atomica. Un solido formatosi da atomi debolmente interagenti in cui gli elettroni risentono fortemente del potenziale reticolare.

LCAO

Esemplio orbitali s . Stesso esempio in seconda quantizzazione.

Nelle vicinanze di $k=0$ le superfici isoenergetiche nello spazio reciproco sono sfere.

Tutto si fonda sull'integrale di sovrapposizione (γ o t che dir si voglia); se è piccolo la banda è stretta e viceversa.

Se la banda è troppo larga, come nei metalli, il tight binding inizia a perdere validità.

L'utilità maggiore del tight binding è nel calcolare le bande di core.

Le funzioni di Wannier

Si può dimostrare che le funzioni di Bloch, possono essere sempre scritte come:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{x}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_n(\vec{x} - \vec{R})$$

Le funzioni $\phi_n(\vec{x} - \vec{R})$ vengono chiamate funzioni di Wannier e formano un set completo di funzioni ortonormali per lo spazio delle funzioni di Bloch.

9.3 Altri metodi

KKR

9.4 Esempi

Il calcolo dello schema a bande è fondamentale per determinare le proprietà elettroniche del solido. Vedremo nel capitolo... che avere almeno una banda parzialmente riempita a $T = 0K$ significa trovarci di fronte ad un metallo, altrimenti ad un isolante.

Per capire la portata dell'uso dello schema a bande limitiamoci solo a qualche esempio: $Z=2$, se cristallizzano in un cubo allora sono metalli anziché isolanti come si potrebbe pensare da una semplice visione chimica.

$Z=3$ metallo normale

Capitolo 10

Legami chimici

Studieremo Silicio (Si), Germanio (Ge), semplici composti binari come l'arseniuro di gallio (GaAs) e semplici leghe ternarie (AlGaAs, GaAs con delle impurezze sostituzionali di Al al posto del Ga). I tipici legami che tengono insieme un cristallo sono: molecolare (...), ionico (NaCl, ...), covalente (Si, ...), metallico (K, Na, ...).

10.1 Legame molecolare

I cristalli molecolari sono tenuti insieme da forze di Van der Waals o di London del tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo indotto, dipolo indotto-dipolo indotto. È tipico dei cristalli dei gas nobili (Ne, Ar, Kr, Xe, ...) e di molecole come H_2 , O_2 , N_2 . Il tipico potenziale è quello di Lennard-Jones dove il termine alla dodicesima è quello di repulsione. Un cristallo molecolare può essere visto come un caso limite di tight-binding. Gli atomi si fanno gli affari loro, interagiscono poco e così la gap è molto grande.

10.2 Legame ionico

Il legame ionico è tipico dei cristalli I-VII cioè degli alogenuri alcalini. Affinità elettronica + Energia di ionizzazione = Energia di coesione. Ottimi isolanti, grande banda proibita.

10.3 Legame covalente

I solidi covalenti sono tipici dei semiconduttori Si, Ge, C, ... ed hanno la struttura del diamante (zincoblenda con atomi della base uguali). Ibridizzano sp^3 . I III-IV e i II-VI in molti cristallizzano come la zincoblenda solo che hanno una energia di coesione minore, sono meno stabili, perché sono in parte ionici (c'è un trasferimento di carica verso l'anione).

10.4 L'ibridizzazione

10.5 Gli orbitali molecolari

Le autofunzioni atomiche combinandosi generano una funzione d'onda dell'intera molecola. Facendo il modulo quadro, si può capire dalla densità di probabilità se la molecola sta insieme o meno.

ESEMPIO DEL SILICIO: gruppo IV, 4 elettroni di valenza, periodo 3: 3s, 3p. Normalmente uno si aspetta che il Silicio sia un metallo perché uno pensa alla combinazione lineare degli s che portano ad un orbitale legante e uno antilegante con il legante pieno, e una banda fatta con i p semipiena. Invece gli orbitali che partecipano alla formazione delle bande sono gli sp³.

Nella visione atomica si parte da N atomi ognuno con 4 elettroni e quindi 4N elettroni. Si parte da 2N stati s con 2N elettroni e 6N stati p con 2N elettroni. Iniziando ad avvicinarsi iniziano ad ibridizzarsi, passo per uno stato metallico con 8N stati e 4N elettroni. Dopodiché inizia la formazione delle bande. Una con 4N stati e 4N elettroni e una ad energia più alta, separata da una certa energia di gap, con 4N stati e 0 elettroni.

Capitolo 11

Modello semiclassico della dinamica elettronica

Parleremo ora del comportamento degli elettroni in un solido sotto l'influenza di campi elettromagnetici. Introduciamo l'argomento principale di questo capitolo, le equazioni semiclassiche del moto, e le conseguenze che ne derivano.

11.1 Le equazioni semiclassiche del moto

Estendiamo la giustificazione semiclassica di Sommerfeld a funzioni d'onda di Bloch e quindi non semplici onde piane.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} g(\vec{k}) \Psi_{n\vec{k}} e^{-i \frac{E_n(\vec{k})t}{\hbar}}$$

con $g(\vec{k}) \approx 0$ se $|\vec{k} - \vec{k}^*| > \Delta k$.

- Le basi sono le stesse di Sommerfeld così come la scrittura del pacchetto d'onda. L'unica differenza è usare onde di Bloch. Si dimostra facilmente che se $\Delta k \ll k_F$ allora $\Delta R \gg a$, dove a è il passo reticolare.
- I campi applicati come al solito devono avere λ grande rispetto alla larghezza del pacchetto. Quindi grandissima rispetto ad a . Così facendo i campi che agiscono sul pacchetto d'onda possono essere trattati classicamente e il pacchetto ne risente classicamente sui suoi valori medi \vec{k}^* ed \vec{r} .
- La parte quantistica rimane invece nel fatto che il potenziale degli ioni è piccolo rispetto alla larghezza del pacchetto! E questa cosa la ritroviamo dentro la $\varepsilon_n(k)$.

Enunciamo ora il modello semiclassico

- Si da per nota la $\varepsilon_n(k)$
- n si considera una costante del moto

- \vec{r} e \vec{k} del pacchetto d'onda evolvono secondo queste equazioni:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})$$

$$\dot{\vec{p}} = \hbar \dot{\vec{k}} = (-e) \left[\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \vec{v}_n(\vec{k}) \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) \right]$$

- la distribuzione degli elettroni sui livelli energetici etichettati con \vec{k} è descritta da Fermi-Dirac.
- ci sono altre restrizioni sull'uso di questo modello ma per ora le omettiamo. sono sull'intensità dei campi E e B. Campo elettrico: Per i metalli non ci sono problemi, per gli isolanti e i semiconduttori sì e si possono generare transizioni interbanda. Per il campo magnetico è più facile violare le condizioni su cui si basa il modello semiclassico.

11.2 Conseguenze del modello semiclassico

- Le bande piene sono inerti.

$$\vec{j}_{charge} = (-e) \int_{occ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k})$$

$$\vec{j}_{energy} = (-e) \int_{occ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{\varepsilon}(\vec{k})$$

L'integrale che da la corrente elettrica o termica fa zero se le bande sono piene. Questo perché sono degli integrali di funzioni periodiche su un periodo. Se le bande sono piene allora il solido ha un numero pari di elettroni per cella unitaria primitiva. Il contrario non è vero dato che si possono sovrapporre delle bande. Si può quindi avere conduzione solo se c'è almeno una banda parzialmente riempita. Con questa osservazione ci siamo semplificati di molto la vita! Possiamo limitarci solamente alle bande parzialmente riempite.

- Un'altra caratteristica importante è il comportamento quantistico degli elettroni. Sotto un campo costante, l'elettrone aumenta k linearmente con il tempo. La velocità però non è proporzionale a k proprio perché non siamo nel caso libero e dipende da com'è la banda energetica a quel determinato k. Si vede che v ha uno strano comportamento! Oscilla! Allo stesso modo oscilla l'accelerazione. Vicino al bordo zona si ha una riflessione (piani di Bragg). Se addirittura avessimo che un elettrone può viaggiare sotto certe condizioni per un tempo sufficiente ad attraversare tutta la zona di Brillouin, potremmo osservare una corrente alternata dovuta all'applicazione di un campo costante! Questa possibilità è però praticamente impossibile da realizzare a causa degli urti subiti dall'elettrone.
- Lacune (Holes): $0 = \vec{j}_{zone} = \vec{j}_{occ} + \vec{j}_{unocc}$.

$$\vec{j}_{occ} = -\vec{j}_{unocc}$$

Quindi se una banda è quasi tutta piena di elettroni, invece di considerare il moto di questi ultimi possiamo fare l'integrale sugli stati non-occupati, cambiando solamente il segno. Pertanto è come se gli stati vuoti fossero riempiti di particelle di carica positiva, dette lacune, con caratteristiche uguali a quelle degli elettroni. Attenzione che le visioni di una banda riempita di elettroni o di lacune sono, ovviamente, mutuamente esclusive. L'energia delle lacune è più grande quanto più sono in basso, contrariamente agli elettroni.

- I livelli vuoti evolvono nel tempo indipendentemente dal loro stato di occupazione.
- Un'altra importante conseguenza è l'introduzione del concetto di massa efficace. Data l'importanza dell'argomento lo tratteremo in una sezione a parte.

La massa efficace

Le equazioni semiclassiche racchiudono la loro natura quantistica all'interno della $\varepsilon_n(\vec{k})$. Per dargli una forma ancor più classica possiamo forzatamente scriverle come (teorema di Wannier?)

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m^*(\vec{k})}$$

$$\vec{F} = m^* \vec{a}$$

Così facendo si deve inserire dentro la massa efficace m^* tutta l'informazione quantistica precedentemente contenuta dentro $\varepsilon_n(\vec{k})$.

Stati vicino ad un estremo della banda

Vediamo l'espressione della massa efficace in qualche semplice esempio. Concentriamoci prima di tutto vicino ad un estremo di una banda; questo ci permetterà di ricavare l'espressione della massa efficace per le lacune e gli elettroni.

Vicino ad un estremo possiamo sviluppare la banda energetica al secondo ordine:

$$\varepsilon_{\vec{k}} \simeq \varepsilon_{\vec{k}_0} \pm A(\vec{k} - \vec{k}_0)^2$$

Definendo

$$A = \frac{\hbar^2}{2m^*}$$

si ha dalle prima equazione semiclassica:

$$\vec{v}(\vec{k}) \simeq \pm \frac{\hbar(\vec{k} - \vec{k}_0)}{m^*}$$

e quindi:

$$\vec{a}(\vec{k}) \simeq \pm \frac{\hbar \dot{\vec{k}}}{m^*}$$

Ora sostituendo l'espressione di \vec{k} nella seconda equazione semiclassica si ottiene:

$$\vec{F} = \pm m^* \vec{a}$$

Si capisce pertanto che un elettrone su di un minimo si muove con una certa massa m^* (positiva); un elettrone su un massimo della banda invece risponde ad un campo elettromagnetico esterno con una massa $-m^*$ (negativa!).

Se portiamo il segno meno dall'altra parte otteniamo una carica positiva. Possiamo così pensare all'evoluzione degli stati prossimi ad un massimo, come riempiti di lacune (quindi di carica positiva) e massa m^* .

Tornando alla definizione di m^* , otteniamo banalmente:

$$m^* = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \right]$$

Caso generale

La condizione di poter sviluppare vicino ad un estremo può essere meno stringente.

In generale si definisce un tensore massa efficace

$$[M^{-1}(\vec{k})]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j}$$

Che porta alle equazioni del moto:

$$M(\vec{k})\vec{a} = \mp e(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v}(\vec{k}) \wedge \vec{H})$$

Se ci limitiamo di nuovo al caso di estremi

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{0}) \pm \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_\mu (M^{-1})_{\mu\nu} k_\nu$$

(ove si è preso $\vec{k}_0 = \vec{0}$).

Il tensore massa efficace in questo caso è reale e simmetrico pertanto lo si può diagonalizzare scegliendo un opportuno sistema di riferimento. Questa procedura è vera per ogni punto in cui si può sviluppare l'energia, cioè vicino ai minimi o ai massimi. Ognuno di questi tensori avrà, in generale, una diagonalizzazione diversa.

Diagonalizzando si avrà un tensore diagonale con m_1, m_2, m_3 come autovalori. Da cui:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{0}) \pm \hbar^2 \left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right)$$

Pertanto le superfici di energia costante $\varepsilon(\vec{k}) = cost$ vicino agli estremi delle bande, sono degli ellissoidi. Se due autovalori del tensore sono uguali sarà un ellissoide di rotazione, se invece sono tutte e tre uguali sarà una sfera e il tensore sarà una costante per il tensore identità.

La trattazione con la massa efficace è utile praticamente solo per semiconduttori e isolanti perché hanno pochi elettroni o poche lacune in una banda.

A seconda della direzione in cui si muove un elettrone, sentirà una curvatura diversa della banda a meno che sia una banda parabolica in 3 dimensioni e

cioè con una superficie isoenergetica sferica. Pertanto questo significa che ad esempio, applicare il campo in una direzione o in un'altra produce un effetto diverso sul moto dei portatori, perché in un caso hanno una massa efficace maggiore che nell'altro.

Se l'ellissoide è di rotazione, si avranno 2 masse dette trasverse e una massa detta longitudinale (cioè rispettivamente i due autovalori uguali del tensore e quello diverso).

In generale per una direzione arbitraria si avrà una combinazione lineare di questi autovalori. Con coefficienti determinati dalla posizione del vettore nell'ellissoide massa efficace. Come il tensore di inerzia.

11.3 Moto di un elettrone in un campo magnetico uniforme.

- Si conserva chiaramente $\varepsilon_n(k)$ e k lungo il campo
- di conseguenza gli elettroni si muovono nello spazio k su superfici di energia costante, in particolare sull'intersezione di piani a $k_{parallel} = cost$ con le superficie isoenergetiche.
- nello spazio reale se il moto è libero avremo che il moto proiettato su un piano perpendicolare alla direzione del campo è un cerchio. Nel caso di elettroni di Bloch invece le orbite possono anche essere aperte, perché le superficie isoenergetiche non sono sfere.

Capitolo 12

Una classificazione dei solidi

12.1 Introduzione

12.2 Metalli

12.3 Isolanti

12.4 Semiconduttori

Parte II

I Semiconduttori

Capitolo 13

Crescita di Materiali

13.1 MBE: Molecular Beam Epitaxy

Cresce il materiale strato atomico per strato atomico. La crescita è di circa 10 nm l'ora. Costa un botto di soldi, anche nella manutenzione.

Principalmente esistono 3 modi di crescita.

- strato per strato
- a grumi 3d da subito (autoaggregazione). Buona per quantum dot.
- prima strato per strato e poi a grumi 3d.

Un semplice modello che li può descrivere si basa sulla schematizzazione di un grumo di materiale come una goccia sottoposta alle 3 forze di tensione superficiale. Se $\Delta\gamma$ è la risultante delle tre tensioni superficiali, se $\Delta\gamma = 0$ si ha la crescita strato per strato (omoepitassiale), se maggiore di 0 prevale la crescita a grumi fin da subito altrimenti se è minore di 0 si ha prima una crescita omoepitassiale e poi, dato che cambia il substrato man mano che il materiale cresce, inizia la crescita a grumi.

13.2 Chemical Vapor Deposition

13.3 Attacco Chimico Anisotropo

13.4 Crescita Pseudo Planare per Gravità

13.5 Crescita pseudomorfica

Crescita a strati di materiali diversi. La struttura cristallina deve essere la stessa. Differenze nel parametro reticolare, di solito intorno ai 5 angstrom, creano stress.

Se l'energia è sufficiente viene rilasciata e si creano delle dislocazioni, che sono delle trappole di ricombinazione.

13.6 Autoaggregazione

Ottima per quantum dot con buona ottica ma con distribuzione non omogenea.

13.7 Litografia

Ottima per quantum dot ben distribuiti ma con cattiva ottica.

Capitolo 14

Introduzione

Isolanti e Metalli. I semiconduttori come vengono definiti? Tramite la soglia di conducibilità è molto aleatorio. Uno dei modi più in voga è quello di dire se possono essere drogati o meno. Quindi anche il diamante che ha una gap di 5.5eV è considerato un semiconduttore perché può essere drogato.

Valori tipici per la gap sono 1.1 per il Si, 0.6 per il Ge, 1.5 per il GaAs.

La resistività per un isolante è maggiore di $10^9 \Omega cm$ per i metalli è minore di $10^{-4} \Omega cm$. I semiconduttori hanno valori intermedi da $10^{-2} \Omega cm$ a $10^6 \Omega cm$.

La resistività, o la conducibilità che dir si voglia, rimangono costanti per un grande intervallo in temperatura.

I semiconduttori hanno sempre dei difetti (vacanze e/o impurezze) che ne modificano le proprietà e il comportamento. Quei semiconduttori in cui i difetti non giocano un ruolo importante vengono detti *intrinseci*. Altrimenti vengono detti *estrinseci*.

Se il semiconduttore viene drogato la resistività varia e varia pressoché linearmente per tutte le concentrazioni del drogante. Ad un certo punto però satura per il fatto che la solubilità del drogante non è infinita. Ci sono casi in cui invece riammenta e altri in cui si ha una transizione isolante-metallo.

Gap diretta quando il minimo della banda di conduzione si trova allo stesso k del massimo della banda di valenza (sempre $k = 0$) (es. GaAs), viceversa gap indiretta (es. Si e Ge).

Capitolo 15

Semiconduttori importanti e loro proprietà

15.1 Silicio (Si)

Gap: 1.1 eV a temperatura ambiente.

Zincoblenda. Ha 6 minimi nella banda di conduzione lungo (100). Quindi 2 masse trasversali e 1 massa longitudinale. $m_L \approx 0.97m_e$ e $m_T \approx 0.19m_e$. Vicino ai minimi le superfici isoenergetiche sono ellissoidi di rotazione.

Nella banda di valenza invece si hanno, come sempre, dei massimi per $k=0$. Pertanto le superfici isoenergetiche sono sferiche in prossimità di quei punti. Il silicio ha due bande di valenza che hanno entrambe il massimo a $k=0$. Cambiano però le curvature come spesso accade. Questo significa che si hanno due diversi tipi di lacune: lacune leggere con $m_{light} = 0.16m_e$ e lacune pesanti con $m_{heavy} = 0.49m_e$.

Nel Silicio c'è anche un'ulteriore banda di valenza sempre con il minimo a $k=0$ ma si trova più bassa di circa 0.044 eV a causa dell'accoppiamento spin-orbita.

15.2 Germanio (Ge)

Gap: 0.6 eV a temperatura ambiente.

Zincoblenda. Ha 4 (8/2) minimi nella banda di conduzione lungo (111). Quindi 2 masse trasversali e 1 massa longitudinale. $m_L = 1.6m_e$ e $m_T = 0.082m_e$. Vicino ai minimi le superfici isoenergetiche sono ellissoidi di rotazione.

Anche per il Germanio abbiamo lacune leggere e pesanti. $m_L = 0.044m_e$ e $m_H = 0.28m_e$.

15.3 Arseniuro di Gallio (GaAs)

Gap: 1.4 eV a temperatura ambiente.

$$m^* = 0.067m_e$$

Ha un minimo a $k=0$ (gap diretta).

15.4 E_g in funzione della temperatura

E_g varia in funzione della temperatura e raggiunge il massimo a $T = 0K$.

Una legge empirica è questa:

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

dove α e β sono due opportuni parametri.

Una formula semiempirica che può descrivere questo andamento è data da

$$E_g(T) = E_b - a_b \left(1 + \frac{2}{e^{\theta/T} - 1}\right)$$

dove θ è l'energia di un fonone medio.

Il perché dipende dalla temperatura non lo so bene. Penso che, dato che la gap si ottiene calcolando le bande e le bande si basano su un calcolo a reticolo fisso, ciò che può cambiare è proprio il reticolo. In sostanza il passo reticolare.

Questo sarebbe consistente con i risultati sperimentali che danno, nella parte lineare, un coefficiente angolare di $-2 \cdot 10^{-4} eV/K$. Molto piccolo.

Gli effetti sulla gap sono due ed agiscono in versi opposti:

$$\frac{dE_g}{dT} = \frac{\partial E_g}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial E_g}{\partial T}$$

Il primo termine fa aumentare E_g , il secondo la fa diminuire. Il primo rappresenta la variazione di E_g a causa del cambiamento di volume e quindi del passo reticolare a causa dell'aumento di temperatura. Il secondo invece non l'ho capito... comunque è negativo, al contrario del primo. (Credo sia dovuto all'interazione elettrone-fonone)

15.5 La distribuzione di Fermi-Dirac

La funzione di distribuzione di Fermi-Dirac determina l'occupazione statistica dei livelli energetici all'equilibrio termico, da parte di particelle che obbediscono al principio di esclusione di Pauli (fermioni). Tra i fermioni figura l'elettrone.

$$\langle n \rangle = f(E; T, \mu) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

L'energia di Fermi E_F è l'energia del livello di un sistema nel suo stato fondamentale ($T = 0K$) che separa gli stati pieni da quelli non occupati. Operativamente sarebbe il livello che ha probabilità di occupazione 0.5. Da questa definizione si capisce anche che per sistemi con un gap questa definizione non ha senso. Forse basterebbe più semplicemente definirla come l'energia dell'ultimo livello occupato. In questo caso sarebbe sempre definita (nello stato fondamentale).

E_F non è il potenziale chimico μ . Non è neanche vero che coincidono sempre a $T = 0$. C'è purtroppo la brutta abitudine (praticamente accettata ovunque) di usare E_F e μ come sinonimi. Noi qui useremo la dicitura corretta.

Simmetria della Fermi-Dirac sotto scambio elettrone-lacuna. Sono complementari a uno. $f_e(E) = 1 - f_h(E)$

Da ricordare che concettualmente si parte dal semiconduttore intrinseco (E_g), si fissano le concentrazioni dei portatori n e p , si fissa la temperatura T e allora si ricava la μ , in generale la distribuzione di Fermi–Dirac. $\mu = \mu(T, E_g, N_i, E_i)$

Se la concentrazione n è più grande di p allora è di tipo n e il livello di Fermi cade sopra la metà della gap (cioè il livello di Fermi intrinseco).

15.6 Concentrazione di portatori all'equilibrio termico

Quello che ci proponiamo di fare è spiegare il grafico sperimentale della concentrazione dei portatori in funzione della temperatura per un tipico semiconduttore.

Proprietà Generali

In generale, siccome i portatori possono comparire solo all'interno delle bande e che i livelli creati dai difetti cadono sempre all'interno della gap, possiamo definire la concentrazione di portatori per unità di volume come:

$$n_0(\mu; T) = \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon; T, \mu) \quad (15.1)$$

$$p_0(\mu; T) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon g(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon; T, \mu)) \quad (15.2)$$

Sono due equazioni in 3 incognite: n_0 , p_0 , μ .

Ora supponendo di trovarci in un semiconduttore non-degenere e cioè in cui vale $\varepsilon_c - \mu \gg k_B T$ e $\mu - \varepsilon_v \gg k_B T$, sempifichiamo le espressioni precedenti. Dovremo poi verificare che l'approssimazione è consistente. Fare questa approssimazione significa, come si vede dal calcolo (e forse si capisce intuitivamente), che trattiamo gli stati occupati della BC e quelli vuoti della BV con la statistica di Maxwell–Boltzmann.

Con la precedente approssimazione possiamo sviluppare al primo ordine le distribuzioni di Fermi–Dirac ed ottenere:

$$n_0(\mu; T) = N(T) e^{-\beta(\varepsilon_c - \mu)} \quad (15.3)$$

$$p_0(\mu; T) = P(T) e^{-\beta(\mu - \varepsilon_v)} \quad (15.4)$$

con

$$N(T) = \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_c)} \quad (15.5)$$

$$P(T) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon g(\varepsilon) e^{-\beta(\varepsilon_v - \varepsilon)} \quad (15.6)$$

In approssimazione di massa efficace, $g(\varepsilon) = \sqrt{2} \frac{\sqrt{\det M^*}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{|\varepsilon - \varepsilon(\vec{k}_0)|}$:

$$N(T) = \frac{1}{4\pi^{3/2}} \left(\frac{2m_c k_B T}{\hbar^2} \right) = 2.5 (m_c/m_e)^{3/2} (T/300)^{3/2} \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$P(T) = \frac{1}{4\pi^{3/2}} \left(\frac{2m_v k_B T}{\hbar^2} \right) = 2.5 (m_c/m_v)^{3/2} (T/300)^{3/2} \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Invece vogliamo dare una relazione molto importante che vale all'**equilibrio** e nel caso di semiconduttore **non-degenere**:

$$n_0(\mu; T)p_0(\mu; T) = n_i^2(T) = N(T)P(T)e^{-\beta E_g}$$

prende il nome di **Legge dell'azione di massa** (nome preso in prestito dalla chimica). Il nome n_i non è a caso come si capirà nel prossimo paragrafo.

Altra cosa molto importante è poter riscrivere le concentrazioni in questo modo:

$$n_0(\mu; T) = e^{+\beta(\mu-\mu_i)} n_i(T) \quad (15.7)$$

$$p_0(\mu; T) = e^{-\beta(\mu-\mu_i)} n_i(T) \quad (15.8)$$

Queste relazioni si dimostrano banalmente dopo aver scoperto quanto vale μ_i in funzione degli altri parametri in gioco, che vedremo subito.

Caso intrinseco

Nel caso di semiconduttore intrinseco si ha chiaramente $n_0 = p_0 \equiv n_i$ (questa condizione viene detta di *neutralità di carica* per ovvie ragioni) che costituisce la terza equazione che ci serve per risolvere il sistema.

Usando la legge dell'azione di massa si trova

$$n_i(T) = \sqrt{N(T)P(T)} e^{-\beta E_g/2}$$

Sostituendo questa espressione ad esempio in $p_0(T; \mu) = n_i(T)$ si può ricavare μ . Otteniamo che

$$\mu_i = \varepsilon_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}k_B T \log \left(\frac{P(T)}{N(T)} \right)$$

e analogamente con l'espressione di $n_0(T; \mu)$:

$$\mu_i = \varepsilon_c - \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}k_B T \log \left(\frac{P(T)}{N(T)} \right)$$

In approssimazione di massa efficace si semplifica ulteriormente:

$$\mu_i = \varepsilon_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \log \left(\frac{m_v}{m_c} \right)$$

La dipendenza forte da T di n_i è sostanzialmente quella dell'esponenziale, mentre la variazione della gap (qui supposta costante) e dei prefattori, è piuttosto debole.

Si vede che il potenziale chimico per $T \rightarrow 0$ cade a metà gap e non varia molto al variare della temperatura. Risulta così autoconsistente la scelta di semiconduttore non-degenere fatta all'inizio. Se oltretutto N e P sono uguali allora E_F si trova sempre a metà gap. (Per approssimazione di massa efficace significa che le $m_e^* = m_h^*$). Siccome $m_e^* < m_h^*$ allora il livello di fermi tende a salire linearmente con la temperatura.

La n_i può essere misurata sperimentalmente da misure di effetto Hall. Si grafica $\log(n_i)$ verso $1/T$ in modo da ottenere un grafico lineare, dove la pendenza è la E_g . In realtà E_g dipende dalla temperatura, così come il fattore davanti! Non sono proprio rette.

Si vede che al diminuire della gap i portatori aumentano molto! Infatti il Germanio è il più alto. Qui è bene ricordare i famosi autoradio di una volta, fatti con dispositivi al Germanio. Se faceva molto caldo non funzionavano più. Il perché è presto detto. Nonostante la gap sia piccola e quindi anche la pendenza, cioè c'è meno variazione in funzione della temperatura, in valore assoluto i portatori erano talmente tanti che bastava poco per farli diventare troppi!

Caso estrinseco

Come affrontare il problema

Il grafico sperimentale di $\log n$ verso $1/T$ ha un andamento lineare ad alte temperature (parte intrinseca), con coefficiente angolare $-E_g/2$ come abbiamo visto, poi costante (parte estrinseca) e infine di nuovo lineare a basse temperature (ionizzazione).

$n - p = \Delta n$, $np = n_i^2$ si possono esprimere n e p in funzione di Δn e n_i :

$$n = a + \frac{1}{2}\Delta n \quad (15.9)$$

$$p = a - \frac{1}{2}\Delta n \quad (15.10)$$

$$a = \frac{1}{2} [(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2} \quad (15.11)$$

Con semplici calcoli si può inoltre mostrare che la variazione percentuale di portatori rispetto al caso estrinseco si può scrivere come:

$$\frac{\Delta n}{n_i} = 2 \sinh[\beta(\mu - \mu_i)]$$

Da questa formula si vede che se vogliamo rispettare la condizione di non-degenerazione deve risultare che Δn non deve essere troppo grande. (non l'ho capita molto...)

Veniamo al calcolo vero e proprio (prima non abbiamo fatto nient'altro che sostituire le nostre variabili). La terza equazione sarà sempre la neutralità di carica, che stavolta diventa $n_0 + N_A^- = p_0 + N_d^+$.

Così facendo introduciamo due nuove variabili, N_A^- e N_d^+ . Dobbiamo quindi trovare altre due equazioni per completare il quadro.

Probabilità di occupazione dell'impurezza in funzione della temperatura

Se le impurezze sono abbastanza diluite da non interagire le une con le altre, possiamo considerare i loro livelli energetici indipendenti così come la loro probabilità di occupazione.

Per ottenere N_A^- e N_d^+ sarà sufficiente moltiplicare il numero totale di impurezze per la probabilità che una impurezza non sia occupata ad una data temperatura.

Prendiamo un livello donore, il numero medio di elettroni su un livello di impurezza all'equilibrio termico, secondo i principi basilari della meccanica

statistica, è dato da:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}$$

Se consideriamo che l'impurezza abbia solo 4 livelli a disposizione, $|0\rangle$, $|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, abbiamo una espressione che per $T \rightarrow +\infty$ tende a $1 = \frac{0+1+1+2}{4}$ (a temperatura infinita tutti gli stati sono equiprobabili). Le energie sono rispettivamente: $0, E_d, E_d, E_d + U$ dove U è l'energia della repulsione coulombiana. Lo zero delle energie per un donore è pari al fondo della banda di conduzione, quindi $E_d < 0$ e $U > 0$. Infatti dire che un donore non è occupato significa dire che l'elettrone è andato a finire sul fondo della banda di conduzione.

Se però diciamo che la probabilità di doppia occupazione ha una energia molto grande, possiamo ridurci a soli 3 livelli, vuoto, un ele con spin su, un ele con spin giù. E abbiamo

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\frac{1}{2}e^{\beta(E_d - \mu)} + 1}$$

Che per $T \rightarrow +\infty$ tende a $\frac{2}{3} = \frac{0+1+1}{3}$.

Moltiplicando per N_d si ha:

$$n_d = N_d \cdot \langle n \rangle = \frac{N_d}{\frac{1}{2}e^{\beta(E_d - \mu)} + 1}$$

e quindi

$$N_d^+ = N_d - n_d = \frac{N_d}{1 + ge^{-\beta(E_d - \mu)}}$$

Per gli accettori invece:

$$p_a = N_a \cdot \langle p \rangle = \frac{N_a}{\frac{1}{2}e^{-\beta(E_a - \mu)} + 1}$$

$$N_a^- = N_a - p_a = \frac{N_a}{1 + ge^{\beta(E_a - \mu)}}$$

Il tutto con $g = 2$.

Il sistema completo

Ora riscriviamo il sistema in approssimazione di non-degenerazione:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_0(\mu; T) = e^{+\beta(\mu - \mu_i)} n_i(T) \\ p_0(\mu; T) = e^{-\beta(\mu - \mu_i)} n_i(T) \\ n_i(T) = \sqrt{N(T)P(T)} e^{-\beta E_g/2} \\ \mu_i(T) = \varepsilon_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}k_B T \log\left(\frac{P(T)}{N(T)}\right) \\ N_d^+(\mu; T) = \frac{N_d}{1 + ge^{-\beta(E_d - \mu)}} \\ N_a^-(\mu; T) = \frac{N_a}{1 + ge^{\beta(E_a - \mu)}} \\ n_0(\mu; T) + N_A^-(\mu; T) = p_0(\mu; T) + N_d^+(\mu; T) \end{array} \right.$$

ove abbiamo introdotto le più comode espressioni in funzione delle quantità intrinseche. Sostituendo tutto nella equazione della neutralità di carica si ottiene una equazione in cui figurano tutte quantità note, e manca solo μ .

La soluzione ora può essere solo numerica a meno di metterci in qualche approssimazione.

Soluzioni particolari

Prima approssimazione: impurezze tutte ionizzate. Semiconduttore compensato di tipo n ($N_d > N_a$): $\varepsilon_d - \mu \gg k_B T$, $\mu - \varepsilon_a \gg k_B T$. La temperatura è abbastanza bassa da far saltare la gap solo ad una piccolissima frazione di elettroni (valenza-conduzione, accettori-donori, accettori-conduzione), ma è abbastanza alta da far sì che gli elettroni dei livelli donori che a $T = 0$ sono pari a $N_d - N_a$, vanno a finire tutti in banda di conduzione, facendo diventare i donori tutti ionizzati: $N_d^+ = N_d$. Anche gli accettori sono tutti ionizzati perché riempiti di elettroni provenienti dalla banda di valenza. Se anche un elettrone riuscisse a saltare sui donori o direttamente in banda di conduzione, lascierebbe dietro a sé un accettore neutro che però si ionizzerebbe immediatamente acquistando un elettrone dalla banda di valenza: $N_a^- = N_a$.

Quindi si ha il sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_i(T) = \sqrt{N(T)P(T)}e^{-\beta E_g/2} \\ \mu_i(T) = \varepsilon_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}k_B T \log\left(\frac{P(T)}{N(T)}\right) \\ n_0(\mu; T) = e^{+\beta(\mu - \mu_i)}n_i(T) \\ n_0(\mu; T)p_0(\mu; T) = n_i^2(T) \\ N_d^+ = N_d \\ N_a^- = N_a \\ n_0(\mu; T) - p_0(\mu; T) = N_d - N_a \end{array} \right.$$

Da cui si ricava, risolvendo l'equazione di secondo grado:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_i(T) = \sqrt{N(T)P(T)}e^{-\beta E_g/2} \\ \mu_i(T) = \varepsilon_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}k_B T \log\left(\frac{P(T)}{N(T)}\right) \\ \mu(T) = \mu_i(T) + k_B T \operatorname{settsenh}\left(\frac{N_d - N_a}{n_i}\right) \\ n_0(\mu; T) = +\frac{N_d - N_a}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_d - N_a}{2}\right)^2 + n_i^2} \\ p_0(\mu; T) = -\frac{N_d - N_a}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_d - N_a}{2}\right)^2 + n_i^2} \\ N_d^+ = N_d \\ N_a^- = N_a \end{array} \right.$$

Ora si possono fare i due ulteriori limiti di grande differenza di concentrazioni di droganti $\Delta n(T) \gg n_i(T)$ (bassa temperatura) o di piccola differenza $\Delta n(T) \ll n_i(T)$ (alta temperatura).

Se i droganti non ci sono o la differenza è piccolissima, si ricade nel caso intrinseco. Questi limiti, oltre che essere raggiunti variando il tipo e la quantità di droganti possono essere variati anche in base alla temperatura! A grandi temperature infatti $\Delta n(T) \ll n_i(T)$.

A temperature intermedie ($n_i \ll (N_d - N_a)/2$) invece si ha che $n_0 = N_d - N_a$ è pressoché costante, la temperatura sotto la quale si ha questo comportamento è detta T_1 , e si ottiene dalla condizione $n_i(T_1) = (N_d - N_a)/2$. Per ricavare μ senza problemi basta porre l'espressione generale di n_0 uguale a $N_d - N_a$. (la μ ha un polo per $N_d - N_a$ ma questo non crea problemi perché per quel valore l'approssimazione fatta non vale più.)

A temperature ancora più basse invece le cose si fanno più complicate. $p_0 \simeq 0$, $N_a^- = N_a$, $N_d^+ \neq N_d$. Quindi per N_d^+ dovremo usare la sua vera

espressione. Supponiamo $N_a = 0$. Vogliamo trovare μ dalla conservazione della carica e sostituirlo in n_0 .

$$N e^{-\beta(E_c - \mu)} + N_a = \frac{N_d}{1 + 2e^{\beta(\mu - E_d)}}$$

Facendo le posizioni: $\lambda = e^{\beta\mu}$, $\alpha = e^{-\beta E_d}$, $\gamma = e^{-\beta E_c}$, $b = N_d/N$, si cerca λ (praticamente μ).

Risolviamo l'equazione di secondo grado in λ .

$$\lambda = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{8\alpha b}{\gamma}}}{4\alpha}$$

Ora abbiamo limiti. Il primo per T alte ($\gamma \gg 8\alpha b$) ci porta al caso precedente, con cui si raccorda perfettamente $n_0 = N_d$. Il secondo caso invece è per temperature basse ($\gamma \ll 8\alpha b$). Ponendo $\gamma = 8\alpha b$ si ricava anche T_2 . Vedendo quello che viene in questo secondo caso ci si accorge che altri non è se non la stessa espressione del caso intrinseco avendo però come gap $E_c - E_d$. Chiaro! (fare esercizio 6 pagg. 586–587 Ashcroft)

Da notare che sebbene le quantità che abbiano p a moltiplicare siano influenti per un materiale di tipo n , lo stesso non si può dire per le quantità che dipendono dalla sua derivata! In questo caso non sono affatto trascurabili, come nei fenomeni di trasporto (correnti di diffusione).

Variatione del potenziale chimico con la temperatura e il drogaggio

SI può trovare una bella espressione per μ a basse temperature (complicata).

μ a $T = 0$ parte più o meno a metà (forse proprio metà se continuiamo con l'analogia...?) tra E_c e E_d . Poi scende e per alte T tende al livello di Fermi intrinseco. Ricordiamo che il livello di Fermi intrinseco tende a salire con la temperatura a causa del famoso logaritmo che aveva per argomento m_h^*/m_e^* e noi sappiamo che vale praticamente sempre $m_h^* > m_e^*$.

Ovviamente invece più si aumenta il drogaggio più μ raggiunge il valore intrinseco, cioè la metà della gap, a più alte temperature. Ed inoltre più il drogaggio è grande più le curve stanno vicino alla banda corrispondente. A parità di drogaggio poi, nel Si si raggiunge metà gap a temperature più basse che non nel GaAs. Trascurando le masse efficaci, la cosa dipende dalla gap! Il Silicio ce l'ha più piccola! (1.12 eV contro 1.4 eV). Non dimentichiamo inoltre che la gap varia con la temperatura.

Capitolo 16

Effetti Eccitonici

L'andamento del coefficiente di assorbimento ottico inizia ad essere diverso da zero in prossimità di un'energia del fotone pari alla gap.

In realtà si vedono delle risonanze vicino a questa energia, tipico esempio è il GaAs, soprattutto a bassa temperatura.

Questo è dovuto all'accoppiamento elettrone-lacuna; lo stato legato viene chiamato eccitone. Tra di loro si instaura una forza di origine coulombiana che va a formare uno stato legato a due corpi, esattamente come un atomo di idrogeno. Le uniche differenze sono le masse delle particelle coinvolte, oltretutto masse efficaci, e il fatto che la forza risente della presenza del cristallo, quindi di un fenomeno di schermo, schematizzabile con una costante dielettrica del mezzo (vedremo che questa visione classica è autoconsistente).

Il raggio di Bohr $a_0^B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$ va rimpiazzato con

$$a_0^{exc} = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{\mu_{exc}e^2} \cdot \frac{\epsilon_0\mu}{\epsilon_0\mu} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{\mu}{\mu_{exc}} \cdot a_0^B$$

L'energia dello stato fondamentale invece, il Rydberg per l'eccitone,

$$Ry^{exc} = \frac{\mu_{exc}}{\mu} \cdot \frac{\epsilon_0^2}{\epsilon^2} \cdot \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = \frac{\mu_{exc}}{\mu} \cdot \frac{\epsilon_0^2}{\epsilon^2} \cdot Ry$$

μ è la massa ridotta. Considerando i valori di: $\mu \simeq m_e$, $\mu_{exc} \simeq 0.1m_e$, $\epsilon \simeq 10 \cdot \epsilon_0$, $a_0 = 0.53\text{\AA}$, $Ry = 13.6eV$; si ha che per il GaAs $a_0^{exc} \simeq 150\text{\AA}$ e $Ry^{exc} \simeq 4.2meV$. Si capisce quindi che l'uso della permittività elettrica è consistente.

Questi stati legati abbassano l'energia della gap dando luogo a delle risonanze, proprie quelle che si vedono nello spettro di assorbimento. Si vedono solo a bassa temperatura poiché al crescere dell'energia termica l'eccitone tende a rompersi, e lo fa abbastanza presto considerando la sua piccola energia di legame. Il picco che maggiormente si vede è lo stato fondamentale dell'eccitone.

Capitolo 17

Leghe

17.1 Esempi

Quando il drogaggio si fa molto pesante non si ha più a che fare con un semiconduttore con delle impurezze bensì ad una lega.

Un tipico esempio è il bronzo, una lega di rame e stagno, o l'ottone una lega tra rame e zinco. La stessa cosa può essere fatta per i semiconduttori. Un esempio tipico è sostituire nel GaAs, il Gallio con l'Alluminio. $Al_xGa_{1-x}As$. In questo caso si nota un innalzamento del minimo della banda di conduzione, che fa passare, per un certo valore di x , la lega da un semiconduttore a banda diretta ad uno a banda indiretta.

17.2 La legge di Vegard

La legge di Vegard si basa sull'assunzione che la lega abbia la stessa simmetria traslazionale dei suoi componenti e quindi che il potenziale venga corretto linearmente con la concentrazione (VCA: Virtual Crystal Approximation). Questo porta tutte le grandezze a variare linearmente con x .

Viene poi introdotto un parametro b , da *bowing* che significa curvatura, per correggere eventuali non linearità.

Un caso particolare è l'azoto (N) al posto dell'arsenico, $GaAs_{1-x}N_x$. Ad esempio, l'andamento della band gap non segue affatto la legge di Vegard e per correggerlo ci servirebbe un bowing enorme. La cosa più incredibile è che va nel verso contrario a come dovrebbe essere! Infatti il GaN ha una band gap superiore al $GaAs$!

Questo è dovuto al fatto che l'azoto è fortemente elettronegativo ed inoltre molto piccolo. Quindi tende a rompere la simmetria traslazionale, che è una delle ipotesi della legge di Vegard. Per prevedere il comportamento si pensa al band-anticrossing... (Kent e Zunger)

Sia partendo da un lato sia dall'altro ad un certo punto l'azoto (o l'arsenico) tendono a *segregare*, cioè ad accumularsi anziché distribuirsi in maniera uniforme.

Capitolo 18

Difetti nei Semiconduttori

18.1 Cosa sono i difetti

Si chiama difetto di un semiconduttore qualsiasi cosa che non lo faccia comportare come un cristallo puro e perfettamente regolare.

I difetti si dividono in puntuali, lineari, planari. . .

I difetti si dividono in difetti termodinamici e difetti estrinseci.

Difetti termodinamici:

Atomo interstiziale, cioè un atomo in più rispetto a quanti ce ne dovrebbero essere in quella zona, che si trova fuori dal reticolo di Bravais o dalla base.

Vacanza, la mancanza di un atomo dal reticolo. Difetto di Frenkel. (Vacanze bilanciate elettricamente da un numero uguale di impurezze interstiziali. Complesso.).

Dislocazioni.

Difetti estrinseci:

Impurezza sostituzionale.

Impurezza interstiziale.

Vacanza Difetto Schottky perché bilanciato da una vacanza di segno opposto (Complesso)

I difetti più importanti sono le vacanze e le impurezze sostituzionali.

Le impurezze sostituzionali sono quelle che si formano (o almeno sarebbe la cosa desiderata) quando si droga un semiconduttore. Si usano atomi simili ma con valenza diversa.

Donori e Accettori.

Esempi. Silicio e Germanio: P, As, Sb sono donatori mentre B, Al, Ga, In sono accettori. GaAs: Al ha la stessa valenza del Ga: lega.

18.2 Un semplice modello per le impurezze: Il modello Idrogenoide

Si può vedere così l'impurezza, una volta tolto il reticolo, come un protone e un elettrone per i donori oppure come una particella negativa (una specie di antiprotone) con un'altra particella positiva una specie di positrone. Questo è il modello idrogenoide per le impurezze. Essendoci il cristallo l'elettrone (la lacuna) è poco legata alla carica fissa. Infatti l'energia di legame diventa di

pochi meV. Allo zero assoluto è comunque isolante però basta poco per farlo condurre.

Riscrivere come per gli eccitoni Ry e a_B . Mostrare cifre con esempi.

Dire che il legame mancante (lacuna) o l'elettrone in più (elettrone) possono muoversi ad una certa temperatura significa che nello spazio k l'energia è sufficiente per mandare gli elettroni in banda di conduzione e/o le lacune in banda di valenza. Per questo motivo i livelli donori si piazzano poco sotto la banda di conduzione mentre i livelli accettori poco sopra la banda di valenza.

Il motivo per cui è importante avere i livelli energetici delle impurezze poco lontani dalle bande, è che in questo modo a temperatura ambiente ($k_b T \simeq 25 meV$) le impurezze saranno tutte ionizzate e così i dispositivi funzioneranno sulla parte piatta della concentrazione dei portatori.

Modello idrogenoide per le impurezze.

18.3 L'approssimazione della massa efficace per le impurezze

L'elettrone che viene da una impurezza sente il reticolo più un ΔV che è la distorsione del potenziale dovuta all'impurezza. Se questo è grande allora l'ele rimane localizzato sull'impurezza. Altrimenti se è piccolo l'impurezza perturba poco la banda di conduzione e così posso scrivere l'ele come bloch con k pari al minimo della banda di conduzione moltiplicata per una funzione involuppo (ovviamente centrata sull'impurezza). E l'ele risponde quindi come un ele sul fondo della banda di conduzione con massa efficace come quella di un elettrone che si trova appunto sul fondo della banda. È da notare che siccome prendo la funzione di Bloch con k fissato, verrebbe da dire che in r è completamente delocalizzata! Non so bene cosa dire in proposito... Praticamente uno dice che la funzione d'onda è una sovrapposizione di POCHE onde piane. Abbastanza poche da prendere un solo valore..., se R sono 50 angstrom allora ok... I difetti profondi invece sono più localizzati e sono di pochi angstrom! Non si usa infatti la teoria semiclassica.

Casi intermedi sono difficili da trattare.

Le trappole sono localizzate nello spazio reale (delta di dirac) e sono quindi completamente delocalizzate nello spazio reciproco. Essendo localizzate non interagiscono ed infatti si sovrappongono N livelli con uguale energia, dove N è il numero dei difetti.

18.4 Deviazioni dal modello idrogenoide

Imparare un po' di cose empiriche, tipo il grafico delle bande del silicio con i livelli di tanti tipi di impurezze diverse. Notare il rame come centro killer! Ci mostra che il modello idrogenoide non spiega bene per niente! Cambiando impurezza nello stesso semiconduttore le cose sono molto diverse!

- $m_p^* > m_e^*$, quindi i donori tengono l'elettrone meno legato. I materiali di tipo n sono più usati per i dispositivi.
- correzione di core (anche detta di cella centrale): ovviamente pensare l'impurezza come un atomo del semiconduttore con qualche particella in

più non è corretto! Ricordiamo che la correzione di core interviene in sostanza solo sullo stato fondamentale.

- campo cristallino. Il potenziale del cristallo sull'impurezza non è sferico e infatti si ha uno splitting dei livelli. Si può dimostrare che la massima degenerazione può essere 3.
- La massa efficace è anisotropa! Altro splitting dei livelli.

Il primo modello idrogenoide del 1969 spiegava bene i livelli eccitati delle impurezze ma non lo stato fondamentale. Questo si spiega facilmente con il fatto che gli stati eccitati hanno raggio grande e quindi un potenziale fortemente schermato, quindi l'impurezza conta poco!

Per spiegare lo stato fondamentale nel 1974 si è aggiunta la correzione di core e quella di campo cristallino. Riusciva a spiegare lo stato fondamentale (che oltretutto ora deve essere splittato). Non spiegava ancora bene l'Antimonio (Sb). Il perché non lo so, forse è perché l'antimonio inizia ad avere dimensioni maggiori... che rompono la simmetria... forse la correzione di core deve essere più seria... boh...

Ovviamente questi modelli valgono in Silicio con impurezze con valenza +1. Non esistono conti migliori e soprattutto non esistono conti seri per gli accettori! Che sono molto più difficili da trattare. C'è l'interazione lacune leggere e pesanti (forte nel Si e debole nel Ge), la banda di valenza ha forme più complicate. Si riescono a prevedere solo gli stati eccitati.

18.5 Solubilità delle impurezze

Quant'è la densità di impurezze che un materiale accetta ad una certa temperatura e pressione prima di raggiungere la segregazione? Questa è la solubilità. Come lo zucchero in un bicchier d'acqua, che fissata temperatura e pressione, dopo un po' non si scioglie più e incomincia a precipitare sul fondo.

Le curve di solubilità massima ci dicono che se si va nella zona più in alto allora c'è segregazione. Ci sono anche grosse differenze di solubilità tra impurezza e impurezza. La solubilità dipende soprattutto dall'interazione tra le impurezze stesse e quindi ne può dare una stima. Guardacaso nel Silicio, Boro, Arsenico e Fosforo sono le tre impurezze con la più alta curva di solubilità massima!

L'energia di attivazione della solubilità va come $S \propto e^{-E_a/k_B T}$. Non so cosa significa...???

La probabilità di avere due impurezze vicine entro un certo r fissato segue una distribuzione poissoniana.

Vediamo un grafico che mostra il coefficiente di Hall ($n \propto 1/R_H$) in funzione di $1/T$, per varie concentrazioni fissate di droganti. Le curve con concentrazioni maggiori si trovano ovviamente più in basso (cioè hanno R_H più piccolo e quindi n più grande.) Si vedono tre regioni piuttosto distinte, che si presentano su ogni curva.

A basse temperature abbiamo piccola n , cioè grande R_H , ed è ragionevole.

Poi abbiamo una zona che varia poco con la temperatura che ci dice che i donori si sono tutti ionizzati e quindi cambiando T non cambia molto. Però T non è comunque abbastanza grande da far intervenire la banda di valenza.

Questa regione conta sempre di meno al crescere della concentrazione delle impurezze.

Infine l'ultima regione, quella di alte temperature, mostra un comportamento ripido, che abbassa R_H velocemente e quindi alza n altrettanto velocemente. Questa parte della curva è uguale per tutte le concentrazioni, mostrando quindi che interviene la banda di valenza che è indipendente dal drogaggio.

Per altissimi drogaggi il semiconduttore diventa invece un metallo.

18.6 Ionizzazione Fototermica

La ionizzazione fototermica è una tecnica sperimentale che ci permette di vedere le risonanze dei livelli energetici delle impurezze. Si fissa il drogaggio e la temperatura (entrambi a valori abbastanza bassi, soprattutto la T). Si mandano fotoni di energia intorno al meV. E si cambia questa energia per fare uno scan.

Si fa in modo di eccitare un certo stato che ancora non sta nel continuo (cioè la banda di conduzione). Questo stato eccitato però andrà a finire nel continuo grazie al contributo termico che se prima non era in grado di far saltare l'elettrone, ora ci riesce perché gliel'abbiamo messo su un livello più alto!

Perché fare questo però non l'ho ben capito.... penso perché si vedono dei picchi nella conducibilità quando popoliamo i livelli eccitati dell'impurezza.

18.7 Assorbimento Ottico

Con l'assorbimento ottico, sempre dell'ordine dei meV (si ricordi il modello idrogenoide), si vedono le risonanze. Si nota anche che all'aumentare della temperatura i picchi si sbragano. Iniziano ad interagire gli elettroni soprattutto quelli degli stati più eccitati perché hanno un raggio maggiore. Dall'interazione si può formare una bandina e quindi si può vedere una transizione isolante-metallo! Il fondo della banda si fonde con i livelli delle impurezze sbragando ai bordi la densità degli stati.

18.8 Fotoluminescenza

Facendo fotoluminescenza sul GaAs a bassissima temperatura si vede che aumentando la concentrazione mi si abbassa la posizione del picco, che nell'intrinseco dovrebbe stare poco prima della gap (eccitoni) e nel drogato lo stesso perché l'ele cade prima sullo stato donore...(??). Si abbassa la gap perché si sbraga la densità degli stati che si lega con la bandina dei donori. **Concentrazione e temperatura (vedi paragrafo precedente) hanno così lo stesso effetto!**

Un modo stupido per vedere che si sposta la gap è pensarla con la legge di Vegard.

18.9 Il nobel

Nel 1977 Anderson, Mott e Van Vleck prendono il nobel per la spiegazione della transizione isolante-metallo. Anderson con la localizzazione di Anderson,

Mott con la teoria degli isolanti dovuti all'interazione elettrone-elettrone e Van Vleck per le misure sperimentali.

Disordine orizzontale e verticale nel 1956. Mobility Edge. Gli elettroni nella bandina di impurezze non si possono descrivere come gli elettroni nella banda dovuta al reticolo perché non sono disposte secondo un reticolo ma disordinatamente! (Anderson)

18.10 Effetto a molti corpi:

Quando ci sono moltissime impurezze cade l'approssimazione ad elettrone singolo. Questo accade grossolanamente quando i raggi di Bohr dell'elettrone sull'impurezza inizia ad essere confrontabile con la metà della distanza media fra due impurezze. Chiaramente questo avverrà prima per i livelli eccitati. Bisogna considerare gli effetti a molti corpi, come faceva Mott per il suo isolante.

Diminuiscono le energie...

Gli stessi effetti a molti corpi possono essere generati non solo tramite le impurezze ma anche tramite metodi artificiali come l'eccitazione ottica! Questa cosa ci si riesce a farla se il tempo di vita medio porta ad un equilibrio nelle concentrazioni dei portatori molto alte, e quindi semiconduttori a banda proibita indiretta sono da preferirsi (Si e Ge). Electron Hole Droplets (gocce di anche $100\mu m$) e si comportano veramente come un liquido con un bel diagramma delle fasi come quello dell'acqua!

Se invece i tempi di vita sono brevi si forma il cosiddetto Electron Hole Plasma che invece si estende macroscopicamente su tutto il cristallo.

Ovviamente le temperature devono essere basse; il diagramma delle fasi delle gocce per il Germanio ha una temperatura critica di 15K.

Qui Capizzi ha detto che si può fare una bella tesina per l'esame.

18.11 Semiconduttori Compensati

Se $N_d > N_a$ allora è di tipo n , cioè a $T = 0$ si ha un residuo di donori neutri, perché gli ele dei donori vanno ad energie più basse facendo diventare negativi gli accettori. (Vista con le buche è la stessa cosa. Ci sono delle buche che diminuiscono l'energia salendo verso l'alto come al solito, e al massimo possono arrivare ai donori. Però non li fanno diventare tutti positivi, solo una parte, perché sono di meno dei donori.)

Capitolo 19

L'equilibrio termodinamico

L'equilibrio termodinamico di un semiconduttore omogeneo ed intrinseco è il risultato di due processi dinamici, la generazione termica ($G_{th}(E_g, T)$) e la ricombinazione (R_{th}). R_{th} è direttamente legato al tempo di vita medio τ che a sua volta è direttamente legato alla probabilità di ricombinazione (elemento di matrice integrato). Se ho diversi canali di ricombinazione, devo sommare le probabilità dei diversi processi per ottenere la probabilità totale e quindi devo sommare gli inversi dei tempi di vita per ottenere l'inverso del tempo di vita totale. Così si vede chiaramente che quello che conta è il tempo di vita medio più piccolo.

Facciamo delle piccole considerazioni qualitative sui processi radiativi e non-radiativi. La ricombinazione radiativa è più probabile nel covalente, mentre quella non radiativa nello ionico (nel covalente è più facile localizzare la carica perché quella che c'è è meno localizzata). I difetti shallow (poco profondi) tendono di più a fare ricombinazione radiativa al contrario di quelli deep (profondi, che si trovano circa a metà gap) che invece tendono a fare ricombinazioni non-radiative. I primi infatti si vedono con la fotoluminescenza i secondi con il DLTS. (negli shallow è più facile mettere carica perché sono meno localizzati in R).

Distinguiamo innanzitutto la ricombinazione diretta dalla ricombinazione indiretta. La prima significa che il sistema tende a tornare a diseccitare, radiativamente o non-radiativamente, tramite processi che coinvolgano solo lo stato iniziale e quello finale. La ricombinazione indiretta invece, anch'essa radiativa o non-radiativa, consiste nella diseccitazione tramite processi che coinvolgano livelli intermedi, ad esempio impurezze.

19.1 Ricombinazione diretta

Ricapitolando all'equilibrio termodinamico ho:

$$R_{th} = G_{th}$$

$$R_{th} = \beta n_0 p_0$$

Se invece ho un termine non termico nella generazione, G_L allora all'equilibrio ho:

$$R = G_{th} + G_L = R_{th} + G_L$$

$$R = \beta pn = \beta(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)$$

$$\Delta n = \Delta p$$

$$G_L = R - R_{th} = U$$

Quindi ho

$$U = \beta(n_0 + p_0 + \Delta p)\Delta p = \beta(n_0 + p_0 + \Delta n)\Delta n$$

Ora nel caso di **piccola iniezione** ($\Delta p \ll n_0$) e semiconduttore di tipo n ($p_0 \ll n_0$) si ha

$$U \simeq \beta n_0 \Delta p = \frac{\Delta p}{\tau}$$

19.2 Ricombinazione indiretta (Statistica SHR: Shockley–Reed–Hall)

La ricombinazione indiretta è più probabile in quei semiconduttori dove la ricombinazione radiativa diretta non è possibile e dove la ricombinazione non-radiativa diretta passa per processi a tre particelle quindi poco probabili, cioè nei semiconduttori a gap indiretta. È il caso del Silicio e del Germanio che, se hanno difetti profondi a disposizione (profondi perché sono fortemente localizzati in R. Quindi delocalizzati in k, pertanto ci pensano loro a conservare il k).

La lacuna e l'elettrone si ricombinano su questo difetto (trappola anche detto centro di ricombinazione) con alta probabilità.

Ricordiamo che le trappole sono importanti nei casi in cui siano moltissime o nei casi in cui il loro τ sia comunque il più piccolo.

Supponiamo di avere N_t trappole ad energia E_t nella gap. Il tasso di cattura per un elettrone, cioè il numero di elettroni per secondo e per centimetro cubo che vengono catturati lo possiamo scrivere come

$$R_c^e = \beta n N_t (1 - F)$$

Con F probabilità di occupazione della trappola. $\beta = \nu_{th} \sigma_n$ è la probabilità di cattura di un elettrone da parte di un difetto.

Definiamo invece il tasso di emissione di un elettrone come:

$$R_e^e = e_n N_t F$$

con e_n probabilità di emissione di un elettrone da parte di un difetto (notare che ha dimensioni s^{-1} che sono diverse rispetto a β che invece ha le dimensioni di $cm^3 s^{-1}$).

All'equilibrio deve risultare $R_c^e = R_e^e$. Posso ricavare l'espressione per e_n ed e_p .

$$e_n = \beta n_i e^{\beta(E_t - \mu_i)}$$

$$e_p = \beta n_i e^{\beta(\mu_i - E_t)}$$

Scopro che la e_n è tanto più grande tanto più il livello del difetto è vicino alla banda di conduzione e analogamente che e_p è tanto più alto tanto più il livello del difetto è vicino alla banda di valenza.

Il rapporto $\frac{e_n}{\beta}$ è quindi un parametro che segna il limite tra impurezze shallow e deep. (Io aggiungerei un fattore per far divetantare il tutto adimensionale... o no?)

Tutto questo comporta varie cose: principalmente che se un difetto è profondo tenderà a tenersi l'elettrone per molto tempo; inoltre si capisce in questo modo quali sono i difetti vantaggiosi per eventuali dispositivi. Ad esempio avere un livello donore vicino la banda di valenza è inutile.

Questo accade all'equilibrio termodinamico.

Condizioni stazionare fuori dall'equilibrio termodinamico

Se non siamo all'equilibrio ma per esempio sotto illuminazione possiamo scrivere la condizione stazionaria come

$$\begin{cases} G_L + R_e^e = R_c^e & G_L = R_c^e - R_e^e = U \\ G_L + R_e^h = R_c^h & G_L = R_c^h - R_e^h = U \end{cases}$$

U è l'incremento del tasso di ricombinazione.

Risolviamo il sistema. Si ha:

$$R_c^e - R_e^e = R_c^h - R_e^h$$

Usando le precedenti espressioni per e_n ed e_p :

$$v_{th}\sigma_n N_t \left[n(1-F) - n_i e^{\beta(\varepsilon_t - \mu_i)} F \right] = v_{th}\sigma_p N_t \left[pF - n_i e^{\beta(\mu_i - \varepsilon_t)} (1-F) \right]$$

Ricaviamo F e sostituiamolo in una delle due equazioni di partenza. Otteniamo:

$$U = \frac{v_{th}\sigma_n\sigma_p N_t (np - n_0 p_0)}{\sigma_n (n + n_i e^{\beta(\varepsilon_t - \mu_i)}) + \sigma_p (p + n_i e^{\beta(\mu_i - \varepsilon_t)})}$$

Riduciamoci ora ad un caso particolare. Supponiamo di avere un materiale di tipo n soggetto ad una bassa iniezione ($n \gg \Delta \gg p$) e difetti circa a metà gap ($n \gg n_i e^{\beta(\varepsilon_t - \mu_i)}$). Otteniamo:

$$U \simeq \beta_p N_t \Delta p = \frac{\Delta p}{\tau_p}$$

ove τ_p è il tempo di vita medio dei minoritari.

Se uno spegne l'illuminazione, il sistema torna all'equilibrio termodinamico con una ovvia relazione esponenziale con τ_p . (portatori minoritari!!!) I maggioritari essendo poco perturbati (bassa iniezione) si possono già considerare al valore d'equilibrio durante l'illuminazione. Il grafico di un semiconduttore di tipo, per esempio n , in cui si spenga l'illuminazione è un esponenziale per i minoritari e una cosa praticamente costante per i maggioritari.

Ovviamente i τ variano linearmente con la concentrazione delle trappole. Servono anche per compensare impurezze residue dando un materiale intrinseco. Infatti il miglior Si ha un $\tau \simeq 10^{-3}s$

Capitolo 20

Semiconduttori non omogenei

20.1 Introduzione

Il contatto fra due materiali che cosa comporta? All'equilibrio termico è nullo qualsiasi passaggio di energia, corrente, ecc... Prima dell'equilibrio il processo che fa raggiungere l'equilibrio è la **diffusione**. Pertanto se il flusso in una direzione è uguale a quello nell'altra direzione:

$$N_1 f_1 N_2 (1 - f_2) = N_2 f_2 N_1 (1 - f_1) \quad (20.1)$$

$$f_1 = f_2 \quad (20.2)$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (20.3)$$

Concludiamo quindi che per uno o più materiali, che si trovano all'equilibrio, il potenziale chimico deve rimanere costante.

Applichiamo questa cosa al semplice esempio di una cosiddetta *giunzione p-n*. Si piegano le bande per far sì che il livello di Fermi sia ovunque costante. Nel materiale di tipo p, gli elettroni sono i portatori minoritari, e sono loro a passare dalla banda di conduzione del materiale p alla banda di conduzione del materiale n, meno energetica. Nel materiale di tipo n invece, le lacune sono i portatori minoritari e passano dalla banda di valenza del materiale n alla banda di valenza del materiale p, meno energetica per le lacune (che ricordiamo tendono a salire).

La barriera di potenziale che si viene a creare a causa del piegamento è dovuta all'accumulo di carica nei due semiconduttori. Il semiconduttore di tipo n, diventa carico negativamente, mentre quello di tipo p, carico positivamente. Il potenziale V_0 viene chiamato potenziale di contatto o potenziale di *built-in*.

20.2 Applicazioni di $\mu = \text{cost}$ a semiconduttori omogenei

Effetto della variazione di concentrazione. Effetto Seebeck (gradiente di temperatura genera gradiente di potenziale) ed Effetto Peltier (viceversa).

20.3 Quasi potenziali chimici

Il potenziale chimico è definito, come sappiamo, solo all'equilibrio termico. Ci piacerebbe trovare una quantità analoga in condizione di non-equilibrio termodinamico, ad esempio sotto illuminazione.

I quasi potenziali chimici (erroneamente chiamati anche quasi livelli di Fermi) sono quelle energie tali che la forma analitica di n e p sia uguale a quella del caso all'equilibrio per n_0 e p_0 .

$$n_0 = n_i e^{\beta(\mu_n - \mu_i)}$$

$$p_0 = p_i e^{\beta(\mu_i - \mu_p)}$$

Il loro scostamento rispetto al potenziale chimico all'equilibrio termodinamico indica quanto il materiale è fuori dall'equilibrio.

Capitolo 21

Fenomeni di Trasporto

21.1 La funzione di distribuzione

Per trattare formalmente i fenomeni di trasporto abbiamo bisogno di introdurre la funzione di distribuzione dei portatori nello schema a bande: $f(r, v, t)$. Questa funzione si riduce alla distribuzione di Fermi se ci troviamo all'equilibrio termodinamico.

Ecco alcune ovvie conseguenze:

$$dN = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v$$
$$j_x = \int qv_x \frac{dN}{dr} = \int qv_x f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v$$
$$c_x = \int \varepsilon v_x \frac{dN}{dr} = \int \varepsilon v_x f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v$$

L'applicazione di un campo esterno, di un gradiente di temperatura ecc. . . cambierà la funzione di distribuzione che non sarà più quella di Fermi–Dirac. (che genera correnti nulle essendo all'equilibrio... giusto?)

Il nostro scopo è proprio quello di capire come modificare la funzione di distribuzione in base alle perturbazioni esterne e al materiale in oggetto.

Prima di andare avanti facciamo un piccolo esempio: vediamo come si comporta la funzione di distribuzione nel caso in cui le superfici di energia costante siano delle sfere (ad esempio questo è il caso del GaAs oppure di un metallo alcalino.)

All'equilibrio termodinamico avremo la classica sfera di Fermi, sfumata se non siamo a $T = 0$. Se applichiamo un campo elettrico, i livelli elettronici seguiranno le equazioni semiclassiche del moto e di conseguenza dovrà per forza cambiare la funzione di distribuzione. Se ci mettiamo nel modello di Drude, cioè facendo l'approssimazione che dopo un tempo τ l'elettrone torna al suo stato iniziale, allora possiamo scrivere:

$$\hbar \dot{k} = -eE$$

$$\Delta k = -eE\tau/\hbar$$

Siccome questa assunzione non dipende dall'energia, significa che ogni elettrone ne risente in maniera uguale e così graficamente questo si traduce in uno

spostamento della distribuzione di Fermi di Δk , che ci dà la nuova distribuzione non all'equilibrio. Come si vede graficamente gli elettroni che subiscono scattering sono quelli vicino alla superficie di Fermi!!! Pertanto sono quelli che contribuiscono al trasporto. Inoltre per campi normali il Δk è un milionesimo della zona di Brillouin nel caso dei metalli, quindi tutte le varie quantità sono delle costanti! Campi più grandi per i metalli lo sciolgono perché ci sono un sacco di portatori! Per i metalli le collisioni che servono sono quelle orizzontali, cioè con fononi che hanno un k tale da farli tornare dall'altra parte della sfera (quindi di modulo circa pari alla zona di Brillouin), ma energia piccola, che tende a 0 per T che tende a 0 (fononi sia ottici che acustici). La differenza delle due funzioni di distribuzione sono dei picchi, intorno alla superficie di Fermi (dal ragionamento fatto delle δ).

Per la conducibilità termica, sempre per i metalli si hanno due processi possibili! Uno orizzontale e uno verticale! Quello verticale avviene con fononi di piccolo k e piccola energia! (fononi acustici, che sopravvivono anche a temperature basse). Aumentando la temperatura la funzione di distribuzione si allarga. Facendo la differenza, non si ha più la figura di prima ma una variazione di concentrazione di portatori sia positiva sia negativa nei pressi della zona di Brillouin. Quindi rispetto a prima ho un secondo processo di scattering con un diverso τ , perché ho anche un altro posto con stati a disposizione, diverso da quello precedente.

Questo spiega il fallimento della legge di Wiedemann–Franz per temperature intermedie. (Perché a basse funziona?!) Quello che cambia nei due casi è che la carica elettrica si conserva, mentre l'energia non è detto che lo faccia. Quindi finché la variazione di energia dovuta alle collisioni è molto minore di KT allora va tutto bene. Quando invece questo non si verifica più allora la legge sbaglia. E questa deviazione avviene principalmente perché c'è lo scattering con i fononi acustici.

Nel caso dei semiconduttori invece possiamo aumentare di molto il campo elettrico perché i portatori sono molto di meno! E quindi il Δk è molto più grande. Allora che succede? Che dobbiamo considerare valori diversi delle masse efficaci ecc... al contrario di prima che li potevamo pensare costanti? No! Per un semiconduttore ci sono molto meno elettroni (1/1000 circa) pertanto la sfera di Fermi è molto più piccola! Tanto da poterla considerare un punto! E così i vari valori costanti (presi nel centro della sfera).

21.2 L'equazione di Boltzmann

È una equazione a cui obbedisce la funzione di distribuzione. Descrive il suo andamento in funzione di perturbazioni esterne, quali campi elettromagnetici e gradienti di temperatura, e di fenomeni di collisione, drogaggio.

Si può pensare che la distribuzione sia data da una distribuzione che evolve con gli argomenti governati dalle equazioni del moto, più una parte dovuta alle collisioni.

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 r d^3 v = f(\vec{r} - \vec{v} dt, \vec{v} - \vec{a} dt, t - dt) d^3 r(t - dt) d^3 v(t - dt) + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{collisioni}} dt d^3 r(t - dt) d^3 v(t - dt)$$

Grazie al teorema di Liouville possiamo eliminare gli elementini di volume

dello spazio delle fasi:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f(\vec{r} - \vec{v}dt, \vec{v} - \vec{a}dt, t - dt) + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{collisioni}} dt$$

Differenziando il primo membro si ha:

$$f(\vec{r} - \vec{v}dt, \vec{v} - \vec{a}dt, t - dt) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + a \cdot \frac{\partial f}{\partial v} \right) dt = f(\vec{r} - \vec{v}dt, \vec{v} - \vec{a}dt, t - dt) + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{collisioni}} dt$$

e semplificando

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} - v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} - a \cdot \frac{\partial f}{\partial v} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{diff}} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{campo}}$$

Questa appena ottenuta è la celebre equazione di Boltzmann.

In condizioni stazionarie $\frac{df}{dt} = 0$

Il termine di collisione può essere scritto in termini della probabilità W , che rappresenta la probabilità che in dt un elettrone con k ed r , scatterando vada a finire in un altro stato, k' , r' .

Se però ci riduciamo al caso di approssimazione del tempo di rilassamento allora otteniamo:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = - \frac{f(k) - f^0(k)}{\tau(k)}$$

Il perché si chiami tempo di rilassamento ora si può capire: se prendiamo un campione omogeneo e senza campi esterni si ha:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f(k) - f^0(k)}{\tau(k)}$$

cioè significa che se non partiamo da una condizione di equilibrio termodinamico, ci arriviamo con un esponenziale, con un tempo τ !

Questa approssimazione è valida finché l'elettrone ha cammini liberi medi dovuti a collisioni... e non al materiale finito... (boh!)

21.3 Il modello di Drude dall'equazione di Boltzmann

Rianalizziamo il modello di Drude all'interno dell'equazione di Boltzmann. Dimostriamo che sotto le stesse ipotesi chiaramente riotteniamo gli stessi risultati (ricordiamo che l'equazione di Boltzmann è una equazione classica (?)).

Se prendiamo un materiale omogeneo sottoposto ad un campo elettrico lungo x , e ci mettiamo in condizioni stazionarie e in approssimazione di tempo di rilassamento, possiamo scrivere:

$$0 = - \frac{f(k) - f^0(k)}{\tau(k)} - a \cdot \frac{\partial f}{\partial v}$$

$$\frac{f(k) - f^0(k)}{\tau(k)} = - \frac{qE_x}{m^*} \frac{\partial f}{\partial v_x}$$

Se ora supponiamo che il campo applicato sia debole e che quindi la funzione di distribuzione di non-equilibrio non sia molto diversa da quella all'equilibrio si ha:

$$f(k) \simeq f^0(k) - \tau \frac{qE_x}{m^*(k)} \frac{\partial f^0(k)}{\partial v_x(k)}$$

dove abbiamo sostituito f con f^0 nella derivata.

Facendo ora l'ipotesi di Drude che la distribuzione in temperatura delle velocità degli elettroni segua la statistica di Maxwell-Boltzmann (quindi $df^0/dv_x = -f^0 \beta m v_x$ e $\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{n} \int \frac{1}{2} m v^2 f^0(v) dv = \frac{m}{2n} \langle v^2 \rangle$):

$$f(k) \simeq f^0(k) \left(1 + 3 \frac{\tau q E v}{3 k_B T} \right) \simeq f^0(k) \left(1 + \frac{\tau q E v n}{m \langle v^2 \rangle} \right)$$

Ora la corrente lungo x è data da:

$$j_x = \int q v_x f(v) dv$$

sostituendo la precedente espressione si ha: (il primo addendo da ovviamente contribuito nulla essendo la distribuzione di equilibrio. m^* non dipende da k)

$$j_x = -q^2 \frac{E_x}{m^*} \int \tau v_x \frac{\partial f^0(k)}{\partial v_x(k)} dv = q^2 \frac{3En}{m \langle v^2 \rangle} \int f^0(k) \tau(k) v_x^2 d^3v$$

Supponendo che il materiale sia isotropo (quindi $v_x^2 = v^2/3$) si ha:

$$j_x = q^2 \frac{E_x n \langle \tau v^2 \rangle}{m^* \langle v^2 \rangle}$$

E quindi la mobilità è data da:

$$\mu = \frac{v_x}{E_x} = \frac{j_x}{qn E_x} = \frac{q \langle \tau v^2 \rangle}{m^* \langle v^2 \rangle}$$

Questa si riduce a quella del modello di Drude se ipotizziamo, come appunto fece Drude, che τ sia uguale per tutti i portatori e che non dipenda dalla velocità degli stessi. Cosa più vera per i metalli che per i semiconduttori.

21.4 Gradiente nella concentrazione dei portatori: diffusione

Se c'è anche un gradiente nella concentrazione dei portatori si avrà una corrente di diffusione.

$$j_{diff} = (\mp e)(-D \nabla_r n) = \pm e D \nabla_r n$$

(notare l'analogia con $j_{charge} = (\mp e)(D_q \nabla_r V)$).

La corrente totale sarà data da:

$$j_n = -e(\mu_n n E - D_n \nabla_r n)$$

$$j_p = +e(\mu_p p E - D_p \nabla_r p)$$

Attenzione che $\mu_n = \frac{-e\tau}{m^*}$ è negativa! $\mu_p = \frac{+e\tau}{m^*}$ positiva!

Piccola osservazione sulla conduzione di elettroni e lacune. La corrente è definita positiva nella stessa direzione del campo applicato. Gli elettroni e le lacune nel semiconduttore viaggiano in direzioni opposte, le lacune come il campo, gli elettroni al contrario. Le loro correnti si sommano in modulo e danno luogo ad una corrente costante se siamo in DC. Se nel semiconduttore ci fossero solo elettroni uno li pensa che girano tra il semiconduttore e il circuito, come l'acqua insomma. Se però ci sono le lacune, e uno non vuole pensare alle lacune che passano nel circuito esterno deve trovare il modo di farle sparire! Questa accade perché nel circuito esterno passano un tot di elettroni pari a $n+p$. n sono quelli che circolano come se non ci fossero le lacune; p invece sono gli elettroni che si ricombinano con le lacune che stanno per uscire dal semiconduttore per passare nel filo! Insomma la corrente che circola nel filo e nel semiconduttore è la stessa, ma nel semiconduttore è data da elettroni e lacune mentre nel filo solo da elettroni!

21.5 Alcuni fenomeni della conduzione

Si può rappresentare sul profilo dell'energia (attenzione! non del campo elettrico!) in funzione della posizione, una struttura a bande semplificata. Gli elettroni acquistano energia e si spostano sia in posizione sia su questa struttura a bande. Ad un certo punto però l'urto li riporta sul fondo della banda facendogli cedere l'energia sotto forma di calore.

Il guadagno in energia è molto maggiore per gli elettroni che per le lacune, perché quest'ultime hanno una massa più grande (il Δk rimane costante e cambia la curvatura).

Come si può vedere abbastanza facilmente in maniera geometrica (il salto di energia è qV su un tratto L), la pendenza con cui varia l'energia lungo x a causa di un campo elettrico è data da:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = qE$$

Quando però il campo è molto forte l'energia cinetica ceduta nell'urto può essere tale da ionizzare un atomo e quindi creare una coppia elettrone-lacuna. Da qui una scarica a valanga, come nelle lampade a gas. L'energia cinetica minima affinché il fenomeno abbia luogo è data dalla conservazione dell'energia e del momento lineare (viene circa $1.5E_g$). Si definisce tasso di ionizzazione il numero di coppie prodotte per unità di percorso da un portatore. Chiaramente per il motivo di prima (l'energia diversa) il tasso per gli elettroni sarà più alto. Sarà più alto in generale sia per elettroni che per le lacune, nei materiali con gap più piccola.

Un altro importante fenomeno è la ionizzazione per effetto tunnel. Se il campo applicato è molto forte, e possibilmente su un campione sottile, e con queste condizioni si riesce ad avere una variazione del potenziale pari alla gap su scala atomica (circa 1V per angstrom) allora si riesce a ionizzare un atomo!

Visto nello spazio k questo significa che le bande sono così piegate che un elettrone può saltare dalla banda di valenza a quella di conduzione e viceversa per le lacune. Con questo effetto, Esaki realizzò un diodo con il quale vinse il Nobel nel 1973.

Un altro effetto dovuto ad alti campi elettrici è la dipendenza della mobilità dal campo elettrico applicato. Cioè la dipendenza del τ dal campo elettrico. Di solito queste quantità non dipendono dal campo applicato, a meno di andare a campi molto alti dove la velocità di deriva diventa confrontabile con quella termica. Innanzitutto ci sono due diverse curve per la velocità di deriva, una per gli elettroni e una per le lacune a causa delle loro masse diverse. Ad un certo punto la velocità di deriva satura al valore della velocità termica.

Questo però non accade per gli elettroni del GaAs. Raggiunto un massimo riscende. Perché?! Chiaramente questo comportamento è spettacolare, perché significa avere una mobilità negativa! È il cosiddetto effetto Gunn. Questo effetto è dovuto all'aumento della massa dell'elettrone per effetti relativistici. È altresì ora chiaro perché accada per gli elettroni. Perché hanno una massa minore e quindi sono più facili da accelerare.

Qua mi viene una domanda: questo effetto si dovrebbe vedere sempre allora? Basta salire con il campo? E poi salendo opportunamente dovrei vederlo anche per le lacune no? Oppure nella relatività ristretta non si può più usare il concetto di lacuna? Cioè la relatività distingue elettroni e lacune.

L'effetto Gunn attualmente è usato per produrre oscillazioni a microonde nei semiconduttori.

21.6 La relazione di Einstein

La relazione di Einstein lega la mobilità al coefficiente di diffusione ed è molto generale. Si adatta ad ogni caso in cui i portatori carichi obbediscano alla statistica di Maxwell-Boltzmann, quindi per esempio anche nelle soluzioni elettrolitiche!

Ricavarla è semplice nel nostro caso. Partendo dall'equazione per la densità di corrente, ad esempio quella delle lacune, si impone che sia zero, quando sussiste l'equilibrio termodinamico.

Si può così ricavare il campo E. Ora usando l'espressione di p con le mobilità $p_0(x) = n_i(x)e^{\beta(\mu_i(x) - \mu(x))}$, ricordando che all'equilibrio μ è costante e ricordando che $\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = qE(x)$ si hanno le relazioni di Einstein:

$$D_p = \mu_p \frac{kT}{+e}$$

$$D_e = \mu_e \frac{kT}{-e}$$

Queste sono ad esempio molto utili per togliere di mezzo nelle equazioni, i coefficienti di diffusione che sono molto difficili da misurare, al contrario delle mobilità!

21.7 Legge di Ohm modificata

Ora applicando le relazioni di Einstein possiamo mostrare una generalizzazione della legge di Ohm, in cui mostreremo che i quasi livelli di Fermi hanno un senso più profondo che non il semplice artificio matematico con cui li abbiamo introdotti.

Cerchiamo di esprimere la densità di corrente, ad esempio quella delle lacune, nel caso di non-equilibrio termodinamico. Usiamo l'espressione con cui

si introducono i quasi livelli di Fermi e usiamo la relazione di Einstein che ci permette di cancellare due addendi.

Quello che rimane è:

$$j_p = e\mu_p p(x) \frac{\partial(\mu_p^f/e)}{\partial x} = \sigma_p \frac{\partial(\mu_p^f/e)}{\partial x}$$

Come è ovvio se $j_p = 0$ allora $\mu_p^f = \text{cost}$.

Praticamente μ_p^f/e e μ_n^f/e sarebbero dei potenziali elettrici fittizi che inglobano tutti gli altri fenomeni in gioco.

21.8 Effetti della simmetria sul trasporto

Se le superfici di energia costante non sono sferiche si ha una anisotropia di tutte le quantità che da essa dipendono. Per il Silicio ad esempio se metto un campo lungo un asse cristallino, avrò alcuni elettroni che si muovono con la massa trasversa e altri con la massa longitudinale. In generale sarà una combinazione lineare.

Però, se la simmetria del cristallo è cubica, la conducibilità media è isotropa! E così non riesco a misurare le due masse del Silicio! Infatti facendo il conto per il Silicio si ha semplicemente una certa σ , tensore identità per una costante, al cui interno compaiono in ultima analisi le due masse efficaci. Purtroppo questa è solo una equazione!

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

ove la conducibilità è σ per un tensore identità: $\sigma = 4\sigma_T + 2\sigma_L$. In generale $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$, quindi si capisce che misuro sempre la stessa corrente indipendentemente da dove applico il campo, il che mi porta ad una sola relazione tra m_T^* e m_L^* .

Come faccio allora a trovare un'altra equazione che mi permetta di ricavare separatamente le due masse efficaci? Devo rompere la simmetria cubica e posso farlo ad esempio applicando una pressione lungo un asse. Invece usando una pressione idrostatica non ci faccio nulla perché è isotropa!

Un esercizio sarebbe quello di poter distinguere un pezzo di Silicio da uno di Germanio, conoscendo gli assi cristallini. Se nel Silicio applico una pressione lungo [001] o [010] o [001], cioè uno dei tre assi cristallini, che significa di conseguenza uno dei tre assi nello spazio k, allora avrò una rottura della simmetria e scomparirà la degenerazione dei 6 minimi perché l'energia di quei due che si trovano sulla direzione di applicazione della pressione si abbassa.

Applicando sempre al Silicio una pressione lungo [110] (penso) si modificano 4 minimi, cioè i 4 di quel piano si abbassano in energia. Se applico lungo [111] mi si abbassano tutti e 6 e non riesco più a togliere alcuna degenerazione.

Nel Germanio invece se applico lungo [100] (penso) mi cambiano tutti e 4 (8) minimi. Se invece applico lungo [110] me ne cambiano solo 2 (4). Ed infine se applico una pressione lungo [111] me ne cambia solo 1 (2).

In poche parole per distinguerli basta applicare una pressione in una direzione ad esempio la [100] e poi misurare la conducibilità nelle due direzioni, perpendicolare e longitudinale. Se vengono uguali abbiamo di fronte il Germanio altrimenti il Silicio. Se applichiamo lungo [111] il viceversa.

21.9 Effetti di un campo magnetico uniforme

Per un campo magnetico uniforme le equazioni semiclassiche del moto danno come primo risultato che $k_{//}$ e l'energia si conservano nel tempo. Pertanto come già detto il moto avviene, nello spazio k su orbite date dall'intersezione tra i piani a $k_{//}$ costante con le superfici isoenergetiche.

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})$$

$$\dot{\vec{p}} = \hbar \dot{\vec{k}} = \frac{q}{c} \vec{v}_n(\vec{k}) \wedge \vec{H}(\vec{r}, t)$$

Gli elettroni ruotano in senso antiorario rispetto al campo magnetico, mentre le lacune in senso orario. Questo non si può spiegare banalmente come se fossimo nello spazio reale (almeno credo). Bensì in questo modo: $\nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})$ è diretto dalle energie più basse alle energie più alte; il prodotto vettoriale della velocità con il campo produce la variazione di k . (non ho spiegato bene)

Piccola digressione: Quando si fanno i conti in pratica considerando una perturbazione, in questo caso un campo magnetico, si parte con risolvere il caso di un singolo elettrone e successivamente si media l'effetto a molti corpi usando l'equazione di Boltzmann.

Ci occuperemo di effetto Hall e Magnetoresistenza classica e di risonanza ciclotronica classica e quantistica.

Effetto Hall e Magnetoresistenza

Abbiamo già parlato dell'effetto Hall nella teoria di Drude. Sperimentalmente per queste misure viene usata la cosiddetta configurazione di Van Der Paw.

Abbiamo già trattato il caso classico di Drude in cui non si osserva magnetoresistenza trasversale ma solamente un campo elettrico trasversale, il campo di Hall.

Abbiamo già parlato del coefficiente di Hall e dei suoi problemi.

Se si hanno più tipi di portatori, come oggi sappiamo e Hall non sapeva, possiamo ridurci a questa formula:

$$R_H = -\frac{1}{ec} \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{(n\mu_n - p\mu_p)^2}$$

Se il materiale è intrinseco abbiamo ancora la dipendenza dalle mobilità. Se prevale la mobilità degli elettroni allora R_H è negativo.

Magnetoresistenza trasversale

Avevamo visto nel caso classico che non c'era alcuna magnetoresistenza (trasversale, cioè perpendicolare al campo magnetico).

Se metto nel sistema di equazioni di Hall un campo elettrico arbitrario, quindi anche con componente z , trovo la stessa cosa con in più j_z . Esplicito $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ in modo da ricavare il tensore di magnetoconducibilità.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & \text{sign}(q)\omega_c \tau & 0 \\ -\text{sign}(q)\omega_c \tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_c \tau)^2 \end{pmatrix}$$

Il tensore di magnetoconducibilità è un tensore dato dalla somma di uno simmetrico più uno antisimmetrico.

In questo caso il campo ha due effetti. Compare una magnetoresistenza trasversale (solo se $j_y \neq 0$ altrimenti ricadiamo nel caso di Hall). Questa magnetoresistenza trasversale riduce la σ_0 di $\frac{1}{1+(\omega_c\tau)^2}$. Quindi è una correzione al secondo ordine in H .

I termine fuori diagonale invece indicano la presenza di una corrente perpendicolare al campo elettrico applicato. (Non è arbitraria ma proprio perpendicolare perché è antisimmetrica quella parte di tensore.) Questa è la parte di campo che genera l'effetto Hall.

Lungo z invece la conducibilità rimane σ_0 . E quindi non c'è magnetoresistenza (longitudinale).

Nell'equazione con cui trattiamo l'effetto Hall compare la velocità v , ma questa non può che essere una velocità media! Quindi il campo che si instaura bilancia la forza di Lorenz di soli quei portatori che hanno esattamente la velocità pari alla velocità media!

In generale questo non è vero se abbiamo più tipi di portatori! Chi ha velocità diverse da quella media accelererà a causa della forza di Lorenz producendo una corrente in y che genera poi la magnetoresistenza trasversale.

Chiaramente la stessa cosa avverrà anche con un solo tipo di portatori, solo che è molto meno visibile. Trattiamo questo caso sempre classicamente come abbiamo fatto finora, introducendo però l'equazione di Boltzmann. Supponiamo quindi di avere un solo tipo di portatori e che le superfici di energia costante siano sferiche intorno ai minimi.

Scriviamo semplicemente i simboli di media. Ricaviamo la solita espressione per R_H imponendo che $j_y = 0$.

$$\begin{cases} \langle j_x \rangle &= \alpha E_x + s(q)\gamma E_y \\ \langle j_y \rangle &= -s(q)\gamma E_x + \alpha E_y \end{cases}$$

$$R_H = s(q) \frac{\gamma}{B(\alpha^2 + \gamma^2)}$$

$$\text{con } \alpha = \frac{ne^2}{m} \left\langle \frac{\tau}{1+(\omega_c\tau)^2} \right\rangle \text{ e } \gamma = \frac{ne^3 B}{m^2} \left\langle \frac{\tau^2}{1+(\omega_c\tau)^2} \right\rangle$$

Poi facciamo l'approssimazione per piccoli campi $\omega_c\tau \simeq 0$ e così i coefficienti si semplificano e si ha $R_H \simeq \frac{r_H}{nqc}$ con $r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$.

Magnetoresistenza longitudinale

La magnetoresistenza longitudinale è quella in cui il campo elettrico e magnetico sono nella stessa direzione. Trattiamo classicamente anche la magnetoresistenza longitudinale e vediamo in che casi può comparire.

Se le masse sono isotrope, anche se diverse, siccome la velocità è sempre parallela al campo elettrico sarà parallela anche al campo magnetico e così la forza di Lorenz sarà nulla. Di conseguenza anche la magnetoresistenza longitudinale.

Se la massa è anisotropa ma applico il campo in una direzione tale che tutte le correnti dovute ai diversi portatori siano comunque parallele al campo elettrico (Si [100]), ricado nella condizione precedente e non osservo alcuna magnetoresistenza longitudinale.

Se invece la massa è anisotropa ma applico il campo facendo sì che le singole correnti non siano parallele al campo elettrico come nel caso del Si lungo [111], (anche se ovviamente la corrente totale è parrallela!) allora osservo magnetoresistenza longitudinale!

Questa tecnica può essere usata per avere delle informazioni sul tensore massa efficace.

21.10 Risonanza Ciclotronica

Se imponiamo che una particella di carica di modulo e compia una circonferenza sottoposta solo ad un campo magnetico (fenomeno importante studiato per la realizzazione del ciclotrone, la famosa macchina acceleratrice di particelle), e usiamo solo la meccanica classica non relativistica otteniamo banalmente che la pulsazione di rotazione (detta erroneamente anche frequenza) è pari a $\omega_c = \frac{eB}{mc}$ e viene detta di ciclotrone.

Trattazione Classica

Introduzione

Facciamo un calcolo classico di particella carica in un mezzo viscoso sottoposta solamente ad un campo magnetico (lungo z) e ad un campo elettrico polarizzato linearmente applicato perpendicolarmente al campo magnetico.

Ci proponiamo di ricavare il tensore di conducibilità come fatto precedentemente nel caso di un campo elettrico statico.

Imponiamo che $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)e^{-i\omega t}$ e di conseguenza, essendo il sistema lineare $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)e^{-i\omega t}$. Si ottiene $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ ove:

$$\sigma = \sigma_0 \begin{pmatrix} \frac{1-i\omega\tau}{(1-i\omega\tau)^2+(\omega_c\tau)^2} & \frac{\text{sign}(q)\omega_c\tau}{(1-i\omega\tau)^2+(\omega_c\tau)^2} & 0 \\ -\frac{\text{sign}(q)\omega_c\tau}{(1-i\omega\tau)^2+(\omega_c\tau)^2} & \frac{1-i\omega\tau}{(1-i\omega\tau)^2+(\omega_c\tau)^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-i\omega\tau} \end{pmatrix}$$

Scrivendo la potenza (mediata temporalmente) trasferita dal campo elettrico all'elettrone $P = \langle \vec{j} \cdot \vec{E} \rangle$ otteniamo una tipica espressione di risonanza! $P = \frac{P_0}{n[1+(\omega \mp \omega_c)^2\tau^2]}$.

Il meno è se il campo gira come l'elettrone, più se gira al contrario (ed infatti in questo ultimo caso non c'è più risonanza.) Se τ tende a zero non vedo più risonanza. Per far risuonare le lacune si prende la soluzione con il più perché in la ω_c delle lacune è negativa.

Un esperimento del genere quindi, oltre a dirci i valori delle ω_c (perché vediamo dei picchi in assorbimento), ci permette anche di distinguere elettroni e lacune.

Se usiamo una polarizzazione lineare, che come sappiamo è una sovrapposizione di due onde polarizzate circolarmente nei due versi opposti allora avremo che sia le lacune che gli elettroni rispondono.

Per essere osservabile l'elettrone deve compiere qualche orbita prima di scatterare! ($\omega_c\tau \gg 1$) cioè grandi τ (materiali puri e basse temperature) e alta mobilità.

Vediamo le differenze tra i metalli e i semiconduttori. Siccome la potenza assorbita aumenta all'aumentare dei portatori. Nei metalli questo numero è

molto elevato ed infatti si hanno $\tau \simeq 10^{-10}s$ anche a $4K$! Pertanto posso rilevare delle ω_c solo di frequenza superiore a $10^{11}Hz$. Nei semiconduttori invece a $4K$ il τ lo possiamo far arrivare anche a 10^{-4} , permettendoci un più ampio intervallo di misurazione.

Nei metalli c'è poi un altro problema: la profondità di penetrazione del campo all'interno del metallo si chiama spessore della pelle e nei metalli in queste condizioni è piccola! $\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu\sigma}} \simeq 10^{-7}m$ molto più piccola del cammino libero medio a quelle temperature! E così praticamente non c'è risonanza. Per i semiconduttori invece non ci sono questi problemi perché la loro conducibilità e in generale il numero di portatori a disposizione è piccolo! E così il campo penetra un bel po'.

Per questi motivi la risonanza ciclotronica è una tecnica abbastanza semplice per i semiconduttori, mentre non lo è per i metalli dove si sono inventate varie tecniche raffinate per poterla applicare lo stesso.

Nei semiconduttori però un piccolo problema c'è: a temperature così basse gli elettroni sono talmente pochi che per aumentarli si usa illuminare il campione!

Semiconduttori e Massa Anisotropa

Si può mostrare che quello che conta nel moto dell'elettrone è solamente la direzione del campo magnetico, mentre non conta il k_z iniziale o l'energia iniziale (che come sappiamo rimangono costanti).

Nei semiconduttori la risonanza ciclotronica viene usata principalmente per misurare le masse efficaci.

Il tensore massa efficace, rappresentabile come il tensore dei momenti d'inerzia, come un ellissoide, interviene solo grazie alla direzione, come detto prima. Fissata quindi la direzione, solitamente si avranno poche ω_c e quindi pochi picchi!

Per dimostrarlo basta scrivere l'equazione del moto classica con il tensore massa efficace e la forza di Lorentz prodotta da un campo magnetico lungo l'asse z . Dall'imporre che il sistema abbia soluzioni si ha che la massa efficace per un minimo sarà data da

$$m^* = \sqrt{\frac{\det M}{M_{zz}}} = \frac{\sqrt{m_1 m_2 m_3}}{\sqrt{\alpha^2 m_1 + \beta^2 m_2 + \gamma^2 m_3}}$$

ove α , β e γ sono i coseni direttori del campo magnetico. m_1 , m_2 ed m_3 sono gli autovalori del tensore massa efficace.

Di conseguenza:

$$\omega_c^2 = \left(\frac{eB}{c}\right)^2 \left(\frac{\alpha^2}{m_2 m_3} + \frac{\beta^2}{m_1 m_3} + \frac{\gamma^2}{m_1 m_2}\right)$$

Se poi l'ellissoide è di rotazione come nel caso del Silicio o del Germanio si ha:

$$\omega_c = \frac{eB}{c} \left(\frac{1 - \gamma^2}{m_L m_T} + \frac{\gamma^2}{m_T^2}\right)^{1/2}$$

avendo usato il fatto che $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ e che $\alpha = \beta$ essendo un ellissoide di rotazione lungo l'asse z .

Nel GaAs abbiamo un solo minimo per di più isotropo quindi la massa efficace sarà una sola, indipendentemente dalla direzione.

C'è poi un altro fenomeno importante che avviene solitamente per le lacune. Le lacune leggere e pesanti essendo degeneri in $k = 0$ interagiscono cosicché le superfici di energia costante non sono più delle sfere ma sono deformate (warping) tanto più ci si allontana da $k = 0$. Lo si può parametrizzare come una correzione all'equazione della sfera: $E(k) = -Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + \dots)]^{1/2}$

Il più vale per le lacune pesanti, il meno per le leggere. Cambiando la superficie isoenergetica si ha che cambiando la direzione del campo magnetico osservo un cambiamento della massa efficace! (contrariamente a quanto mi aspetto se la superficie isoenergetica fosse sferica).

Pertanto grafico la massa efficace ottenuta al variare dell'angolo e vedrò una variazione molto marcata per le lacune pesanti, mentre per le lacune leggere la massa rimarrà pressoché costante. Il motivo perché a risentire di più siano le lacune pesanti è complicato (almeno credo).

Alcuni esempi: data la forma e la posizione delle superficie isoenergetiche del Germanio vicino agli estremi, si ha che, mettendo un campo lungo la direzione (1,1,1), vedrò due picchi, dovuti alle lacune leggere e pesanti, più altri 3 dovuti agli elettroni (di cui uno con $m^* = m_T$). Se lo metto lungo (1,1,0) vedrò due picche per le lacune e due per gli elettroni. Infine se lo metto lungo la (1,0,0) vedrò sempre i due picchi delle lacune più un picco dovuto agli elettroni.

Per il Silicio lungo (1,1,1) vedrò due picchi per le lacune e uno per gli elettroni. Lungo (1,1,0) vedrò due picchi per le lacune e due per gli elettroni. Infine lungo (1,0,0) vedrò sempre due picchi per le lacune e due per gli elettroni, di cui uno con $m^* = m_T$.

Trattazione Quantistica

Trattiamo ora la risonanza ciclotronica in meccanica quantistica. Senza usare le equazioni semiclassiche.

Ci limitiamo al caso di un gas di elettroni in una scatola, molto più grande dei moti in esame. Sappiamo che in meccanica classica un elettrone spiraleggia con orbite circolari. Quantisticamente ci aspettiamo una cosa analoga. Infatti vedremo che p_z si conserva, mentre l'energia dovuta alla rotazione in meccanica quantistica che normalmente è $(p_x^2 + p_y^2)/2m$ diventa $\hbar\omega_c(\nu + \frac{1}{2})$ cioè quantizzata (oscillatore armonico)! I livelli quantizzati prendono il nome di livelli di Landau.

Nel calcolo che faremo considereremo gli elettroni sul fondo della banda di conduzione come liberi con una massa m^* isotropa.

$$\vec{H} = H\vec{z}, \vec{A} = (-Hy, 0, 0) \text{ con } \text{rot}\vec{A} = \vec{H}.$$

Scegliamo la gauge di Lorenz $\text{div}\vec{A} = 0$. (Detta gauge di Landau in un contesto molto più generale.)

Prendiamo un elettrone sul fondo della banda di conduzione: $k \approx 0$. Possiamo quindi scrivere $\Phi_n(r) = u_{n0}(r)f_n(r)$ in approssimazione di massa efficace. Con $f_n(r)$ soluzione dell'equazione di Schrödinger dove si è usato il principio di minima sostituzione.

$$\frac{1}{2m^*} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 f_n(r) = (E_n - E_{n0})f_n(r)$$

Sviluppiamo il quadrato e sostituiamo l'espressione di \vec{A} . (Attenzione sono operatori! in futuro inserire simboli di operatori) Si ottiene:

$$\frac{1}{2m^*} \left\{ \left(p_x + \frac{qH}{c} y \right)^2 + p_y^2 + p_z^2 \right\} f_n(r) = (E_n - E_{n0}) f_n(r)$$

Dire che in z l'equazione è separabile e separarla riscrivendo solo in x e y .

In questa equazione non compare x e pertanto p_x è, come p_z , una costante del moto. Quindi la funzione involuppo può essere scritta $f(r) = e^{ik_x x} / \hbar e^{ik_y y / \hbar} \chi(y)$.

Sostituendo chiaramente se ne vanno gli esponenziali. Facendo un cambiamento di variabile: $y' = y - y_0$ ove $y_0 = s(q) \frac{p_x}{\omega_c m^*}$

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \chi}{\partial y'^2} - \left[\frac{1}{2} m^* \omega_c^2 (y - y_0)^2 \right] \chi = (E - E_0) - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \chi$$

e richiamando $y' = y$ si ha:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \chi(y + y_0)}{\partial y^2} - \left[\frac{1}{2} m^* \omega_c^2 (y)^2 \right] \chi(y + y_0) = (E - E_0) - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \chi(y + y_0)$$

con $\omega_c = \frac{qH}{m^* c}$, $y_0 = \frac{\hbar k_x}{m^* \omega_c}$

E questa è l'hamiltoniana di un oscillatore armonico unidimensionale lungo y !!!

(Si perde in questo modo la simmetria cilindrica, difatti sembra che conti la direzione lungo y quando in realtà y o x sono solo una convenzione! La cosa molto strana inoltre è che p_x si conserva! Se p_z e p_x si conservano così come l'energia totale allora sembra che si conservi anche p_y !!! Aiuto!)

Iniziamo subito dicendo che per osservare sperimentalmente questa quantizzazione dobbiamo avere che i livelli quantizzati vivano a lungo e cioè che la larghezza della risonanza ($\Delta E \approx \hbar / \tau \approx 10^{-6} eV$ se $\tau \approx 10^{-9}$) sia sostanzialmente più stretta della separazione dei livelli, cioè di $\hbar \omega_c$.

Pertanto la misura deve essere fatta a basse T , in un materiale puro, alti campi magnetici e piccole masse efficaci. Infine a basse conducibilità per far penetrare il campo nel materiale (microonde, fotogenerazione).

I livelli della banda di valenza e della banda di conduzione assumono la forma dei livelli dell'oscillatore armonico. E siccome c'è la famosa energia di punto zero, anche la gap non sarà più quella normale! Ma sarà maggiore.

$$E_{\nu k} = \hbar \omega_c \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$$

Volendo si potrebbe considerare anche lo spin che produrrebbe un ulteriore splitting dei livelli.

Ora facendo delle misure di assorbimento posso misurare sia i salti energetici tra i sottolivelli di una singola banda (transizioni intrabanda), avendo così una misura di ω_c ; sia i salti energetici da una banda all'altra con lo stesso numero quantico, $\nu_e = \nu_h$. Così facendo, e misurando la gap in funzione del campo magnetico, posso avere una misura della nuova massa efficace (il parallelo fra quella di conduzione e quella di valenza).

Dalla quantizzazione del moto circolare, ricaviamo i cosiddetti tubi di Landau. Tubi ad energia costante, concentrici, uno per ogni valore di ν . Gli stati

si localizzano sulla superficie di questi tubi! Lungo z invece si ha la classica spaziatura $2\pi/L_z$.

La degenerazione di questi stati, cioè quanti stati si trovano su questi tubi dipende dal campo e dalla dimensione del solido. Di solito stiamo intorno a 10^{10} . Il numero di stati compreso tra un tubo e un altro (cioè in un intervallo $\hbar\omega_c$) quando non c'è campo magnetico, collassa su un tubo di Landau nel momento che si applica un campo. Lungo x senza campo la spaziatura tra un k e il successivo è, come sappiamo, $2\pi/L_x$. Pertanto il numero massimo di stati di k_x è $L_x/(2\pi)$. Siccome $0 < y_0 < L_y$ e quindi esplicitando $0 < k_x < m^*\omega_c L_y/\hbar$, si ha che il numero di stati permessi per k_x in presenza di un campo magnetico è $m^*\omega_c L_y L_x/(2\pi\hbar)$.

Dividendo per l'area totale che è $L_x L_y$ si ha che la densità per unità di area è eB/h . Cioè il quasi continuo di stati a campo nullo collassa su un tubo di Landau.

Ogni volta che uno di questi tubi attraversa la superficie di Fermi si ha un picco (tipo quello dei sistemi unidimensionali) nella densità degli stati.

$$g(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{eB}{h} \frac{1}{L_z} \left(\frac{L_z}{2\pi} \frac{\partial k_z}{\partial \varepsilon} \right)$$

ed essendo $k_z = k(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ si ha

$$g(\varepsilon) \propto \sum_n |\varepsilon - \varepsilon_n|^{-1/2}$$

Siccome ogni volta che il livello di Fermi attraversa un tubo, si ha un incremento di tutte quelle quantità che dipendono dalla densità degli stati, come ad esempio la conducibilità. Allora si vedrà in queste quantità un picco analogo.

21.11 Effetto Shubnikov–De Haas

La sostanza dell'effetto Shubnikov–de Haas è l'oscillazione della conducibilità al variare del campo magnetico, dovuta all'attraversamento di tubi di Landau da parte della superficie di Fermi. Effetti analoghi sono l'effetto de Haas–van Alphen per la magnetizzazione.

In pratica si parla di oscillazione della magnetoresistenza trasversale.

Quello che si grafica in un esperimento di questo tipo è $\Delta\rho/\rho_0$.

Aumentando la temperatura l'effetto diminuisce sia perché aumenta τ e quindi (???) sia perché i picchi della densità degli stati sono più larghi! E quindi si nota sempre meno la quantizzazione.

Lo stesso effetto di diminuzione delle ampiezze di oscillazione della magnetoresistenza si osservano, oltre che aumentando la temperatura, anche aumentando il campo elettrico necessario a misurare una corrente per poi rilevare la magnetoresistenza. Questo come si spiega?

Ancora lo stesso effetto si manifesta aspettando più tempo dopo l'applicazione del campo. Quello che non ho capito è se il campo ancora c'è o no.

21.12 Campi Magnetici in Sistemi 2D

Prendiamo un materiale 2D, per esempio una lamina sottilissima di materiale.

Mettiamo un forte campo magnetico perpendicolarmente alla superficie di questa lamina. Le orbite degli elettroni saranno quantizzate secondo Landau.

La coordinata z è come se non esistesse per il materiale e quindi avremo che i livelli energetici sono discreti a intervalli di $\hbar\omega_c$. La densità degli stati sarà composta di tante delta di Dirac agli stessi intervalli.

Ora se come detto, la temperatura e il campo sono tali che queste delta di Dirac siano ben distinte, il materiale sarà quasi sempre un isolante, a meno che il livello di Fermi cada esattamente al centro di queste delta.

Non basta però solamente la temperatura e il campo (e ovviamente la purezza del campione) ma abbiamo bisogno anche di un elevato ordine. Se c'è del disordine, le delta si allargano e si formano dei mobility edge.

Cambiano l'intensità del campo osserverò un comportamento metallico alternato ad un comportamento isolante. La stessa cosa la posso fare cambiando il potenziale chimico! Ma come facciamo? Lo vediamo fra poco.

Parliamo del tensore conducibilità. Non ha termini diagonali dato che non c'è conduzione lungo la direzione del campo elettrico. I termini diagonali danno invece origine all'effetto Hall come al solito.

La magnetoresistenza che è l'inverso del precedente tensore, è antisimmetrica anch'essa ed è nulla lungo il campo e diversa da zero perpendicolarmente.

Sembra un controsenso che lungo il campo sia la conducibilità che la resistenza siano nulle, ma in realtà è abbastanza chiaro. Non si ha conduzione perché le bande sono piene, ma non si ha neanche resistenza perché siamo a $T = 0$ e il materiale è purissimo e non disordinato.

Quando invece il potenziale chimico sta su un livello di Landau allora queste quantità diagonali non sono nulle.

Il grafico della resistività al variare del livello di Fermi o del campo non produce una resistività che va a zero (non ho capito perché) però la posso mandare a zero se ho un po' di disordine. Quando il livello di Fermi cade sul mobility edge allora va a zero!

I sistemi 2D in pratica

MOS: metal-oxide-semiconductor. È un dispositivo formato da tre strati, un metallo, un ossido isolante e un semiconduttore. In poche parole assomiglia molto ad un classico condensatore a piatti con l'ossido come dielettrico.

Si avrà una funzione lavoro sia dalla parte del metallo che dalla parte del semiconduttore. Le riferiremo alla banda di conduzione dell'ossido, cioè infatti l'energia minima per passare da una parte all'altra.

Se polarizzo (negativamente sul metallo) si piegano le bande in basso dalla parte del semiconduttore. Questo è dovuto all'accumulo di lacune sulla superficie di separazione ossido-semiconduttore. (Per vederlo basta ricalcolare il livello di Fermi con la nuova concentrazione di lacune). Chiaramente si avrà nel semiconduttore un campo elettrico tale da bilanciare quello esterno.

Nel caso di polarizzazione inversa (positiva sul metallo) avremo invece che le lacune si allontaneranno e le bande si incurveranno al contrario. (Vicino alla superficie rimarranno solo accettori ionizzati). Se aumento di molto il campo applicato posso piegare le bande talmente tanto da far sì che il potenziale chimico superi il potenziale chimico intrinseco. In questo caso il semiconduttore da p diventerà n vicino all'interfaccia. La parte p e quella n saranno separate da una regione di svuotamento.

Se lo strato n è confrontabile con la λ di de Broglie per gli elettroni allora abbiamo realizzato un sistema 2D.

Il MOSFET (MOS Field Effect Transistor). Se metto due diodi in direzioni opposte non avrò modo di far passare corrente. Se però metto tra i due diodi un MOS (che tocca i diodi solamente con la parte di semiconduttore), agendo sulla tensione del MOS posso far diventare il semiconduttore del MOS uguale a quello dei diodi realizzando un cosiddetto canale. In questo modo avrò passaggio di corrente.

Ora abbiamo a disposizione un gas bidimensionale di elettroni, abbastanza controllabile e con la possibilità di far circolare corrente tramite i due diodi.

La buca quantica (AlGaAs–GaAs–AlGaAs). Interfaccia si forma gas bidimensionale di elettroni. Questo permette di avere alto n e alto μ_n praticamente senza drogare! Che da molto fastidio in questi esperimenti!

Effetto Hall Quantizzato: Intero e Frazionario

Ora che abbiamo il nostro gas di elettroni mettiamo un campo magnetico perpendicolarmente al piano a cui appartiene il gas 2D di elettroni. Drain e Source (D ed S) cioè i nostri due diodi, saranno i contatti per il passaggio della corrente e il Gate (G) servirà per regolare il numero di elettroni nel gas e quindi la conducibilità del canale.

Per bassissime temperature si vede che fintanto che la ρ_{xx} (magnetoresistenza trasversale) è uguale a zero la ρ_{xy} è costante! In particolare si dimostra che $\rho_{xy} = \frac{1}{n} \frac{h}{e^2}$, cioè è una frazione di una costante universale che infatti poi è stata presa come unità fondamentale di resistenza. (Effetto indipendente dal materiale!) Il numero n corrisponde al numero quantico di Landau (credo ma misà che non è così). Questo fenomeno viene chiamato effetto Hall Quantizzato intero. Intero per distinguerlo da quello scoperto qualche anno dopo e che adesso mostreremo.

Se si va a temperature ancora inferiori, tali che il riempimento sia minore di $i = 1$ (cioè il primo livello di Landau?), si osservano comunque degli zeri nella magnetoresistenza trasversale e dei plateau lungo il campo di Hall. La formula è come la precedente ma stavolta $n = p/q$ con p intero e q intero dispari. Si chiama frazionario per questo. Praticamente è come se riempissi in maniera frazionaria il livello di Landau. (ma non può essere che sono semplicemente i livelli di Landau che sono splittati per qualche motivo? (spin, ecc...))

Questi due effetti sono stati spiegati in maniera estremamente complessa e si attende per una spiegazione più intuitiva. Quello che si può dire è che gli elettroni che partecipano sono tutti (e non solo quello del livello di Fermi). Di conseguenza contano anche quelli localizzati intorno al mobility edge. C'è però un problema, se contano anche quelli localizzati come è possibile che aumentando e diminuendo il livello di Fermi la ρ rimane costante nel momento che il livello di Fermi mi passa sul mobility edge?!

Capitolo 22

Il drogaggio

22.1 Dipendenza della mobilità da T e dal drogaggio

La mobilità ($\mu = q\tau/m$) in funzione della temperature ha una curva con un massimo. Diminuendo il drogaggio la curva si alza sempre di più e il massimo si sposta verso temperature più basse.

La mobilità dipende dalla temperatura perché è una funzione di τ . A sua volta τ dipende sostanzialmente dallo scattering dei portatori con i fononi del reticolo e con le impurezze (drogaggio).

Ad alte temperature aumentano i fononi ma diminuisce il contributo delle impurezze, mentre a basse temperature i fononi sono pochi mentre la diffusione da impurezze diventa predominante.

Scattering da impurezze

Si è cercato descrivere questo comportamento con dei modelli sin dagli anni '50. Il primo modello fu quello di considerare l'elettrone come una particella classica che scatteri da una impurezza secondo la sezione d'urto di Rutherford. Ad alte temperature gli elettroni sono più veloci e la sezione d'urto è più piccola, infatti gli elettroni hanno meno tempo per interagire con gli ioni.

La mobilità in questo caso è data da $\mu = \frac{e}{m^*} \frac{\langle v^2 \tau \rangle}{\langle v^2 \rangle} \propto T^{3/2} N_i^{-1/3}$. Se aumenta la temperatura aumenta la mobilità, se aumenta N_i la mobilità diminuisce.

Scattering da fononi

Questo è un argomento complesso che vede susseguirsi vari modelli che hanno poi portato anche a spiegazioni in altri campi della fisica. Nel 1950 si ha il primo modello, il più semplice di Schokley e Bardeen. Nel 1956 si sviluppò una teoria più complessa per la trattazione del transistor (SBB: Schokley, Bardeen, Brattain). Infine del 1972 la teoria che spiegò come i fononi possano, a basse temperature, essere il tramite per una attrazione tra gli elettroni portando alle coppie di Cooper e alla spiegazione della superconduttività di primo tipo. (BCS: Bardeen, Cooper, Schrieffer).

Noi daremo solo le basi di quella del 1950. Le ipotesi fondamentali sono che l'elettrone viene visto come un pacchetto d'onda e nel viaggiare all'interno del solido incontra variazioni della gap generate da variazioni locali del parametro

reticolare (fononi acustici) dovute alla temperatura. Il pacchetto d'onda viene poi scomposto in onda riflessa e onda trasmessa ogni volta che incontra un nuovo scalino di potenziale.

La mobilità in questo caso è data da $\mu = \frac{e}{m^*} \frac{\langle v^2 \tau \rangle}{\langle v^2 \rangle} \propto T^{-3/2}$. La mobilità diminuisce all'aumentare della temperatura, mentre rimane invariata variando N_i . Quindi migliorare la mobilità sfruttando N_i è sì possibile, ma solo a basse temperature!

Ad alte temperature sperimentalmente i contributi che ammazzano la mobilità sono i fononi acustici e ancor più quelli ottici (se il solido è polare). Si capisce quindi che cambiare il drogaggio può portare ad un miglioramento della mobilità ma solo a basse temperature!

22.2 Diffusione di particelle: drogaggio

Parleremo ora delle equazioni fondamentali che regolano la diffusione delle particelle all'interno di un solido. Queste equazioni possono essere utili per realizzare semiconduttori drogati, con possibilità di realizzare anche una distribuzione variabile. Serviranno inoltre a poter trattare le giunzioni.

Vedremo la prima equazione di Fick che regola il flusso di particelle dovuto ad un gradiente nella concentrazione.

Poi la seconda equazione di Fick che descrive l'andamento temporale della concentrazione nel raggiungere l'equilibrio.

Infine useremo queste equazioni per ricavare la forma generale dell'equazione di diffusione valida in presenza di gradienti di concentrazione e campi elettrici esterni.

La prima equazione di Fick

Se ci troviamo all'equilibrio termico il cammino libero medio è uguale per tutte le particelle di un certo tipo. Se però la concentrazione di queste particelle non è uniforme si avrà chiaramente, per motivi statistici, una migrazione di particelle dalla parte a concentrazione maggiore, verso la parte a concentrazione minore.

Il flusso di particelle in un punto generico sarà dato dalla somma del flusso proveniente da sinistra più la somma del flusso proveniente da destra (di segno opposto).

$$F = F_l + F_r = \frac{v_{th}}{2} [n_l - n_r]$$

Sviluppando intorno al punto in esame si ha:

$$F = -v_{th} l \frac{\partial n}{\partial x} = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

D è il coefficiente di diffusione per quel tipo di particelle considerate **libere**. Questa equazione è chiamata prima equazione di Fick. ($\vec{F} = -D \vec{\nabla} n$)

La densità di corrente dovuta alla migrazione di queste particelle (nel caso fossero cariche) è chiaramente data da:

$$j = -qF = qD \frac{\partial n}{\partial x}$$

Da notare che il coefficiente di diffusione, così come la mobilità, è maggiore per gli elettroni rispetto alle lacune, questo perché le masse efficaci sono minori nel caso degli elettroni.

La seconda equazione di Fick

Posto $F = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$, si ha, usando l'equazione di continuità $\dot{c} + \text{div} \vec{F} = 0$:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x}$$

da cui:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

Quella è la seconda equazione di Fick ($\dot{c} = D \nabla^2 c$), valida solo per D indipendente da x . Questa ipotesi è vera solo per basse drogaggi ($< 10^{18}$).

Forma generale dell'equazione di diffusione

Trattiamo ora un caso più complesso in cui la semplice diffusione di particelle sia accompagnata da fenomeni di generazione di particelle e di sparizione di particelle cioè di ricombinazione.

Consideriamo per semplicità il solido a simmetria piana. Quindi ci concentriamo lungo una sezione. Possiamo scrivere l'equazione di continuità come

$$\frac{A dx dn}{dt} = \left[\frac{j(x)A}{q} - \frac{j(x+dx)A}{q} \right] + (G - R)A dx$$

Sviluppando al primo ordine con Taylor si ha:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial j}{\partial x} + (G - R)$$

chiaramente per gli elettroni $q = -e$ e per le lacune $q = +e$. ($\dot{n} = -\frac{1}{q} \text{div} \vec{j} + (G - R)$)

Ricordando l'espressione delle correnti (che si dimostrano con la prima equazione di Fick):

$$j = \mp e \mu n E \pm e D \frac{\partial n}{\partial x}$$

e sostituendo all'interno dell'equazione precedente si ha la forma generale dell'equazione di diffusione:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\mu n \frac{\partial E}{\partial x} - \mu E \frac{\partial n}{\partial x} + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + (G - R)$$

$$(\dot{n} = -\mu n \text{div} \vec{E} - \mu \vec{E} \cdot \vec{\nabla} n + D \nabla^2 n + (G - R))$$

Volendo possiamo metterci in approssimazione di piccola iniezione e quindi scrivere

$$G - R = G_L + G_{th} - R = G_L - (R - R_{th}) = G_L - U \simeq G_L - \frac{\Delta n}{\tau} \Big|_{\text{minoritari}}$$

Con le condizioni $\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho_s}{\epsilon_s}$ (equazione di Poisson) e $\rho_s = q(p - n + N_D^+ - N_A^-)$.

Una cosa molto importante è notare che i portatori minoritari come sappiamo danno un contributo trascurabile alla corrente di deriva (campo elettrico) ma questo non è sempre vero anche per la corrente di diffusione (concentrazione).

Esempi di diffusione

Concentrazione costante in superficie

Se $C(0, t) = C_S$ abbiamo una faccia del solido costantemente tenuta a concentrazione di droganti pari a C_S . In questo caso la soluzione data dall'equazione di Fick è una funzione $C_S \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$. \sqrt{Dt} è la lunghezza media di diffusione.

In poche parole avendo un flusso costante in superficie, le impurezze al passare del tempo diffonderanno sempre più in fondo. Aspettando un tempo infinito il nostro campione avrà una concentrazione costante di impurezze pari a quelle in superficie.

Numero di impurezze fisso

Se concentriamo invece le nostre impurezze su una faccia o su un punto del materiale e lasciamo il sistema libero di evolvere, chiaramente queste impurezze tenderanno ad entrare nel materiale diminuendo la concentrazione in superficie o in generale si diffonderanno mantenendo chiaramente il loro numero costante.

Se per esempio supponiamo che $C(x, 0) = S\delta(x)$, la soluzione dell'equazione di Fick è data da una gaussiana centrata chiaramente in $x = 0$, la cui larghezza aumenta al passare del tempo. $C = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$.

Aspettando un tempo infinito si arriverà ad avere in tutto il solido la stessa concentrazione, il cui valore dipende dal volume dello stesso. maggiore è minore sarà la concentrazione asintotica.

Generazione costante di portatori minoritari in superficie

Si ha una soluzione esponenziale e un valore asintotico all'infinito.

Parte III
Dispositivi

Capitolo 23

Giunzione Schottky

Anche detta Barriera Schottky, è una giunzione realizzata tra un metallo e un semiconduttore. Ha proprietà rettificanti e quindi può essere usata come diodo. Le differenze con la giunzione p-n sono sostanzialmente un minore voltaggio di giunzione e una regione di svuotamento molto poco profonda all'interno del metallo.

Spesso questo tipo di giunzione, oltre che in vari dispositivi (diodo Schottky, transistor Schottky, ecc. . .), è molto usata per caratterizzare i semiconduttori. (Vedi CV)

Capitolo 24

Il Diodo

Ovviamente uno direbbe: perché non usare un semiconduttore con E_g piccola così lo eccito con qualsiasi tipo di luce praticamente? Ovviamente questa è una cavolata perché (penso) sia un problema di sensibilità. Se devo rivelare un segnale e il semiconduttore mi risponde praticamente a tutto, non avrò modo di distinguere il mio segnale. Senza contare poi che se è troppo piccola avrò anche problemi in temperatura. La cosa fondamentale è che la corrente di buio è grande! Inoltre perdo anche la linearità dopo un po'.

Capitolo 25

Il Diodo Schottky

Finora abbiamo trattato diodi realizzati tramite una giunzione semiconduttore–semiconduttore. Vogliamo ora occuparci del Diodo Schottky (Schottky Diode), anche detto diodo a portatori caldi (hot carrier diode), cioè un diodo con giunzione metallo–semiconduttore.

Parte IV

Tecniche Sperimentali

Capitolo 26

Assorbimento Ottico

Introduzione

In un semiconduttore a gap diretta possiamo far saltare un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Possiamo farlo ad esempio con un fotone di una opportuna energia ($\hbar\omega > E_g$).

In questo processo si deve conservare sia l'energia che la quantità di moto, cioè k . In un processo $\gamma + e \rightarrow e^*$, la conservazione dell'energia è banale: $\hbar\omega + E_e = E_{e^*}$. La conservazione del momento ci dice invece che: $k_\gamma + k_e = k_{e^*}$; il k_γ del fotone è in modulo molto piccolo rispetto a quello dell'elettrone! Quindi si dice che la transizione è *verticale*.

k_γ è piccolo in modulo rispetto a k_e perché k_e è, ricordiamolo, una combinazione lineare di vettori che sono dell'ordine di $\frac{2\pi}{a}$. Il modulo di k_γ invece è pari a $\frac{2\pi}{\lambda}$, ma siccome la luce solitamente usata (corrispondente energeticamente alla gap) ha $\lambda \gg a$ allora la transizione è veramente verticale come supposto.

Il solido vive nel livello eccitato con una vita media che è dell'ordine dei nanosecondi ($10^{-9}s$), dopodiché il sistema ritorna allo stato fondamentale con l'emissione di un fotone (transizione radiativa).

In realtà se uso energie maggiori la transizione non porta dal massimo della banda di valenza al minimo della banda di conduzione, ma verso altre zone. In questo stato l'elettrone (la lacuna) ha una probabilità molto maggiore di interagire con i fononi per arrivare fino al fondo (cima) della banda di conduzione (valenza).

Il tempo di "rilassamento" è dell'ordine dei picosecondi ($10^{-12}s$), considerando che i fononi trasportano una energia e un momento, acustici, ottici...

Misure di assorbimento ottico

In prima approssimazione l'intensità della luce trasmessa è data da $I_T = I_0 e^{-\alpha L}$ (legge di Lambert). In realtà la luce attraversa due superfici e su ognuna di esse può subire una riflessione che, facendo tornare la luce indietro, diminuisce l'intensità della luce trasmessa: $I_T = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha L}$. La luce riflessa internamente (un solo contributo $1 - R$) può subire a sua volta un'altra riflessione e finalmente uscire: $I_T = I_0 \frac{(1-R)^2}{1 - R e^{-2\alpha L}} I_0 e^{-\alpha L}$.

gap diretta

Si può dimostrare che se il materiale è a gap diretta $\alpha(\hbar\omega, T) = \frac{c}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{gap}(T))^{(1/2)}$, cioè $(\alpha\hbar\omega)^2$ varia linearmente con l'energia del fotone incidente. Dal coefficiente angolare e dall'intercetta si possono ricavare la costante moltiplicativa e l'energia della gap. Facendo un semplice calcolo si può vedere teoricamente questa cosa (Approssimazione di dipolo, somma sulla densità degli stati iniziale e finale, approssimazione vicino ai minimi/massimi delle bande).

$$P_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_f)$$

$$M_{if} = \langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle = \langle f | C\varepsilon \cdot \vec{p} | i \rangle$$

$$\alpha(\hbar\omega) = c \sum \int_{FBZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} ||^2 \delta$$

gap indiretta

L'assorbimento di un fotone anche in questo caso avviene prevalentemente nel solito modo con una transizione diretta (il processo mediato da un fonone non si fa perché darebbe luogo ad una intensità bassissima).

La cosa interessante è invece la diseccitazione. Il cristallo non può tornare allo stato di equilibrio elettronico emettendo un fotone dato che non si conserverebbe il k (transizione non verticale). Volendo conservare sia il k sia l'energia dovremmo avere stati a disposizione dove spesso non ci sono e quindi questa possibilità non si verifica praticamente mai.

Il processo di diseccitazione è mediato da un fonone, è perciò un processo a tre corpi: elettrone, fonone, fotone. Nella diseccitazione viene emesso un fotone e, allo stesso tempo, anche assorbito o emesso un fonone. Chiaramente la probabilità sommata su tutti gli stati intermedi virtuali è piccola rispetto alla semplice probabilità nel caso di gap diretta. Si ottiene una vita media dello stato eccitato, considerando solo canali radiativi, dell'ordine dei microsecondi ($10^{-6}s$). Si presenta così il rischio, che anziché decadere attraverso un canale radiativo, il sistema preferisca decadere tramite un altro canale, non radiativo, ad esempio i centri di trappola. La vita media dello stato eccitato considerando i centri di trappola come canali di ricombinazione è dell'ordine dei picosecondi ($10^{-12}s$)!

Chiaramente la ricombinazione attraverso canali non radiativi può essere evitata realizzando un materiale molto puro. (Attenzione che materiali troppo puri non sembra sono meglio! Se devo vedere luce pulsata e ho τ lunghissimi, non mi accorgo che è pulsata!)

Anche nel caso di gap indiretta si può facilmente ricavare una semplice espressione per il coefficiente di assorbimento:

$$P_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_f)$$

$$M_{if} = \langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle = \sum_{int} \langle f | V_{em} | int \rangle \langle int | V_{ph} | i \rangle + \langle f | V_{ph} | int \rangle \langle int | V_{em} | i \rangle$$

$$\alpha(\hbar\omega, T) = \sum_{ph} A^{\pm ph}(T) [\hbar\omega - (E_{gap}(T) \mp \hbar\omega_{ph})]^2$$

Si capisce quindi che avremo due andamenti in un grafico sperimentale, uno in cui vengono distrutti dei fononi (coefficiente angolare minore) e uno in cui vengono creati (coefficiente angolare maggiore). Il coefficiente angolare dipende dalla distribuzione di Bose–Einstein. Ovviamente la distruzione di un fonone è più probabile ad alte temperature! Sopra una certa energia dominerà la sola creazione di fononi dato che avere fononi con alta energia è molto poco probabile! Al variare della temperatura non cambia la pendenza.

Non ho capito quand'è che l'intensità inizia ad essere diversa da zero proprio alla energia di gap... difetti? boh...

Gli effetti eccitonici

Prendiamo un semiconduttore a gap diretta come il GaAs.

Capitolo 27

Fotoluminescenza

La fotoluminescenza consiste nello studio della luce emessa da un isolante o semiconduttore a seguito di una diseccitazione degli stati elettronici del sistema, precedentemente realizzati per mezzo di luce.

L'intensità della luce emessa può essere scritta convenientemente in questa forma, per mostrare le sue dipendenze.

$$I_{PL}(E_{exc}, E_{det}) = I(E_{exc}) \cdot P_{abs}(E_{exc}) \cdot P_{rel}(E_{exc}, E_{det}) \cdot P_{em}(E_{det})$$

Con ovvio significato dei simboli...

Si possono fare due tipi di fotoluminescenza: PL (FotoLuminescenza) e PLE (FotoLuminescenza di Eccitazione). Nel primo caso mantengo costante la E_{exc} e misuro l'intensità al variare di E_{det} ; siccome la $P_{rel}(E_{exc}, E_{det})$ favorisce gli stati a più bassa energia allora questa tecnica è ottima per studiare gli stati di difetto. Nel secondo caso invece mantengo costante la E_{det} , cioè misuro solo l'intensità ad una determinata energia, e vario la E_{exc} ; scegliendo opportunamente l'energia di rivelazione, posso fare in modo che la probabilità di rilassamento sia pressoché costante ed avere quindi una stima del coefficiente di assorbimento del materiale in funzione dell'energia del fotone incidente.

Variando l'energia incidente e misurando l'intensità della luce emessa (PLE) si nota che all'aumentare dell'energia, dopo aver oltrepassato la gap, si ha una salita con dei gradini. Che sia in salita è ovvio per il fatto che aumenta la densità di stati a disposizione mentre i gradini sono meno ovvi. Questi gradini sono dovuti al fatto che fotoni incidenti con energia multipla di quella dei fononi possono rilassare più facilmente.

Capitolo 28

Risonanza Ciclotronica

Uno dei metodi più comuni per misurare le masse efficaci dei semiconduttori in prossimità degli estremi delle bande è la tecnica della risonanza ciclotronica.

Capitolo 29

Capacità-Tensione (CV)

Realizzando una giunzione Schottky tra il semiconduttore che si vuole studiare e un metallo, si viene a creare, come già visto, una regione di svuotamento praticamente tutta contenuta all'interno del semiconduttore.

La regione di svuotamento è priva di cariche che si vanno ad accumulare agli estremi della stessa. Questa configurazione non è altro che una capacità con i piani del semiconduttore dati dagli estremi della regione di svuotamento e con un dielettrico tra queste due facce, il semiconduttore che si vuole studiare. Applicando ora una tensione esterna possiamo allargare o restringere la zona di svuotamento.

Capitolo 30

DLTS