

## Struttura dei legami nei solidi

A differenza dei semplici molecole, il legame nei solidi viene descritto utilizzando il modello elettronico a bande, che ovviamente è stato sviluppato per interpretare le proprietà fisiche dei solidi, ed in particolare la conducibilità che può essere interpretata in modo semplice ed efficace. Ci sono sostanzialmente due modi che permettono di derivare la struttura elettronica a bande:

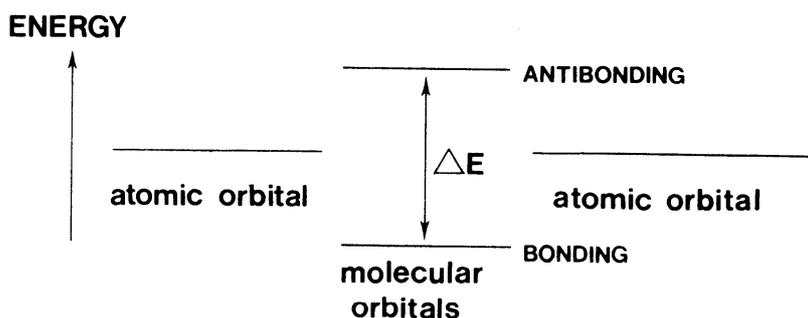
- Interazione di orbitali di atomi individuali; Teoria dell'elettrone (quasi-)libero

### Interazione di orbitali di atomi individuali (orbitali "molecolari")

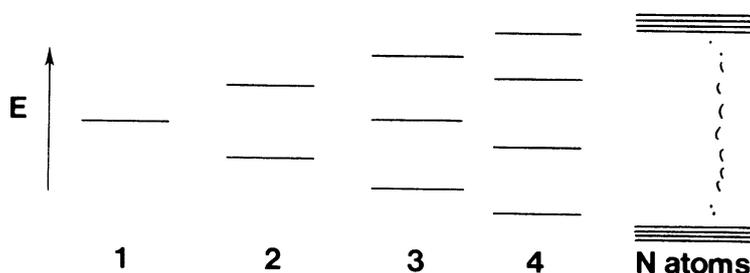
Quando gli atomi sono posti a contatto, come in un reticolo cristallino, essi interagiscono reciprocamente. Come conseguenza i loro livelli energetici (orbitali) interagiscono e vengono modificati. Se noi consideriamo il modello della **combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO)**, possiamo concettualmente estenderlo anche ad un reticolo cristallino.

Consideriamo la molecola di idrogeno: la combinazione lineare di orbitali atomici di tipo 1s genera due stati – orbitali molecolari : legante ( $\sigma_{1s}$ ) e antilegante ( $\sigma_{1s}^*$ ), ambedue a simmetria  $\sigma$ .

Concettualmente, se consideriamo una catena lineare di atomi dello stesso tipo, in cui aggiungiamo progressivamente atomi di idrogeno, l'interazione tra gli atomi si propaga lungo la catena generando una combinazione lineare di orbitali atomici lungo tutta la catena. È chiaro che, come descritto in Figura, aumentando il numero degli orbitali interagenti, aumenta la densità degli stati, generando, per un cristallo, un sistema a bande, in cui le differenze energetiche tra i vari livelli singoli, già piccole in una singola molecola, di fatto scompaiono, generando un continuum di stati elettronici, ovvero struttura a bande.



**Fig. 14.1** Molecular orbitals in a diatomic molecule



**Figura 1.** Schema di sovrapposizione di orbitali nella molecola di-atomica ed in un solido.

È chiaro che la banda deriva da degli stati elettronici di atomi singoli, per cui per effetto di sovrapposizione/combinazioni lineare di orbitali vengono propagate le proprietà di simmetria ed il livello di occupazione elettronica. Inoltre, analogamente a quanto avviene nella molecola singola, il livello di interazione e degli orbitali e funzione della distanza interatomica e quindi del numero

quantico principale e secondario degli orbitali che si combinano, ovvero della loro espansione nello spazio. Tale concetto è illustrato in Figura 2. Si noti che per bassi numeri quantici, l'orbitale rimane sostanzialmente localizzato sui singoli atomi, per cui l'allargamento della bande, dovuta all'interazione degli orbitali s osserva solamente a distanze interatomiche inferiori alla distanza di legame. Diversamente, si nota in Figura 2 che per il caso di orbitali di tipo 3s e 3p, essendo a numero quantico principale più elevati e, pertanto, più espansi, l'interazione tra gli orbitali si nota già a distanze superiori a quella di legame.

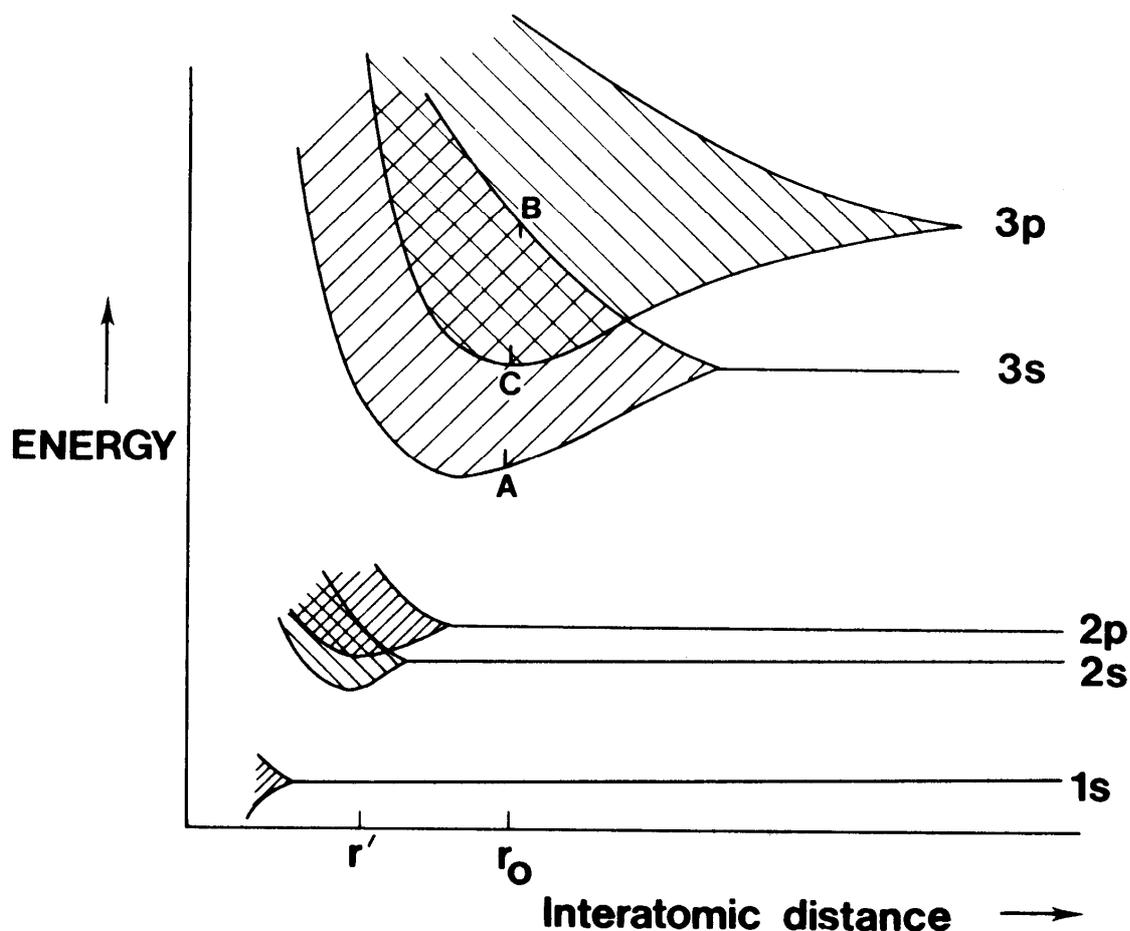


Figura 2. Effetto della distanza interatomica sulla struttura elettronica a bande in sodio metallico

È da osservare che se sono stati combinati  $N$  atomi utilizzando  $N$  stati differenti (uno per atomo), secondo il principio di esclusione, questi possono essere occupati da  $2N$  elettroni. Ad esempio consideriamo il sodio metallico che ha una configurazione  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ : si può considerare facilmente un sistema semplificato di  $N$  atomi di sodio in un reticolo cristallino che ha quindi  $N$  elettroni in una ipotetica banda 3s per cui questi riempiono il numero di livelli pari a  $N/2$ . In realtà come mostrato in Figura 2, i livelli energetici delle bande 3s e 3p si sovrappongono parzialmente per cui gli elettroni di valenza sono distribuiti in ambedue bande 3s e 3p. L'osservazione della linea  $K\beta$  nello spettro di emissione a raggi X del sodio metallico è in accordo con questo modello, ed infatti la banda  $K\beta$  è associata alla transizione  $3p \rightarrow 1s$ .

Similmente si può fare il conteggio per il Vanadio  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$  in cui vengono riempiti solamente  $3N/2$  dei  $5N$  livelli a disposizione nella banda 3d.

Il livello di occupazione della banda a 0 K viene definito il livello di Fermi. È chiaro a questo punto, in base alla struttura delle bande, che ovviamente deriva dalla configurazione atomica, si

possono ottenere diverse strutture di bande, che possono sovrapporre oppure possono essere distinte e pertanto possiamo distinguere i solidi a seconda della struttura delle bande. In particolare per la chimica del solido la parte più rilevante è quella corrispondente agli orbitali molecolari di frontiera (HOMO e LUMO). In particolare le due bande sono chiamate: i) la banda (o parte della banda) piena viene chiamata banda di valenza e concettualmente corrisponde agli orbitali HOMO, ii) la banda immediatamente superiore (o parte superiore della stessa banda), a energia superiore di livello di Fermi, viene chiamata banda di conduzione. La banda di conduzione può essere semplicemente la parte della banda a maggiore energie, parzialmente riempita (cfr. il caso del Na metallico), oppure qualora la banda di valenza risulti completamente piena una banda successiva, creando così un “gap energetico tra la banda di valenza e di conduzione (Figura 3).

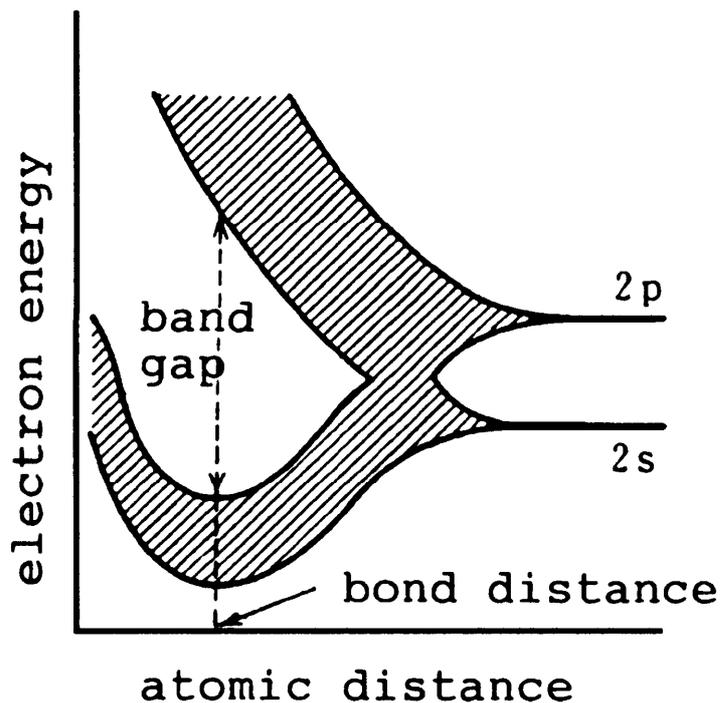
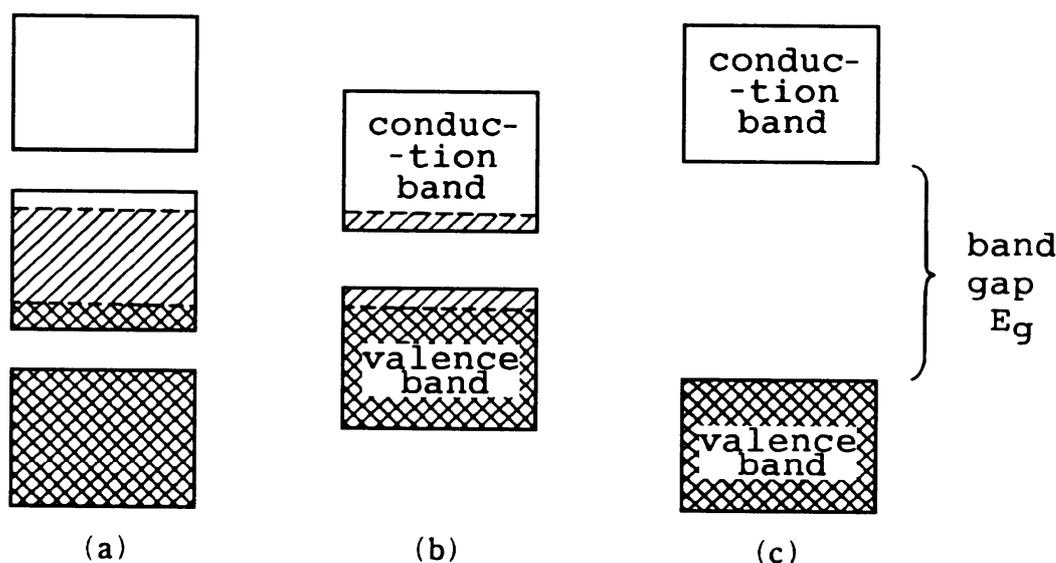


Figura 3. Esempio di struttura a bande in un solido in cui le bande elettroniche non si sovrappongono.



**Figura 4.** Struttura schematizzata della configurazione elettronica a bande in un solido (a) e la differenza della struttura a bande e la occupazione tra solidi conduttori (b) ed isolanti (c).

La separazione energetica tra la banda di valenza e conduzione determina le proprietà elettriche del materiale. Infatti, in assenza del “gap energetico” o per valori di differenza piccoli, la transizione elettronica richiede poca energia, è sufficiente quella termica, per cui gli elettroni possono passare da uno stato di valenza ad uno stato di conduzione, liberando buche di elettroni e quindi permettendo la conduzione. Per solidi ionici il gap energetico è dell’ordine 8-10 eV (es. MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) per cui tali materiali sono isolanti. Cristalli covalenti con un numero di coordinazione 4 (orbitali di tipo sp<sup>3</sup>), hanno tipicamente una gap tra gli orbitali leganti e antileganti al di sotto del valore di 5 eV che è quello più alto (del diamante). La variazione del gap energetico con il numero atomico è riportata in figura e dimostra che il gap diminuisce con l’aumentare del numero atomico. Ciò è facilmente prevedibile in quanto all’aumentare del numero quantico principale, aumenta la dimensione degli atomi e quindi l’interazione tra gli orbitali.

Per sistemi isoelettronici si osserva un trend periodico del tipo:

Ge < GaAs < ZnSe < CuBr. Ciò riflette l’aumento della differenza in elettronegatività e quindi l’aumento della ionicità del legame, fattori che favoriscono l’aumento del gap energetico.

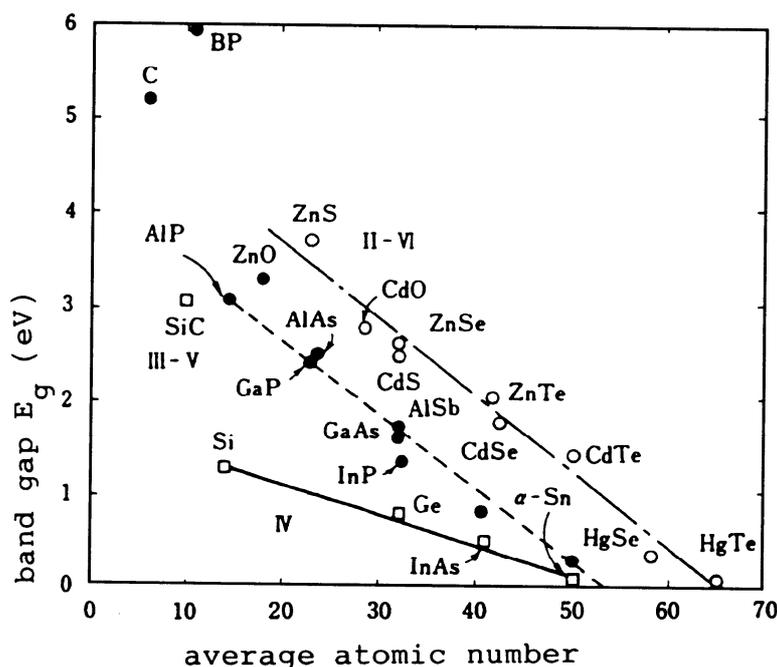


Figura 5. Effetto del numero atomico medio sul gap energetico tra la banda di valenza e la banda di conduzione in alcuni solidi.

Figura 5 riporta l'andamento del gap energetico in funzione del numero atomico "medio" del materiale esaminato. Si osservi la generale diminuzione del valore del gap energetico all'aumentare del numero atomico che può essere relazionata con diversi fattori, tutti intrinsecamente correlati all'aumento della dimensione (numero quantico principale) degli atomi coinvolti. Infatti, in analogia a quanto osservato nel modello degli orbitali molecolari, dove l'aumentare del numero quantico principale comporta un aumento della separazione degli orbitali molecolari tra stati leganti ed antileganti, nel solido si osserva che l'aumento delle dimensioni degli orbitali che interagiscono comporta come conseguenza un allargamento delle bande elettroniche e quindi una diminuzione del gap energetico.

### Teoria dell'elettrone (quasi-)libero

La struttura delle bande elettroniche in un solido può essere descritta considerando anche il sistema dal punto di vista della mobilità degli elettroni in un potenziale generato dal reticolo cristallino. In questo modello quindi consideriamo gli elettroni come entità "libere" in un campo potenziale, il metallo-reticolo cristallino è considerato come una specie di pozzo potenziale in cui l'elettrone è libero di muoversi (Figura 6). I livelli energetici in cui l'elettrone si può muovere sono quantizzati (in analogia al sistema di una particella confinata in un box. Gli elettroni sono confinati su diversi livelli quantizzati, il livello occupato ad energia più elevata a 0 K e il livello di Fermi ( $E_F$ ). Si noti che il potenziale agli estremi è quello dell'ambiente che circonda il nostro metallo, ovvero il vuoto. Si definisce "work function",  $\phi$ , l'energia necessaria per estrarre un elettrone dal livello di Fermi al vuoto. Si noti che questo concetto corrisponde all'energia di ionizzazione di un elettrone dall'atomo singolo.

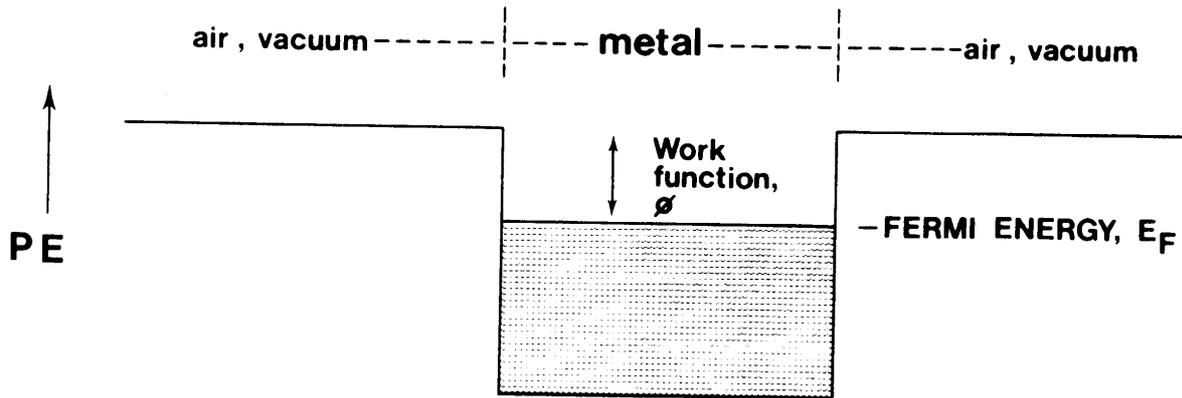


Figura 6. Concetto della teoria dell'elettrone libero in un metallo: l'elettrone viene localizzato in un pozzo potenziale.

Il problema dal punto di vista concettuale può essere affrontato utilizzando il modello di Schrödinger per una particella in un box monodimensionale, ovvero in un cristallo (solido) monodimensionale di lunghezza  $a$ . Per tale sistema l'equazione d'onda associata all'elettrone è:

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

dove  $\hbar$  è la costante di Planck,  $m_e$  la massa dell'elettrone,  $V$  è il potenziale elettrico,  $\psi$  è la funzione d'onda ed  $E$  è l'energia di un elettrone con quella funzione d'onda e  $x$  è l'asse del cristallo. Quando  $V = 0$ , la soluzione dell'equazione è una semplice funzione di seno o coseno come si può verificare dalle seguenti relazioni. Considero la funzione  $\psi = \sin(\sqrt{2m_e E / \hbar^2} \cdot x)$  dove  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  e ne calcolo le

derivate :

$$\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{2m_e E / \hbar^2} \cos(\sqrt{2m_e E / \hbar^2} \cdot x) \text{ e quindi } \frac{d^2\psi}{dx^2} = -2m_e E / \hbar^2 \sin(\sqrt{2m_e E / \hbar^2} \cdot x) \text{ ovvero}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -2m_e E / \hbar^2 \psi \text{ che corrisponde all'equazione di Schrödinger riportata sopra con } V = 0.$$

Si noti che le condizioni di contorno sono quelle che l'elettrone non può esistere al di fuori del box e poiché la funzione non può essere discontinua, ne segue che la funzione ha valore zero agli estremi. Poiché la funzione seno assume il valore nullo per  $x = 0$ , segue che affinché la funzione sia nulla all'altro estremo deve valere la condizione che l'angolo del seno sia pari un multiplo di  $\pi$  radianti per  $x = a$ , che è la dimensione del nostro cristallo. Pertanto deve valere la condizione

$$n\pi = a\sqrt{2m_e E / \hbar^2} . \text{ Di conseguenza l'energia del sistema risulta quantizzata. } E = \frac{n^2 \hbar^2}{8m_e a^2} . \text{ In un}$$

$$\text{ sistema a tre dimensioni la relazione quindi diventa: } E = \frac{\hbar^2 (n_a^2 / a^2 + n_b^2 / b^2 + n_c^2 / c^2)}{8m_e} .$$

Chiaramente ogni set di valori  $n_a, n_b$  e  $n_c$  genera uno stato quantico. Si noti che per il sistema tridimensionale diverse coppie di valori  $(n_a^2 / a^2 + n_b^2 / b^2 + n_c^2 / c^2)$  possono dare la stessa somma e quindi lo stesso livello energetico. Si tratta chiaramente di livelli degeneri. Ovviamente se trattiamo con un cristallo composto da un elevato numero di atomi, diventa difficile, se non impossibile calcolare il numero degli stati degeneri. Pertanto si introduce una nuova quantità chiamata "wave vector",  $k$ , che rappresenta il momento quantizzato dell'elettrone, dove ciascuna componente lungo gli assi viene definita come  $k_x = n_a \pi / a$ ,  $k_y = n_b \pi / b$ ,  $k_z = n_c \pi / c$ . Si noti che la direzione del

vettore  $k_a$  è parallela ad  $a$  (ovvero  $x$ ). Di conseguenza vale:

$$k^2 = (n_a^2 \pi^2 / a^2 + n_b^2 \pi^2 / b^2 + n_c^2 \pi^2 / c^2) = k_a^2 + k_b^2 + k_c^2 \text{ e quindi :}$$

$$E = \frac{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \hbar^2}{2m_e} = \frac{k^2 \hbar^2}{2m_e} \text{ dove } \hbar = h / 2\pi . \text{ Se si confronta questa relazione con la classica}$$

espressione :  $E = \frac{p^2}{2m}$  dove  $p$  è il momento, si nota che il momento dell'elettrone è dato dal

prodotto :  $\pm k\hbar$  .

È chiaro quindi che tutte le combinazioni di numeri quantici che danno origine ad una determinata energia corrispondono ad un vettore d'onda della stessa lunghezza  $|k|$ . Pertanto tutte le

combinazioni che hanno una certa energia giacciono sulla superficie di una sfera di raggio  $|k|$ . Il numero totale dei vettori d'onda con l'energia fino ad un determinato valore ed includendo lo stesso è data dal volume della sfera definita dal vettore  $k$ , ovvero dall'espressione  $4k^3 \pi/3$  dove  $k=|k|$ . In

genere non si valuta il numero totale di stati fino ad una data energia, quanto, piuttosto, il numero di stati, ovvero la densità degli stati elettronici in un intervallo definito. Inoltre, se vogliamo considerare il numero degli stati nello spazio reale, che dipende da  $n_a$ ,  $n_b$  e  $n_c$ , è necessario moltiplicare il nostro "volume" per  $abc/\pi^3 = V/\pi^3$ . A questo punto, se consideriamo un intervallo  $dk$

di valori di  $k$ , si ottiene che il numero degli stati fino al valore (incluso)  $k + dk$  è di  $\frac{4}{3\pi^2} V(k + dk)^3$

dove appunto  $V = abc$  è il volume del cristallo. Pertanto gli stati compresi tra  $k + dk$  sono dati da :

$$\frac{4}{3\pi^2} V((k + dk)^3 - k^3) . \text{ Espandendo il termine } ((k + dk)^3 - k^3) \text{ si ottiene che il termine di}$$

maggior peso dell'espressione è dato dal prodotto  $3k^2 dk$  è pertanto sostituendo nella relazione precedente si ottiene il prodotto risultante:

$$\frac{4}{\pi^2} V k^2 dk . \text{ Questa quantità è la densità dei stati (density of states = DOS), } N(k)dk . \text{ In genere si}$$

riporta il grafico di densità degli stati energetici  $N(E)dE$  in funzione dell'energia dello stato.

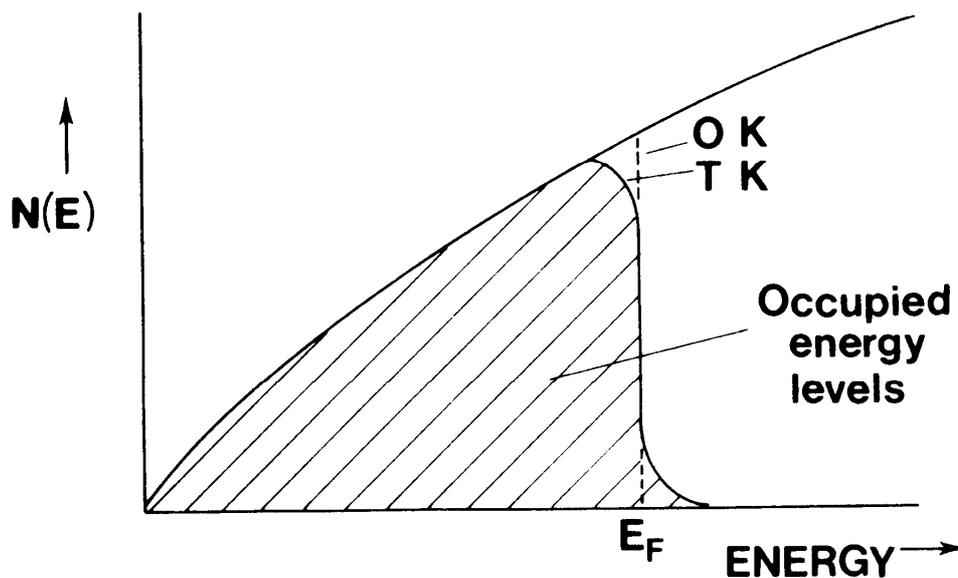
Pertanto esprimendo  $k$  in funzione dell'energia, utilizzando la relazione  $k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}}$  e ricordando

che  $d(\frac{2m_e E}{\hbar^2})^{1/2} = \frac{1}{2} (\frac{2m_e}{\hbar^2})^{1/2} E^{-1/2} dE$  si ottiene, dopo la opportuna sostituzione, che la densità

degli stati è data dall'espressione:

$$N(E)dE = \frac{2(2m_e)^{3/2} V}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE$$

L'esempio della densità dei stati in funzione dell'energia è riportato in Figura 7.



**Figura 7. Densità degli stati elettronici vs. energia degli elettronici basata sulla teoria dell'elettrone libero. La parte tratteggiata indica gli stati occupati a 0 K. Si noti che a temperature superiori a 0 K, una piccola parte degli elettroni occupa stati liberi a energia superiore, lasciando degli stati al di sotto del livello di Fermi liberi.**

Si noti il buon accordo tra i dati ottenuti dal modello e gli spettri di emissione a raggi X misurati per sodio e alluminio metallici quando gli elettroni eccitati ricadono nei livelli 2p. Sperimentalmente la misura consiste in eccitare/rimuovere gli elettroni di tipo 2s o 2p utilizzando una radiazione di opportuna lunghezza d'onda. Si noti che come discusso, gli elettroni di core hanno essenzialmente una natura atomica e pertanto gli elettroni vengono rimossi da un livello ben definito (Figura 2). A questo punto gli elettroni della banda di valenza possono decadere nel livello di core vuoto e la radiazione emessa viene misurata. L'intensità della radiazione in funzione della energia descrive la probabilità di decadere dell'elettrone con quella particolare energia e quindi la densità degli stati della banda di conduzione. Si noti tuttavia che le bande in questo caso (sodio metallico) sono solo parzialmente riempite (meno della metà) per cui il loro comportamento si avvicina a quello descritto dalla teoria dell'elettrone libero.

Se consideriamo invece metalli che hanno la banda riempita oltre la metà, si trova una situazione diversa in cui invece di crescere costantemente la densità degli stati si osserva una diminuzione degli stati per arrivare fino a zero quando la banda è totalmente occupata. La ragione di ciò si comprende immediatamente considerando il modello della sovrapposizione degli orbitali atomici: le combinazioni sono tante quanti sono gli orbitali che combiniamo. Ciò è illustrato per il caso di nichel.

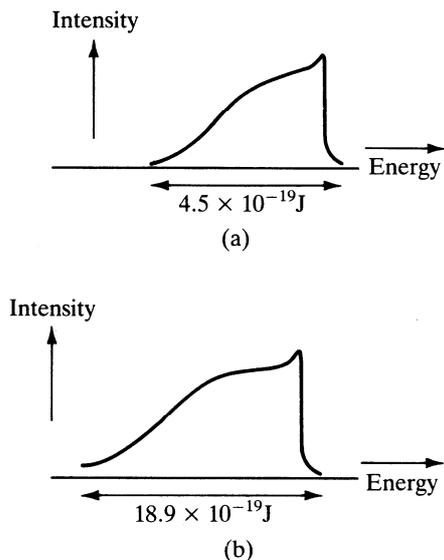


Figura 8. Spettri di emissione a raggi X ottenuti da (a) sodio metallico e (b) alluminio metallico.

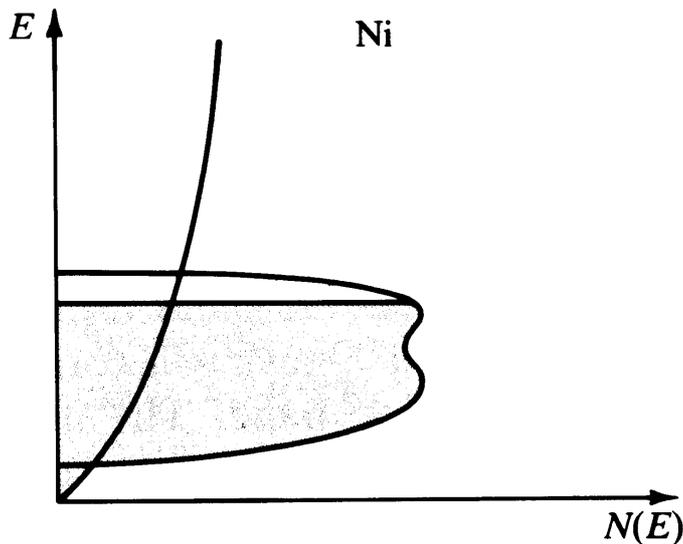


Figura 9. La struttura a bande (DOS = density of states) calcolata per il nichel. Si noti che gli assi sono invertiti in questa rappresentazione che è la più comune.

E' necessario, tuttavia, tenere presente che il potenziale utilizzato nel succitato caso ideale ovviamente non rappresenta una situazione reale in quanto nel cristallo vi sono le differenti posizioni reticolari occupate dagli atomi che influiscono localmente sul potenziale elettrostatico. Un modello più realistico del potenziale trattato in letteratura è illustrato in Figura 10.

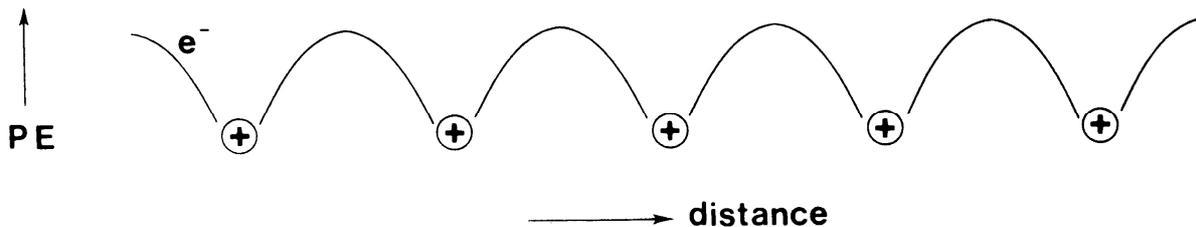


Figura 10. Modello di potenziale elettrostatico in funzione della distanza nel solido

Quale è l'effetto sul modello utilizzando un potenziale più realistico? Ritorniamo alla nostra espressione dell'energia

$$E = \frac{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\hbar^2}{2m_e} = \frac{k^2\hbar^2}{2m_e} = \frac{h^2k^2}{8\pi^2m_e}$$

Si noti che la relazione tra  $E$  e  $k$  (vettore d'onda dell'elettrone libero) è di tipo parabolico (Figura 11), mentre la presenza di buche di potenziale generate dai nuclei positivi (Figura 10) degli atomi nei siti reticolari, modifica questa relazione introducendo delle discontinuità nel sistema. Di fatto per i vari valori di  $k = 1, 2, 3$ , ecc., vi sono presenti delle discontinuità nella relazione tra energia e  $k$  a cui corrispondono zone di energia proibite. Le zone permesse definite dal vettore  $k$  vengono chiamate le zone di Brillouin. Si noti che le discontinuità - le energie proibite - corrispondono alle lunghezze d'onda dell'elettrone che soddisfano la condizione di diffrazione della legge di Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) per una particolare direzione - set di piani - nel cristallo: es.  $k = 1$  per i piani (100) nella cubica primitiva.

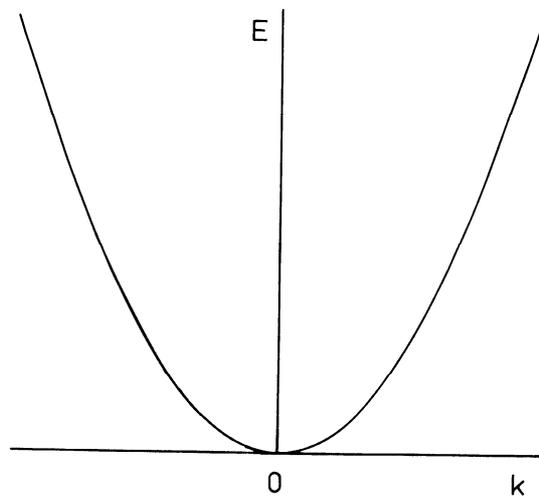


Figura 11. la relazione tra l'energia ed il vettore d'onda dell'elettrone libero utilizzando il potenziale ideale (a scatola).

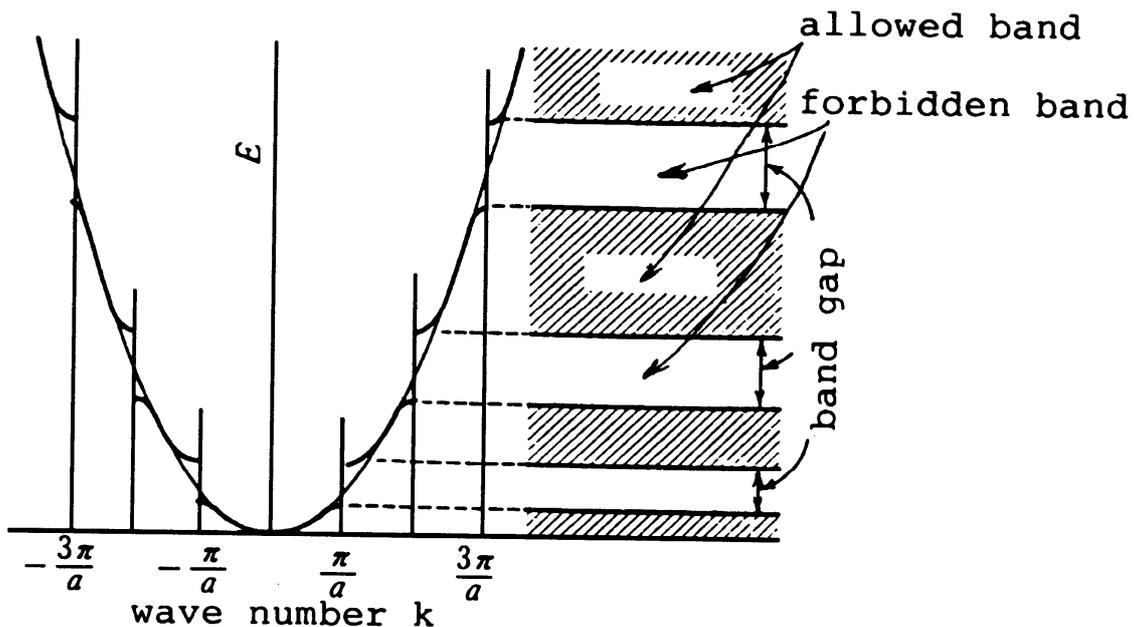


Figura 12. Effetto della diffrazione degli elettroni dovute alla presenza del reticolo cristallino, generando zone di energie proibite. 1° zona di Brillouin è compresa tra  $-k$  e  $+k$ .

La conseguenza diretta di quanto osservato in Figura 12 è che la struttura elettronica del cristallo diventa di tipo a bande, analogamente a quanto discusso nel modello derivato per combinazione lineare di orbitali atomici.

## Conduttori

Solidi metallici si comportano tipicamente da conduttori di corrente. Ciò è facilmente interpretabile nell'ambito del modello di struttura elettronica del solido a bande, in quanto in un metallo tipicamente ci ritroviamo in un sistema in cui la banda proibita tra la banda di valenza e quella di conduzione è nulla (Figura 13). Tali casi si presentano tipicamente quando i) il solido-metallo presenta orbitali di partenza utilizzati per la combinazione lineare semipieni (es. Li, Na); ii) utilizzando un numero elevato di orbitali interagenti (es. s, p e d) con simmetria opportuna per cui si ha la sovrapposizione di una banda piena con quella successiva vuota. Questo è il caso dell'atomo di Be, dove si ha la sovrapposizione tra la banda 2s e 2p per cui pur essendo la banda 2s piena, il Be solido ha il carattere metallico in quanto, a causa della sovrapposizione delle bande, parte degli elettroni di tipo 2s fluisce negli stati di tipo 2p. In tal modo si crea una situazione di contiguità di stati elettronici (2s e 2p) pieni e vuoti generando un sistema privo di gap energetici a livello di Fermi.

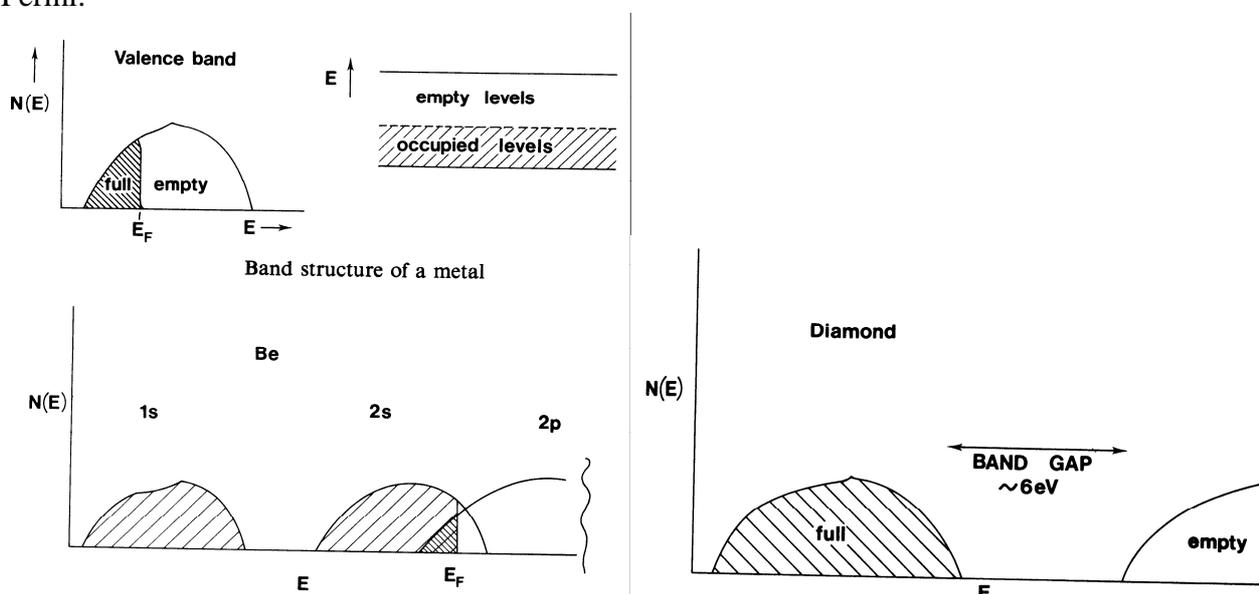


Figura 13. Densità degli stati elettronici per un generico metallo, per il berillio e per il diamante.

## Semiconduttori e isolanti

### Semiconduttori intrinseci

A differenza dei solidi metallici, elementi come il carbone (in forma di diamante) silicio e germanio presentano una situazione in cui la banda di valenza è totalmente occupata. Di conseguenza, vi è una banda di energia proibita tra la banda di valenza e quella di conduzione. A seconda della estensione di tale banda proibita, parliamo di semiconduttori oppure isolanti. Semiconduttori tipicamente presentano un gap energetico di 0.5-3.0 eV, mentre per valori più elevati parliamo di isolanti. In questo ultimo caso il gap energetico è sufficientemente elevato che solamente una parte minima di elettroni ha un'energia termica sufficiente da poter essere promossi nella banda di conduzione.

Consideriamo il caso del Si. Abbiamo osservato che nel sodio e berillio le bande di tipo s e p si sovrappongono per cui essendo la risultante banda sp semipiena, gli elementi hanno un carattere metallico. Per quale ragione allora il Si o il C, pur avendo il guscio di valenza semipiena (configurazione  $ns^2 np^2$ ), non hanno carattere metallico? La spiegazione si può dare utilizzando

calcoli quanto meccanici, tuttavia, si può dare anche una spiegazione di tipo qualitativa. Consideriamo il caso del diamante: è noto che la struttura del diamante presenta gli atomi legati utilizzando una ibridizzazione di tipo  $sp^3$ , mentre i metalli tipicamente presentano strutture di tipo compatto. Quale è la conseguenza di tale fatto? Consideriamo che tutti gli atomi siano ibridizzati tipo  $sp^3$ . È chiaro che ciascuno atomo, che si lega con il suo vicino presenta una situazione di simmetria in cui i due orbitali di tipo  $sp^3$  si possono combinare formando due orbitali “molecolari” di tipo  $\sigma$  legante e  $\sigma^*$  antilegante. Ciascun orbitale che si combina contiene un  $e^-$  che occuperà lo stato  $\sigma$ , lasciando l’orbitale  $\sigma^*$  non occupato. Estendendo la combinazione lungo tutto il cristallo otteniamo una situazione in cui lo stato/la banda  $\sigma$  diventa piena, ovvero la banda di valenza, mentre lo stato derivante dalla combinazione  $\sigma^*$  rimane vuoto (banda di valenza), ed è separato da un gap energetico, conferendo al materiale caratteristiche di isolante (diamante) o semiconduttore (Si, Ge). Si noti che la banda generata è una banda di tipo  $n\ sp$ . Se scendiamo nel gruppo 14 osserviamo che Sn e Pb pur essendo dello stesso gruppo sono metallici. A causa dell’aumento del numero quantico principale, la separazione di livelli  $s-p$  è maggiore dovuta alla capacità di elettroni di tipo  $ns$  di penetrare in prossimità del nucleo (a carica maggiore). Ne consegue che la sovrapposizione tra le bande  $s$  e  $p$  è inferiore rispetto a Si e Ge, ovvero essendo le bande meno sovrapposte il gap di energia proibita diminuisce tanto da essere vicino a zero per Sn. Il vantaggio di avere nessun livello non-legante (rispetto alle situazioni con solo orbitali leganti) della configurazione di tipo diamante è modesto in questo elemento a causa del piccolo gap energetico. Pertanto, lo stagno è stabile nella struttura del diamante al di sotto di 291 K (stagno grigio), mentre a temperature maggiore subisce una transizione (stagno bianco-grigio) assumendo una coordinazione maggiore, ed un carattere metallico. Similmente, nel Pb una coordinazione tetraedrica porterebbe piuttosto ad una situazione di due bande separate  $ns$  e  $np$  in quanto la sovrapposizione di orbitali  $s$  e  $p$  è addirittura inferiore. Ne consegue che il Pb assume una struttura cubica a facce centrate. In questo caso, tutti i sei orbitali  $s$  e  $p$  possono partecipare al legame generando una struttura a bande più larghe che si sovrappongono, dando al Pb un carattere metallico.

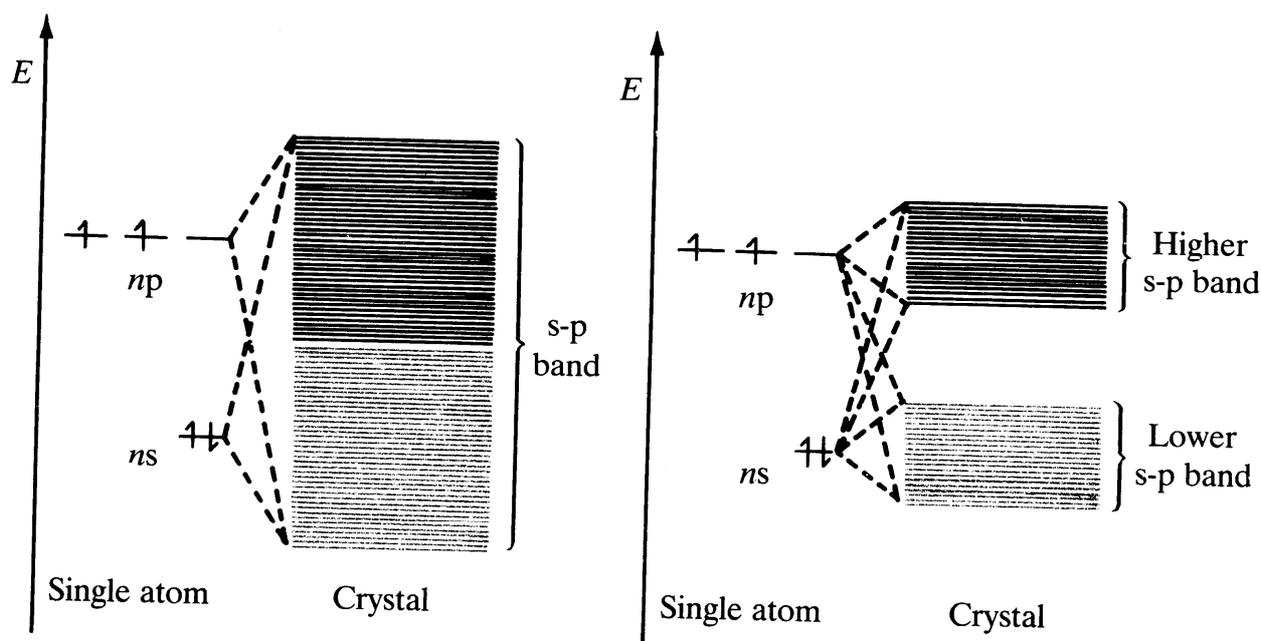


Figura 14. Bande energetiche generate da orbitali atomici  $ns$  e  $np$  per un solido con la struttura : (a) cubico a corpo centrato e (b) struttura tipo diamante. Sono indicati i livelli occupati.

L’effetto dell’aumento del numero quantico principale è tale per cui si osserva che  $E_g$  di Ge è circa 10 volte inferiore a quella di C (diamante). Poiché la promozione di elettroni nella banda di

conduzione segue una legge esponenziale, ne segue che aumentando la temperatura la quantità di  $e^-$  promossi nella banda di conduzione di Ge è circa  $10^{91}$  volte superiore rispetto al diamante. Ge ha una resistività a temperatura ambiente di  $0.46 \Omega m$  rispetto a  $10^{12} \Omega m$  tipiche di isolanti.

## Semiconduttori estrinseci

### Semi conduttori di tipo p (positivi)

Drogando un cristallo di silicio con gallio, si osserva che ad uno dei legami formati nel solido manca un  $e^-$  n quanto il gallio è trivalente a differenza del silicio. Utilizzando la teoria delle bande si trova una situazione elettronica come quella descritta dove i livelli vuoti dovuti al drogaggio con Ga si trovano a 0.1 eV al di sopra della banda di valenza piena. Pertanto vengono generati dei livelli che permettono conducibilità quando il sistema viene attivato, ad esempio per effetto termico.

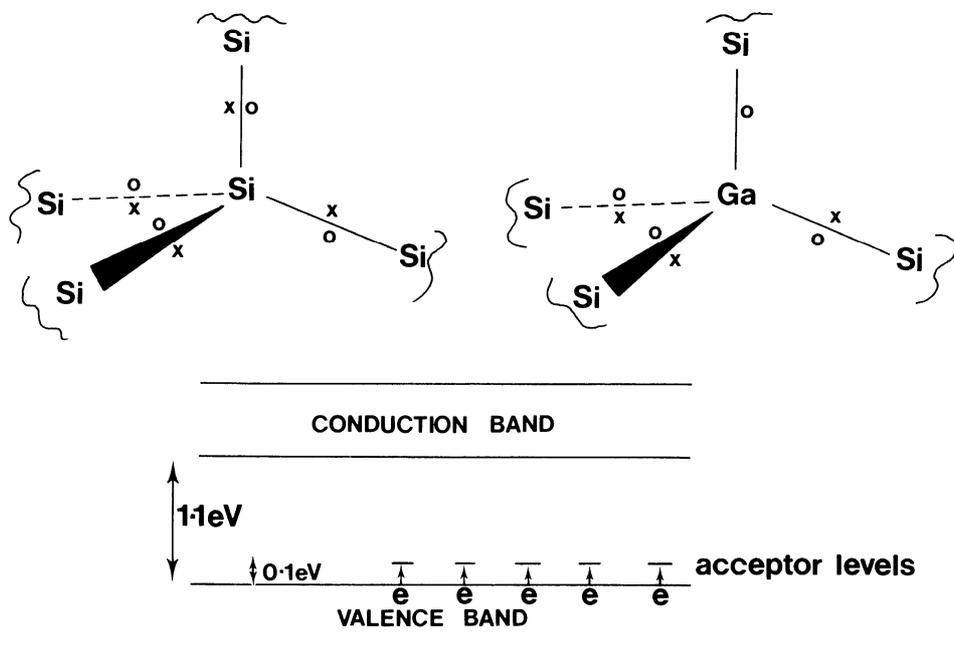


Figura 15. semiconduttore di tipo p – silicio drogato con gallio

Si noti che il drogaggio genera dei livelli energetici di tipo accettore (positivi rispetto a Si) a causa della valenza inferiore del Ga rispetto al Si. Da qui la definizione del semiconduttore di tipo p.

### Semi conduttori di tipo n (negativi)

Un meccanismo alternativo per creare dei livelli addizionali che generano un semiconduttore è quella di drogare con elementi a valenza superiore rispetto a quello del reticolo di partenza. Esempio è quello di silicio drogato con arsenico. In questo caso, si trova che i livelli dovuti al drogaggio con As si trovano a circa 0.1 eV al di sotto del livello della banda di conduzione e sono pieni di elettroni, essendo As a valenza 5. Ovviamente essendo i livelli dovuti a As discreti, non possono contribuire direttamente alla corrente nel senso che non si muovono direttamente essendovi solo un numero finito di livelli, tuttavia essi agiscono da livelli donatori di  $e^-$  che vengono promossi nella banda di conduzione, rendendo il sistema conduttore.

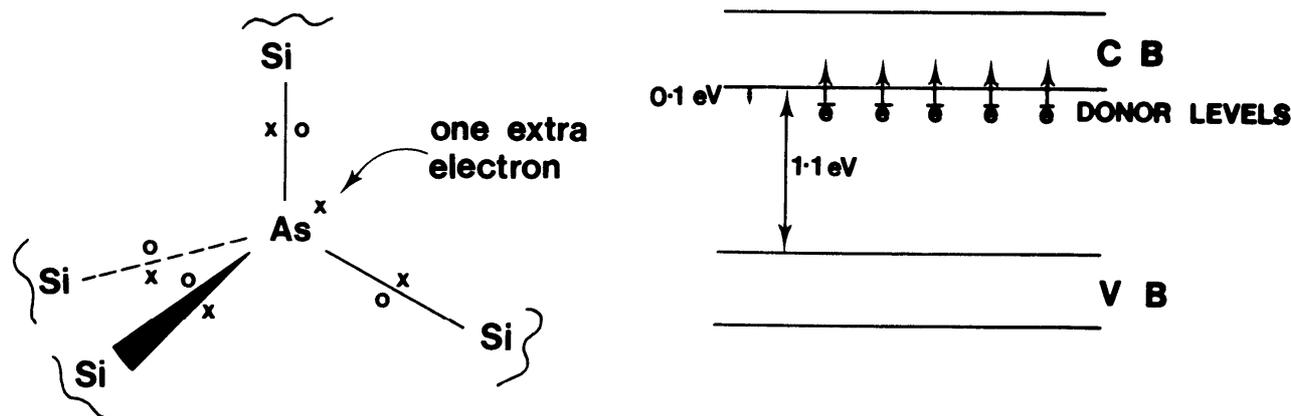


Figura 16. semiconduttore di tipo n – silicio drogato con arsenico

Riassumiamo quindi le differenze tra semiconduttori intrinseci ed estrinseci:

- a) a temperatura ordinaria, la conducibilità dei semiconduttori estrinseci è di gran lunga superiore a quelli dei conduttori intrinseci dovuta alla maggiore concentrazione degli stati elettronici che possono agire da accettori o donatori di elettroni.
- b) La conducibilità dei semiconduttori estrinseci può essere modificata e controllata controllando opportunamente la natura e la quantità del drogante
- c) Nei conduttori intrinseci la conducibilità è funzione della temperatura e delle eventuali impurezze del materiale.

### **La conducibilità elettronica e il livello di Fermi:**

Il livello di Fermi è stato definito come il livello di riempimento di orbitali alla temperatura di 0 K. **Tale definizione è valida per il metallo – ovvero per il sistema descritto dalla teoria dell'elettrone libero.** Ovviamente a temperature superiori allo zero assoluto, una parte degli elettroni si trovano negli stati eccitati con un'energia  $E > E_F$ . Nel nostro gas di elettroni, la probabilità  $f(E)$  di trovare elettroni con un'energia  $E$  alla temperatura  $T$  è data dalla distribuzione di Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F) / kT]}$$

**In base a questa distribuzione il livello di Fermi può essere definito come il livello di energia con la probabilità pari a  $1/2$ .** Quale è il livello di Fermi nel semiconduttore? Definire il livello di Fermi può essere discutibile nel caso del semiconduttore dovuto al fatto che in questo caso non c'è una continuità di stati come nel caso del modello a elettrone libero, bensì vi sono delle discontinuità. A temperature diverse da 0 K, vi è una piccola parte degli elettroni nella banda di conduzione, dovuta alla eccitazione termica.

Per calcolare il livello di Fermi, si considera il potenziale del semiconduttore a cui si applica la distribuzione di Fermi-Dirac. Poiché nella banda di valenza la probabilità di trovare gli elettroni è prossima a uno mentre in quella di conduzione tende a zero la distribuzione delle probabilità di trovare un elettrone è relazionata all'energia della banda di valenza ( $E_v$  il valore più alto di energia nella banda di valenza – HOMO) e quella di conduzione ( $E_c$  il valore più basso dell'energia nella banda di conduzione) come illustrato in Figura 17. Si può dimostrare considerando la distribuzione di Fermi relativo al potenziale chimico del nostro sistema (con  $E_g = E_c - E_v$ ) che il livello di Fermi è dato dall'espressione:

$$E_F = (E_c + E_v) / 2 + (kT / 2) \ln(N_v / N_c)$$

dove  $N_c$  e  $N_v$  rappresentano rispettivamente la densità effettiva degli stati nella banda di conduzione e di valenza. Il punto importante derivante da questa osservazione è che il livello di Fermi (inteso come probabilità = 1/2) cade tra la banda valenza e quella di conduzione. È chiaro che il livello di Fermi nel semiconduttore rappresenta il potenziale chimico dell'elettrone e a 0 K si trova a metà tra la  $E_c$  e  $E_v$ .

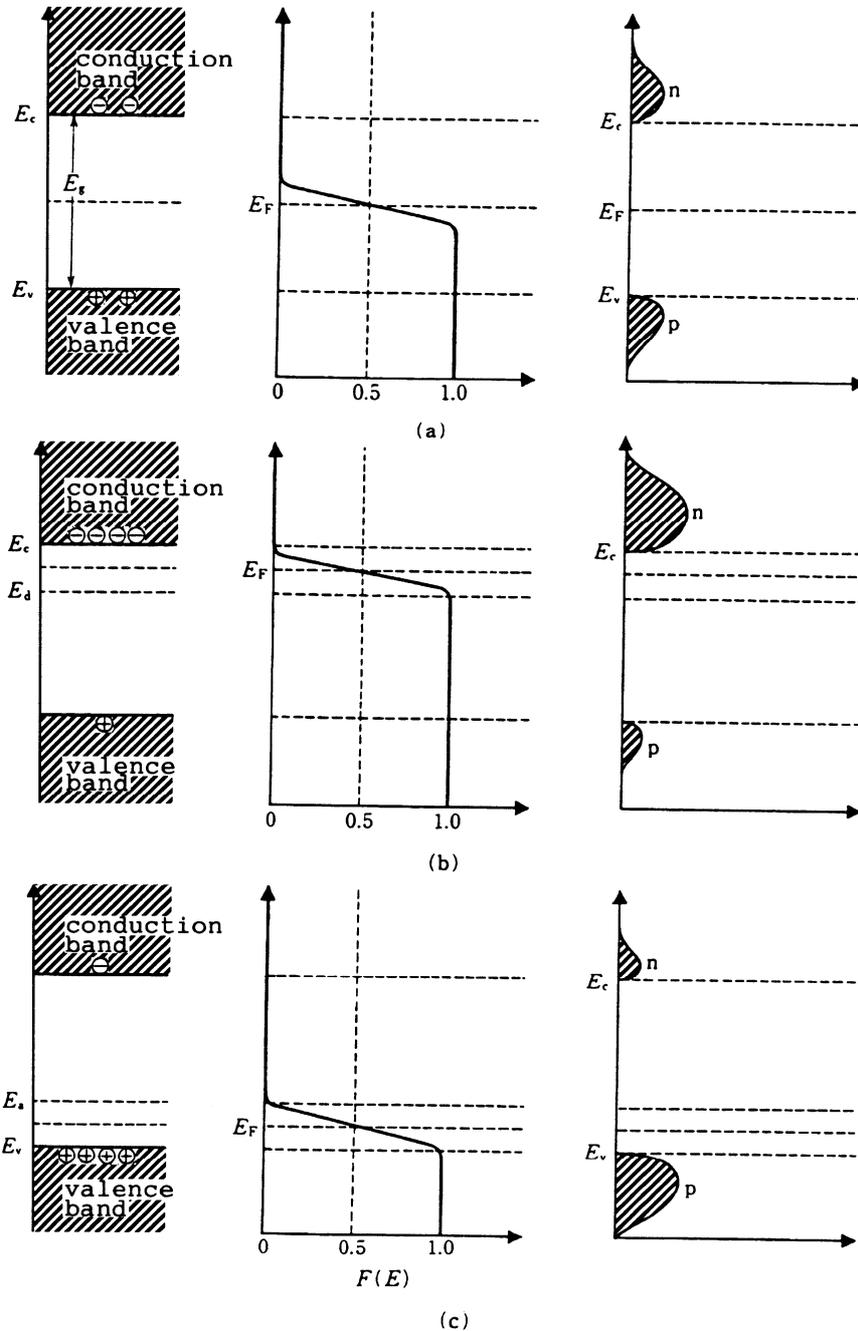


Figura 17. la struttura a bande, il livello di Fermi e la concentrazione di elettroni e di buche nei vari semiconduttori : (a) intrinseco ; (b) tipo n; (c) tipo p.

A questo punto consideriamo la conducibilità elettrica di un semiconduttore,  $\sigma$ : essa è funzione del numeri di elettroni e di buche di elettroni (positive electron hole) rispettivamente nelle bande di

conducibilità e di valenza. Pertanto la conducibilità è data dalla relazione che è la somma dei diversi contributi:

$$\sigma = en_e\mu_e + en_h\mu_h$$

dove  $n_e$ ,  $n_h$ ,  $\mu_e$ ,  $\mu_h$  e  $e$  sono rispettivamente il numero di elettroni, numero di buche, le mobilità degli elettroni e delle buche e la carica dell'elettrone. In semiconduttori intrinseci vale la relazione  $n_e = n_h$ . In semiconduttori di tipo p vale  $n_e \ll n_h$ , mentre in quelli di tipo n vale  $n_e \gg n_h$ .

È chiaro da quanto riportato in Figura 17 che la conducibilità è legata al gap energetico tra la banda di valenza e quella di conduzione, oltre al fatto che la conducibilità è legata alla temperatura. Si può dimostrare che la relazione è di tipo esponenziale :

$\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_c - E_v)/2kT]$  dove  $\sigma_0$  è una costante che dipende dalla massa degli elettroni e buche nel sistema. Si osserva che diagrammando il logaritmo della conducibilità in funzione di  $1/T$  si può determinare il gap energetico che è dato da :  $E_g = E_c - E_v$ .

In semiconduttori di tipo p vale  $n_e \ll n_h$ . Come abbiamo osservato, il livello accettare è rappresentato dal valore  $E_a$  in Figura 17 è conseguentemente sia l'energia di Fermi che la conducibilità viene modificata in quanto  $E_a$  diventa il livello non occupato a energia più bassa.

L'espressione della conducibilità diventa quindi :  $\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_a - E_v)/2kT]$

Analogamente accade per il semiconduttore di tipo n dove il livello che dona elettroni è quello del drogante per cui vale :  $\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_c - E_d)/2kT]$

### Applicazioni di semiconduttori: giunzioni p-n

Che cosa succede se mettiamo a contatto due semiconduttori p e n generando una giunzione di tipo p-n. Inizialmente i due semiconduttori hanno una situazione con livelli di Fermi diseguali. Il concetto di livello di Fermi è analogo a quello del potenziale elettrochimico. Pertanto gli elettroni incominciano a fluire dal livello più alto (tipo n) a quello più basso (tipo p) riempiendolo ad arrivare all'equilibrio in cui il livello di Fermi è costante in tutto il sistema. Ovviamente per ragioni di elettroneutralità le buche parallelamente migrano nella direzione opposta, come illustrato in Figura 18. Si noti che quando il sistema raggiunge l'equilibrio, la situazione degli stati di valenza e di conduzione è modificata come illustrata in Figura 19.

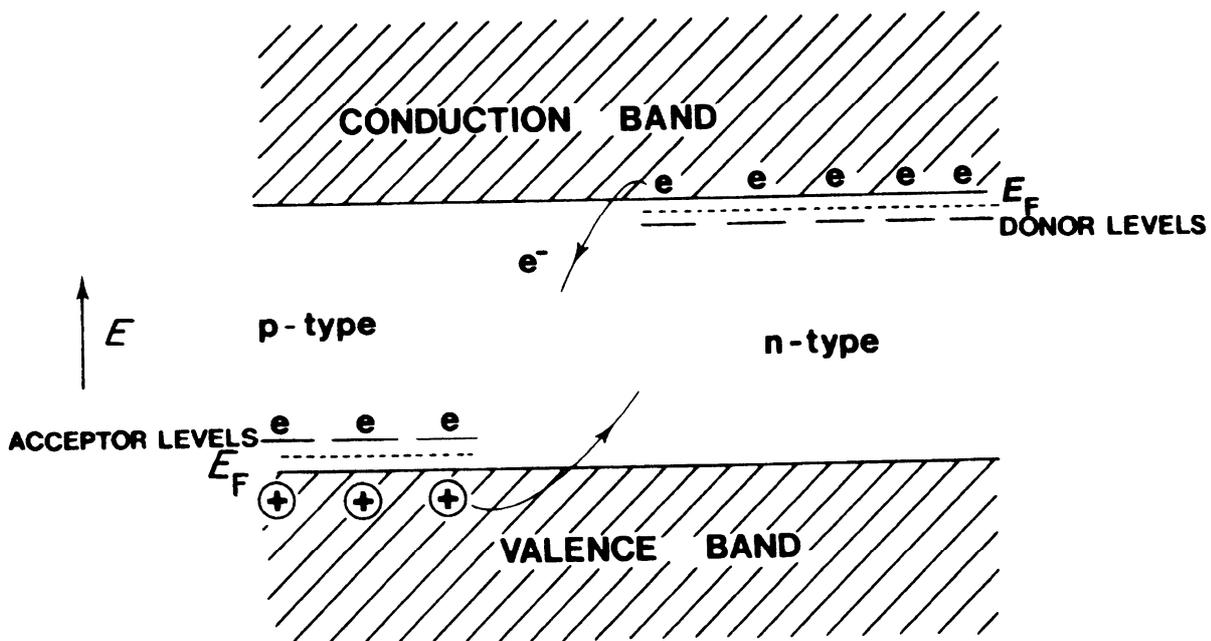


Figura 18. Schema del flusso in una giunzione p-n.

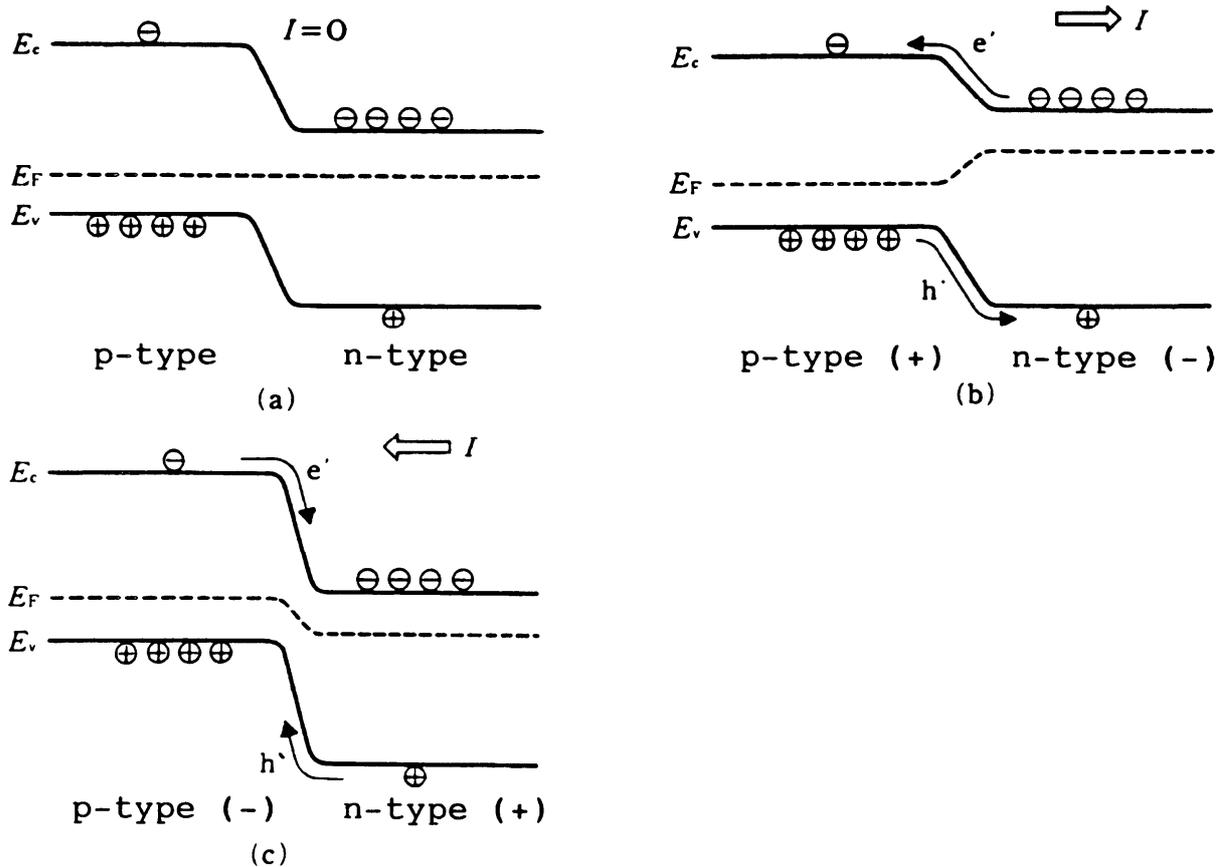


Figura 19. La struttura delle bande in una giunzione p-n: (a) all'equilibrio; (b) sotto azione del campo elettrico "diretto" e (c) "inverso".

Immaginiamo a questo punto di applicare un potenziale elettrostatico orientato in modo da polarizzare la giunzione n come polo negativo e la giunzione p polo positivo: applicare il polo positivo alla parte p significa abbassarne il livello di Fermi rispetto alla giunzione n. Ne consegue che gli elettroni riprendono a migrare dalla giunzione n alla p (e le buche nella direzione opposta) con una corrente che è funzione della differenza di potenziale applicata. Se invece invertiamo il campo elettrico, usando un voltaggio relativamente basso, ci troviamo in una situazione in cui la corrente non può fluire con continuità in direzione opposta in quanto gli elettroni non possono sormontare la barriera potenziale presente per il flusso in direzione da p a n. Vi sono infatti pochissimi  $e^-$  nella giunzione p e pochissime buche ( $h$ ) nella giunzione n, non permettendo flusso della corrente. Di conseguenza la giunzione p-n può essere utilizzata come raddrizzatore di corrente. Che cosa succede se illuminiamo la giunzione con la luce solare che abbia una energia sufficiente per promuovere un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione? Gli elettroni vengono eccitati nella banda di conduzione e tendono a migrare nella zona di conduzione a bassa energia (tipo n), in questo la buca creata per promozione dell'elettrone rimane separata nello spazio per cui l'elettrone non può semplicemente emettere la luce assorbita a ricadere nella banda di valenza. L'elettrone è invece libero di migrare attraverso la giunzione n verso un circuito esterno generando una corrente che può essere sfruttata. Su questo principio si basano le celle fotovoltaiche che funzionano come batterie solari. Il problema sostanziale di questi sistemi è la bassa efficienza di conversione della luce oltre ai costi elevati.