



Figura 2.1 Illustrazione schematica di un quantum well

La differenza di livello delle bande di conduzione e delle bande di valenza rappresentano barriere di potenziale rispettivamente per gli elettroni e per le lacune, una struttura simile ad una buca di potenziale. Il semiconduttore con il gap minore rappresenta il fondo della buca quantistica mentre il materiale con il gap maggiore costituisce la barriera di potenziale.

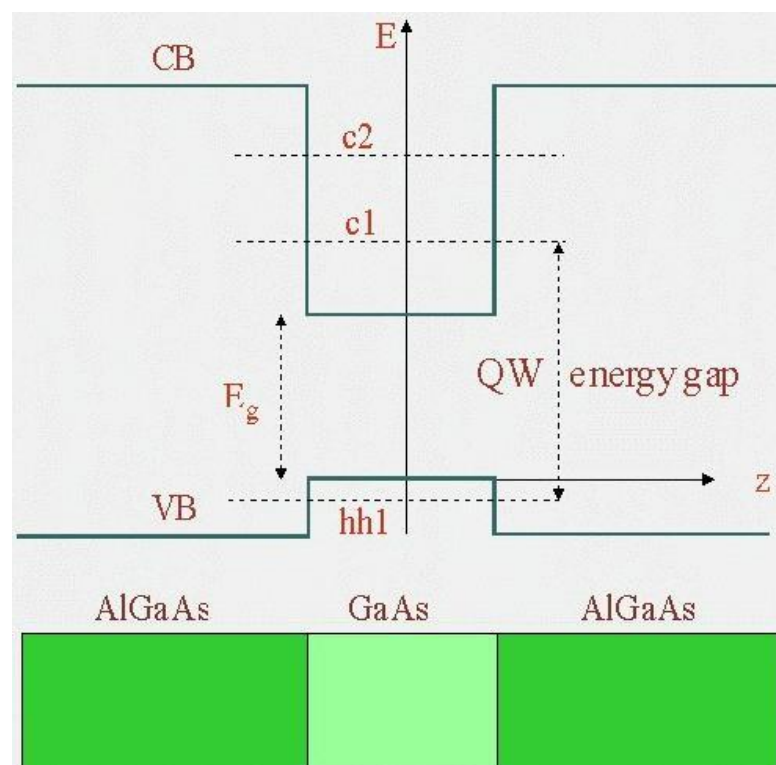


Figura 2.2 Illustrazione schematica del potenziale a gradini unidimensionale, per elettroni e buche, che si produce nella direzione di crescita \hat{z}

Se lo spessore della buca è sufficientemente sottile, cioè confrontabile con la lunghezza d'onda di De Broglie, associata ai portatori di carica, si ha l'effetto del

confinamento quantistico in una direzione, con conseguente discretizzazione dei livelli energetici.

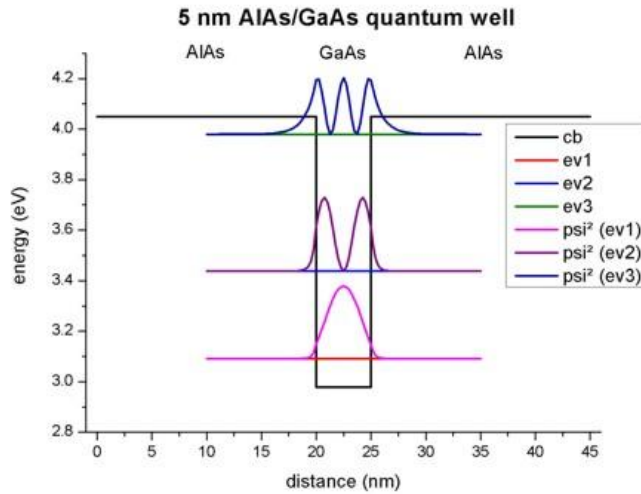


Figura 2.3 Illustrazione schematica della banda di conduzione di un pozzo quantico

Questo effetto, osservato per la prima volta da Dingle, è stato citato come una delle più evidenti manifestazioni della meccanica quantistica.

Il confinamento può essere esteso anche a 2 o 3 dimensioni spaziali.

Il confinamento dei portatori di carica in due direzioni genera strutture 1D denominate *fili quantici*, mentre le strutture 0D sono *punti quantici* chiamati anche *nanocristalli* o *scatole quantiche* [5].

2.3 Confinamento Quantistico

Illustriamo brevemente il principio fisico del confinamento quantistico. A tale scopo consideriamo il caso semplice che descrive la quantizzazione dei livelli di energia di una particella all'interno di una buca di potenziale infinita unidimensionale.

$$V(z) = \begin{cases} +\infty & \text{per } z \leq 0 \text{ e } z \geq l \\ 0 & \text{per } |z| < l \end{cases} \quad (2.1)$$

$V(z)$ rappresenta l'energia potenziale del sistema in funzione della coordinata spaziale, z .

2.5.1 Densità di stati elettronici in un sistema 3D

Si consideri un cristallo tridimensionale che misuri $L_x \times L_y \times L_z$ con condizioni di periodicità che permettono i vettori d'onda:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x} ; \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y} ; \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L_z}$$

con $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$

$$\begin{aligned} d^3k &= \frac{(2\pi)^3}{V} \cdot d^3n = \frac{(2\pi)^3}{V} dN \\ dN &= 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k \end{aligned} \quad (2.30)$$

Il fattore 2 tiene conto della degenerazione di spin, ogni stato elettronico può essere occupato da due elettroni uno a spin, **up**, e uno a spin, **down**.

Esprimendo d^3k in coordinate sferiche

$$d^3k = 4 \pi k^2 dk$$

la (2.30) diventa :

$$dN = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} 4 \pi k^2 dk \quad (2.31)$$

moltiplichiamo ambo i membri della (2.31) per dE

$$dN = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} 4 \pi k^2 \frac{dk}{dE} \cdot dE \quad (2.32)$$

essendo

$$\frac{dk}{dE} = \left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1} = \left(\frac{d\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)}{dk}\right)^{-1} = \left(\frac{\hbar^2 k}{m}\right)^{-1} = \frac{m}{\hbar^2 k} \quad (2.33)$$

Sostituiamo la (2.33) nella (2.32)

$$dN = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} 4 \pi k^2 \frac{m}{\hbar^2 k} \cdot dE = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4 \pi \frac{km}{\hbar^2} \cdot dE \quad (2.34)$$

Essendo

$$\sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^3 \cdot \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \sqrt{\frac{(2m)^2}{\hbar^4} \cdot k^2} = \frac{2mk}{\hbar^2}$$

La (2.34) diventa :

$$\frac{dN}{dE} = \frac{V \cdot 4 \pi}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad (2.35)$$

La densità di stati elettronici in 3D è data da quest'espressione:

$$\rho^{3D}(E) = \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad (2.36)$$

2.5.2 Densità di stati elettronici in un sistema 2D

In un sistema bidimensionale le condizioni di periodicità impongono un vettore d'onda con le seguenti componenti:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x} \quad ; \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}$$

con $n_x, n_y \in \mathbb{Z}$

$$\begin{aligned} d^2k &= \frac{(2\pi)^2}{S} d^2n = \frac{(2\pi)^2}{S} dN \\ dN &= 2 \frac{S}{(2\pi)^2} d^2k \end{aligned} \quad (2.37)$$

Il fattore 2 tiene conto della degenerazione di spin.

Esprimendo d^2k in coordinate circolari

$$d^2k = 2\pi k dk$$

la (2.37) diventa

$$dN = 2 \frac{S}{(2\pi)^2} 2\pi k dk \quad (2.38)$$

Moltiplichiamo ambo i membri della (2.38) per dE

$$dN = 2 \frac{S}{(2\pi)^2} 2\pi k \frac{dk}{dE} \cdot dE \quad (2.39)$$

Sostituiamo la (2.33) nella (2.39), così facendo otteniamo :

$$dN = 2 \frac{S}{(2\pi)^2} 2\pi k \cdot \frac{m}{\hbar^2} \cdot dE \quad (2.40)$$

La densità di stati elettronici in 2D è data da quest'espressione:

$$\rho^{2D}(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2}$$

2.5.3 Densità di stati elettronici in un sistema 1D

In un sistema unidimensionale le condizioni di periodicità impongono un vettore d'onda definito come:

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

con $n \in \mathbb{Z}$

$$dk = \frac{2\pi}{L} dN$$

$$dN = 2 \frac{2L}{2\pi} dk \quad (2.42)$$

Il fattore 2 tiene conto della degenerazione di spin.

Moltiplichiamo ambo i membri della (2.42) per dE

$$dN = 2 \frac{2L}{2\pi} \frac{dk}{dE} dE \quad (2.43)$$

Sostituendo la (2.33) nella (2.43) otteniamo

$$\frac{dN}{dE} = 2 \frac{2L}{2\pi} \cdot \frac{m}{\hbar^2 k} \quad (2.44)$$

essendo

$$\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{E}} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{2m}{\hbar^2 k^2}} = \sqrt{\frac{(2m)^2}{\hbar^4 k^2}} = \frac{2m}{\hbar^2 k} \quad (2.45)$$

La (2.44) diventa

$$\frac{dN}{dE} = \frac{2L}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{E}} \quad (2.46)$$

La densità di stati elettronici in 2D è data da quest'espressione:

$$\rho^{1D}(E) = \frac{2}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{E^{-1/2}}{2} \quad (2.47)$$

2.5.4 Ricapitolando

In un solido di bulk, si ha quasi un continuo di energia e la densità degli stati elettronici, $\rho^{3D}(E)$ è funzione di $E^{1/2}$. In un sistema bidimensionale (“*quantum well*” o buca quantica) il confinamento dei portatori di carica lungo la sola direzione \hat{z} , fa sì che la densità degli stati, $\rho^{2D}(E)$, sia costante e salti bruscamente di valore ogni volta che subentra un nuovo numero quantico, n . $\rho^{2D}(E)$ ha un andamento “a gradini”.

In un sistema unidimensionale (“*quantum wire*” o filo quantico), si ha il confinamento in due direzioni, per esempio lungo \hat{y} e \hat{z} ; in tal caso la densità degli stati dipende da $E^{-1/2}$. Ogni ramo d'iperbole descrive una distribuzione continua di stati k_x e una distribuzione discreta di stati k_y e k_z .

Nei sistemi zero-dimensionali (“*quantum dots*” o punti quantici), dove il confinamento quantico esiste in tre dimensioni, la distribuzione degli stati si riduce a picchi di energia ben definiti. Questo spettro discreto di energia, simile a quello degli elettroni più esterni degli atomi, ha fatto attribuire ai punti quantici anche il nome di *atomi artificiali* [6]

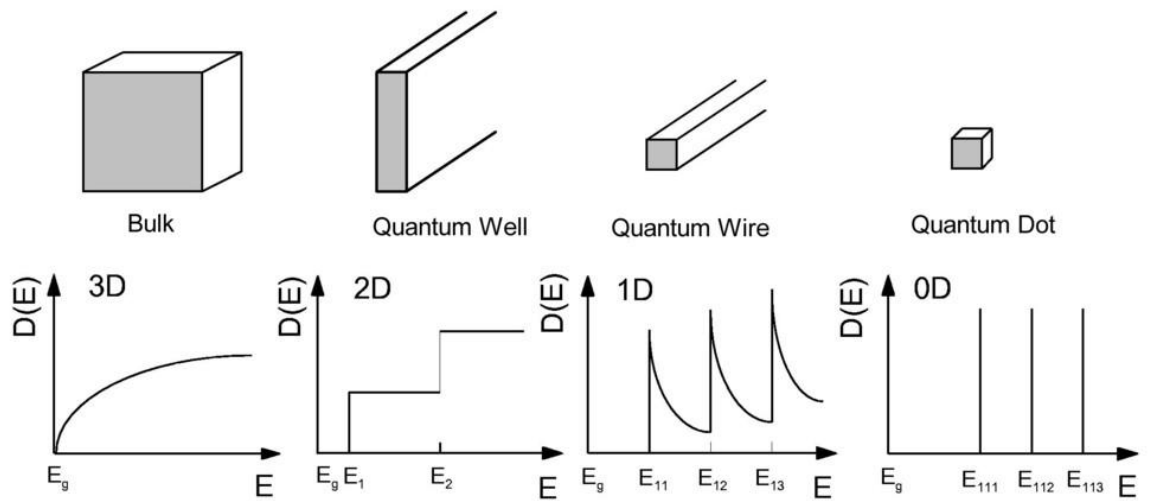


Figura 2.6 Illustrazione comparativa delle nanostrutture a dimensionalità ridotta, con indicazione delle densità di stati alle soglie di eccitazione.

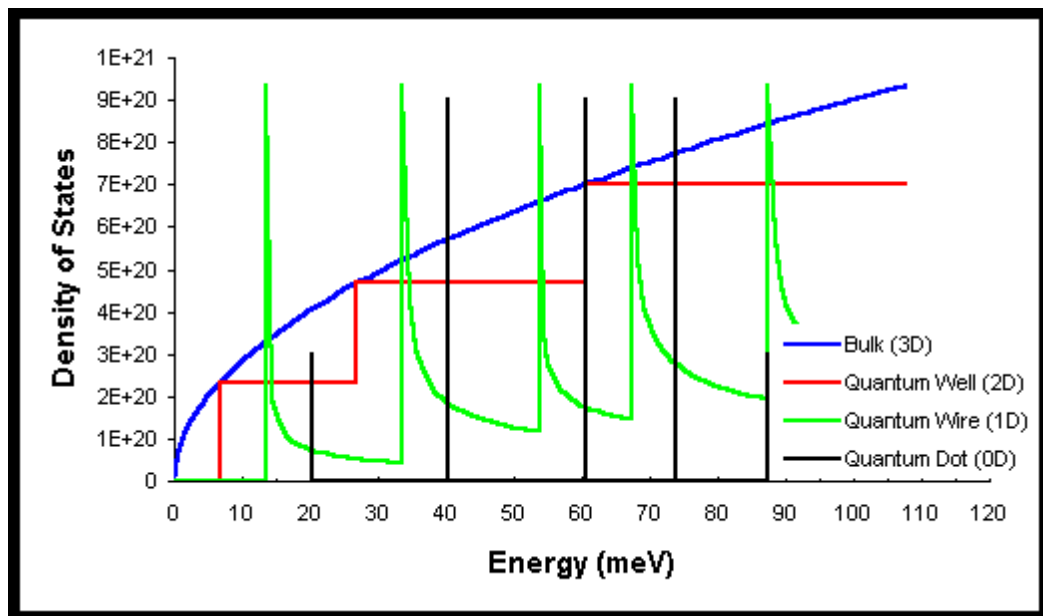


Figura 2.7 Densità degli stati per unità di volume e energia per un semiconduttore (3D), un pozzo quantico (2D), un filo quantico (1D) e un punto quantico (0D)

1.2 Stati di superficie

Per lo studio degli stati di bordo è utile riferirsi alle condizioni aperte. Infatti gli atomi alle estremità della nostra catena sono esempi immediati di atomi di superficie e in generale presentano diversi valori del parametro E_0 e del parametro t , entrambi introdotti in precedenza. In particolare se si considera un materiale semi-infinito si può assumere che solo l'atomo che si trova nel sito 1 presenti una E_0 diversa da quella di tutti gli altri elementi della catena e verrà indicata con E'_0 . Pertanto l'equazione che nel sistema (1.9) si riferisce a $n = 1$ deve essere modificata, mentre le altre restano invariate. In definitiva si ha:

$$\begin{cases} (E'_0 - E)\Phi_1 + t\Phi_2 = 0 \\ (E_0 - E)\Phi_n + t(\Phi_{n+1} + \Phi_{n-1}) = 0 \text{ dove } n = 2, 3, \dots, N \end{cases} \quad (1.15)$$

La condizione $\Phi_{N+1} = 0$ è lasciata inalterata. Per studiare lo stato di superficie è necessario capire cosa accade alla funzione d'onda relativa alla posizione 1. ~~La funzione data dalla (1.13) non soddisfa la prima equazione del sistema (1.14), perciò~~ conviene considerare combinazioni lineari di $\sin(kn)$ e $\cos(kn)$. Pertanto si ottiene:

$$\Phi_n = A \sin(kn + \delta) \quad (1.16)$$

dove δ , denominata phase shift, è uno spostamento della fase e tiene conto del fatto che sulla superficie è presente un atomo diverso dagli altri, cioè un atomo con parametro E_0 differente. Sostituendo la (1.16) nelle equazioni del sistema (1.15) e utilizzando le formule trigonometriche si ricava che le energie rimangono invariate, cioè $E = E_0 + 2t \cos(k)$, purché si verifichi

$$\tan(\delta) = -\frac{(E'_0 - E_0) \sin(k)}{(E'_0 - E_0) \cos(k) - t} \quad (1.17)$$

Immediatamente è possibile osservare che per $\delta = 0$ risulta $E_0 = E'_0$. L'espressione (1.17) presenta due incognite k e δ , pertanto è necessaria una seconda equazione. Quest'ultima è ottenuta imponendo che la (1.16) soddisfi la condizione al bordo $\Phi_{N+1} = 0$, cioè

$$\sin[k(N+1) + \delta] = 0 \Rightarrow k = \frac{\ell\pi - \delta}{N+1} \quad (1.18)$$

dove ℓ è un intero. Da questa equazione si evidenzia che uno shift di δ sui k è molto piccolo. Isolando proprio δ , sostituendola in (1.17) ~~e sfruttando la formula di addizione della tangente~~ si ottiene

$$\tan[k(N+1)] = \frac{\sin(k)}{\cos(k) - \frac{t}{E'_0 - E_0}} \quad (1.19)$$

Nel paragrafo seguente si mostra che per $0 < k < \pi$ la (1.19) ammette N soluzioni reali se $|t/(E'_0 - E_0)| \geq 1$ e $N - 1$ soluzioni reali se $|t/(E'_0 - E_0)| < 1$. Lo stato mancante è lo stato di superficie, ad esempio lo stato localizzato intorno al sito $N = 1$.

1.3 Ricerca dello stato legato

Come enunciato nel precedente paragrafo, la ricerca di uno stato legato, cioè di uno stato che esiste solo sulla superficie, deriva dalla analisi della funzione (1.19). Si prenda come esempio il seguente caso pratico: ponendo $N = 5$, sono attese altrettante soluzioni reali se $\alpha \equiv |t/(E'_0 - E_0)| \geq 1$ mentre soltanto 4 se $\alpha \equiv |t/(E'_0 - E_0)| < 1$. Al fine di confermare tali previsioni, si graficano entrambi i membri della equazione (1.19) nei casi definiti.

La funzione al primo membro della (1.19) presenta asintoti verticali quando $k = \pi(2n+1)/[2(N+1)]$, mentre presenta degli zeri per $k = n\pi/(N+1)$ con $n = 0, 1, \dots$

La figura (1.1) mostra, nel caso si consideri un k continuo, il numero di soluzioni quando $\alpha > 1$: è immediato verificare che le soluzioni reali sono 5, come il numero di atomi appartenenti alla catena. Un discorso analogo è possibile farlo nel caso $\alpha < -1$ (Fig. 1.2) dove il numero di soluzioni reali è ancora una volta pari a 5.

Quando $\alpha < 1$ il comportamento delle funzioni è diverso: infatti dalle figure (1.3) e (1.4) si evince che si trovano solo $N - 1$ soluzioni reali, per cui lo stato mancante è lo stato di superficie. Infatti il numero di autovalori corrisponde al numero di gradi di libertà dell'elettrone (in questo caso, su quanti siti della catena può risiedere) e non può cambiare per la presenza della superficie a parità di numero di siti.

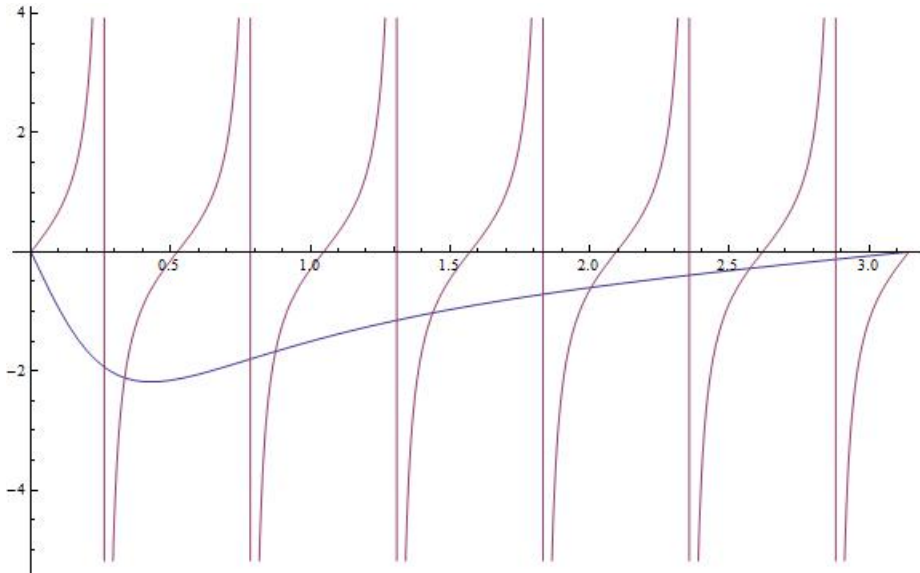


Figura 1.1: Intersezione fra le curve relative ai due membri dell'equazione (1.19). Caso $N = 5$, $\alpha = -1.1$.

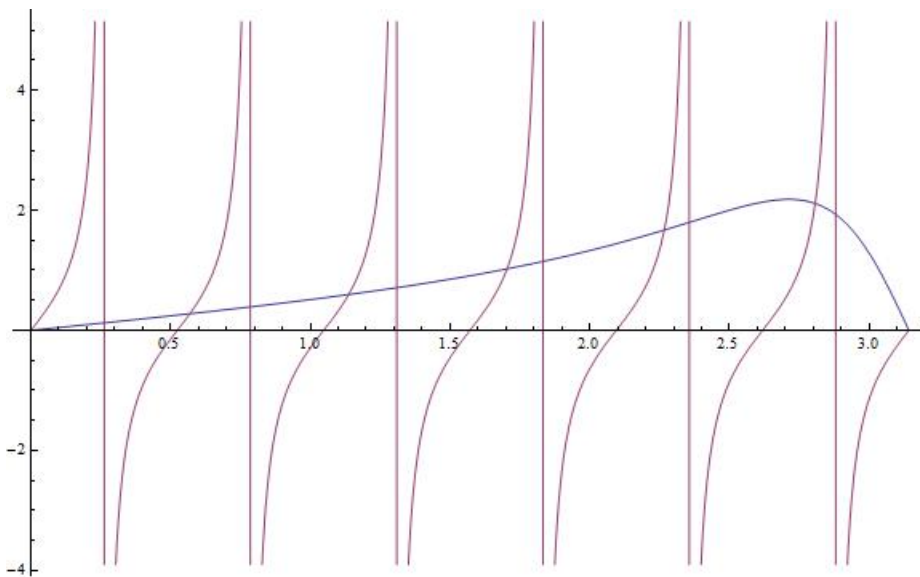


Figura 1.2: Intersezione fra le curve relative ai due membri dell'equazione (1.19). Caso $N = 5$, $\alpha = 1.1$.

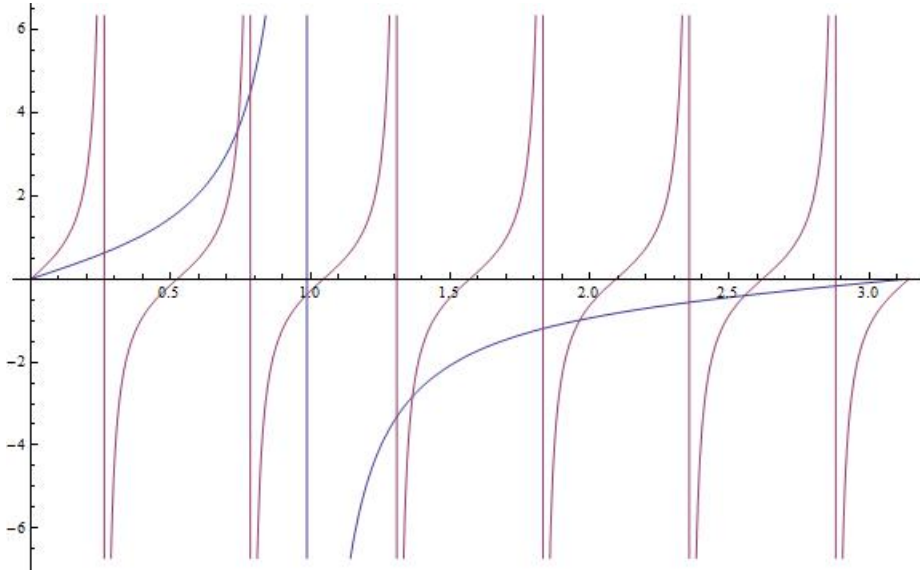


Figura 1.3: Intersezione fra le curve relative ai due membri dell'equazione (1.19). Caso $N = 5$, $\alpha = 0.55$

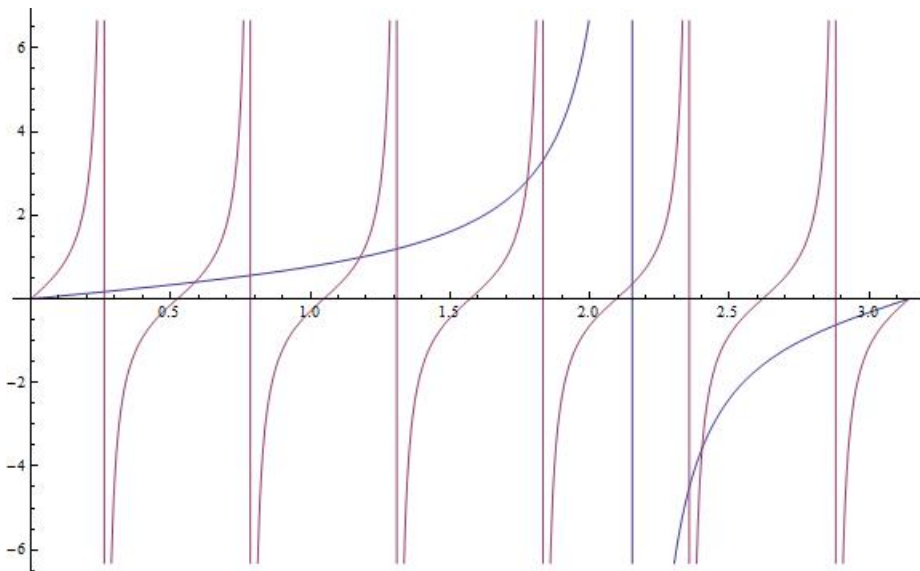


Figura 1.4: Intersezione fra le curve relative ai due membri dell'equazione (1.19). Caso $N = 5$, $\alpha = -0.55$

La natura fisica di uno stato localizzato sulla superficie può essere studiata considerando una soluzione del sistema (1.15) che presenti un k complesso. Si cerca allora una relazione del tipo

$$\Phi_n = Ae^{ikn} \quad (1.20)$$

dove $k = k_1 + ik_2$, con k_1 e k_2 reali. In questo caso la condizione all'infinito è automaticamente soddisfatta essendo una proprietà intrinseca dello stato legato, in quanto tale stato è per definizione circoscritto alla superficie stessa. Sostituendo la (1.20) nella prima equazione del sistema (1.15) e semplificando si ricava:

$$(E'_0 - E) + te^{ik_1 - k_2} = 0 \quad (1.21)$$

Applicando la formula di Eulero al secondo addendo si ottiene:

$$(E'_0 - E) + te^{-k_2} [\cos(k_1) + i \sin(k_1)] = 0 \quad (1.22)$$

Quest'ultima equazione assume significato se e solo se si annulla la parte immaginaria ponendo $\sin(k_1) = 0 \Rightarrow k_1 = \ell\pi$, dove ℓ è un intero. Sostituendo in (1.22) si ha:

$$(E'_0 - E) + t(-1)^\ell e^{-k_2} = 0 \quad (1.23)$$

Esplicitando il termine e^{-k_2} e moltiplicando e dividendo per $(-1)^\ell$ si trova:

$$e^{-k_2} = -(-1)^\ell \frac{E'_0 - E}{t} \quad (1.24)$$

Per ricavare l'energia dello stato legato è necessario sostituire la (1.20) nella seconda equazione del sistema (1.15) tenendo presente che il k ora considerato è complesso. Semplificando si ricava:

$$(E_0 - E) + t \left(e^{ik_1 - k_2} + e^{-ik_1 + k_2} \right) = 0 \quad (1.25)$$

Tenendo presente che $k_1 = \ell\pi$ e sostituendo la (1.24), quest'ultima relazione diventa

$$(E_0 - E) + t(-1)^\ell \left[-(-1)^\ell \frac{(E'_0 - E)}{t} - (-1)^\ell \frac{t}{E'_0 - E} \right] = 0 \quad (1.26)$$

da cui si ricava l'energia di superficie E_s

$$E_s = E'_0 + \frac{t^2}{E'_0 - E_0} \quad (1.27)$$

E' immediato verificare che l'energia E_s si ottiene applicando ad E_0 una correzione perturbativa al secondo ordine. Sostituendo il valore di E_s in (1.24) risulta

$$e^{-k_2} = (-1)^\ell \frac{t}{E'_0 - E_0} \quad (1.28)$$

L'intero ℓ è scelto in modo da rendere positivo il secondo membro dell'ultima equazione. Uno stato legato nel sito 1 implica la condizione

$$\xi \equiv \left| \frac{t}{E'_0 - E_0} \right| < 1$$

Il parametro ξ misura la differenza tra gli elementi di matrice E'_0 e E_0 relativi ai siti di superficie e di bulk rispettivamente, tenendo conto dell'integrale di overlap tra siti vicini rappresentato dalla variabile t . Si può dimostrare inoltre che l'energia dello stato superficiale è sicuramente maggiore del massimo dell'energia di banda o più piccolo del suo minimo. Infatti, definendo $E_{max} = E_0 + 2|t|$ e $E_{min} = E_0 - 2|t|$, si verifica:

$$\begin{cases} E_s - E_{max} > 0 & \text{quando } E'_0 > E_0 \\ E_s - E_{min} < 0 & \text{quando } E'_0 < E_0 \end{cases} \quad (1.29)$$

I risultati appena enunciati permettono di esprimere i coefficienti Φ_n in una forma alternativa:

$$\Phi_n = A(-1)^n \xi^n \quad (1.30)$$

la quale mostra che i moduli dei coefficienti decrescono al crescere di n . Il rapporto definito da ξ controlla la penetrazione della funzione d'onda all'interno del materiale: minore è il rapporto, maggiore sarà la rapidità con cui decresce la funzione d'onda.

In definitiva qualunque sia la differenza tra l'elemento di matrice relativo all'atomo nel sito 1 rispetto agli elementi relativi agli altri atomi situati all'interno della catena, la formazione di uno stato di superficie è possibile se $\xi < 1$. La sua energia E_s è data da (1.27) e i coefficienti della funzione d'onda (1.2) sono dati da (1.30). Se invece $\xi \geq 1$, lo stato di superficie non si verifica. Stati di superficie possono inoltre comparire anche all'interfaccia tra due differenti materiali.

Infine, è opportuno sottolineare che lo stato legato è stato ottenuto partendo dalla (1.20) dove si è considerato un k complesso, sebbene sia evidente che tale esponenziale non possa soddisfare le condizioni al contorno nel sito $N + 1$: infatti la (1.20) è il risultato di una approssimazione che rende meglio quando la catena è sufficientemente lunga da trascurare l'effetto della condizione al contorno nel sito $N + 1$, mentre le Φ_n così definite diventano sempre più piccole al crescere della catena stessa.