



GIAMPIERO
AMATO

Manuale di fisica dello stato solido

UNIVERSITÀ

Indice

- p. 9 Introduzione
- 19 Capitolo 1
Elementi di cristallografia
- 1.1. Solidi cristallini e solidi amorfi, 19
 - 1.2. Cella Unitaria e Reticoli di Bravais, 23
 - 1.3. Direzioni e piani reticolari, 28
 - 1.4. Reticoli di Bravais e massimo impacchettamento, 37
 - 1.5. La Legge di Bragg, 39
 - 1.6. Il reticolo reciproco, 43
 - 1.7. La costruzione di Ewald e la cella di Wigner Seitz, 47
 - 1.8. Il fattore di struttura, 48
- Esercizi, 57
- 59 Capitolo 2
Proprietà elastiche dei solidi
- 2.1. Il modulo di Young ed il legame atomico, 59
 - 2.2. La teoria classica dell'elasticità, 65
- 73 Capitolo 3
Difetti nei cristalli
- 3.1. Vacanze puntuali, 73
 - 3.2. Difetti nei cristalli ionici, 83
 - 3.3. La diffusione, 88
 - 3.4. Le dislocazioni, 97
- Esercizi, 109

- p. 111 Capitolo 4
I dielettrici
- 4.1. Polarizzazione e costante dielettrica, 111
 - 4.2. I meccanismi di polarizzazione, 117
 - 4.3. Campo locale ed equazione di Clausius-Mossotti, 127
 - 4.4. Il comportamento dei dielettrici in frequenza, 131
 - 4.5. Il breakdown e la rigidità dielettrica, 142
 - 4.6. I dielettrici speciali: piezoelettrici e ferroelettrici, 145
 - 4.7. Il comportamento ottico dei dielettrici, 148
- Esercizi, 153
- 155 Capitolo 5
Introduzione al magnetismo nella materia
- 5.1. Definizioni e relazioni generali, 155
 - 5.2. La teoria del campo medio nel ferromagnetismo, 164
 - 5.3. I domini magnetici e il ciclo di isteresi, 171
 - 5.4. Il comportamento in frequenza, 179
 - 5.5. Ferromagneti dolci e duri, 184
 - 5.6. Altre applicazioni dei materiali magnetici, 188
- Esercizi, 191
- 193 Capitolo 6
La conduzione elettrica nei metalli tra fisica classica e quantistica
- 6.1. La legge di Ohm, 193
 - 6.2. L'effetto Hall, 199
 - 6.3. Il modello quantistico ad elettroni liberi, 202
 - 6.4. La funzione di occupazione degli stati elettronici, 209
 - 6.5. La capacità termica molare, 214
 - 6.6. La correzione quantistica del modello della conducibilità elettrica, 218
- Esercizi, 220
- 223 Capitolo 7
La teoria delle bande di energia
- 7.1. Il gap di energia, 223
 - 7.2. Il teorema di Bloch, 234
 - 7.3. Struttura delle bande e rappresentazione standard, 241
- Esercizi, 247

- p. 249 Capitolo 8
Processi elettronici nei semiconduttori
8.1. Semiconduttori intrinseci, 249
8.2. Il drogaggio, 253
8.3. Processi di base nei semiconduttori, 259
8.4. Fisica dei dispositivi a semiconduttore, 267
Esercizi, 291
- 293 Capitolo 9
La tecnologia del Silicio
9.1. Letà del Silicio, 293
9.2. L'integrazione, 298
9.3. Il biossido di Si, 306
9.4. La realizzazione del dispositivo, 317
9.5. La cella fotovoltaica, 320
9.6. Altri tipi di celle fotovoltaiche, 327
- 331 Capitolo 10
I fononi
10.1. Definizioni generali, 331
10.2. Funzione di distribuzione dei fononi, 339
10.3. La capacità termica dei solidi, 345
10.4. Il comportamento ottico dei fononi, 349
- 355 Capitolo 11
Introduzione alla superconduttività
11.1. Cenni storici, 355
11.2. Il comportamento magnetico dei superconduttori, 361
11.3. La teoria BCS, 364
11.4. Superconduttori del I e II tipo, 367
11.5. La capacità termica molare dei superconduttori, 370
11.6. Applicazioni dei superconduttori, 372
- 379 Soluzioni

Introduzione

La conoscenza del mondo fisico ha inizio nel primissimo periodo della vita di una persona. I bambini imparano velocemente che un oggetto, se lanciato, ha una traiettoria incurvata verso il basso, senza lontanamente essere a conoscenza dell'accelerazione di gravità. Il gioco, che spesso ha come risultato la distruzione dei giocattoli porta i piccoli a verificare la prima legge della Scienza dei Materiali, cioè che nessun materiale è in grado di sopportare una sollecitazione (in questo caso meccanica) indefinitamente grande. Chi avrà poi modo di proseguire questi studi scoprirà che questa legge non vale solo per il comportamento meccanico, ma anche termico, elettronico, ottico, ecc.

Tutti noi abbiamo accumulato nel periodo ludico della nostra vita una conoscenza empirico-intuitiva del mondo che ci circonda, sufficiente a garantirci l'incolumità quando ci confrontiamo con esso: ecco quindi che essere colpiti da un solido può essere più doloroso che essere colpiti da un liquido, che non tutti i solidi fanno male allo stesso modo, un turacciolo di sughero è meno doloroso di un sasso, ecc. Lo studio sistematico della fisica rappresenta quindi un approfondimento ed una migliore organizzazione delle conoscenze intuitive. L'approfondimento implica un aumento delle conoscenze, l'organizzazione delle quali diventa oltremodo necessaria: qui interviene il ruolo fondamentale della matematica. L'organizzazione dei dati sperimentali in formule permette di memorizzare efficacemente un gran numero di dati e di combinarli con altri, favorendo quindi la comprensione e la successiva applicazione dei fenomeni fisici¹.

1. La grande diatriba tra il sistema Tolomaico e quello Copernicano fu risolta soltanto dopo che, grazie ad osservazioni sempre più precise, ci si rese conto che il secondo descriveva meglio i dati speri-

Alla domanda: “che cos’è un solido?” chiunque può dare una risposta sufficientemente corretta. Un fisico dello stato solido² invece potrebbe rispondere: “Un solido è un cristallo ben ordinato composto da atomi, dello stesso elemento o di elementi diversi”:

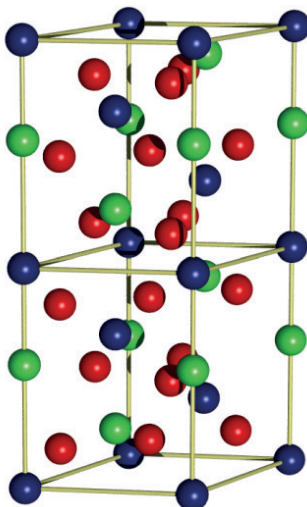


Figura 1. Rappresentazione di un solido.

salvo poi ricredersi prontamente perché questa definizione “dimentica” un sacco di cose, ad esempio:

- la *soft-matter* (termine inglese preferibile alla traduzione italiana usata nella nota a piè pagina);
- i polimeri;
- le etero-strutture;
- i materiali amorfi.

mentali. Ai tempi della pubblicazione del libro di Copernico, la descrizione delle posizioni degli astri, misurate ad occhio nudo, era equivalente per i due sistemi.

2. Attualmente, la definizione più accettata è fisico della materia condensata, che include anche sistemi liquidi o materia condensata soffice (ad esempio la superfluidità che è correlata alla superconducibilità, o la materia vivente, ecc.). Ma in questo testo noi rimaniamo nel campo della fisica dello stato solido.

Come spesso avviene, non è facile dare una definizione univoca e condivisa di una branca della scienza, semplicemente perché i confini tra le diverse discipline tendono ad essere sempre meno netti: la fisica dello stato solido sconfinava nella termodinamica, nell'ottica, nell'elettronica, nell'ingegneria, nella chimica, nella biologia e da tutte queste discipline viene "invasa". Vale quindi la pena dare una definizione "storica", evidenziando i momenti salienti in cui lo studio dei solidi ha contribuito a grandi avanzamenti delle conoscenze e della tecnologia umane. Si noti ad esempio come i periodi storici più antichi vengano catalogati utilizzando dei precisi materiali: abbiamo quindi l'Età della Pietra, l'Età del Bronzo, l'Età del Ferro... Si noti, per contro, come l'Età del Ferro non sia affatto un periodo remoto, tanto che si propaga fino alla prima metà del XX secolo, quando viene soppiantata dall'Età del Silicio. Possiamo quindi concludere che questa classificazione non vale solo per le ere più antiche ma è ancora utilizzabile per i giorni nostri.

La materia ha sempre influenzato la cultura, la filosofia e la religione dell'uomo: molte antiche culture (hindu Tattva, buddista Mahabhuta, giapponese Godai, tibetana Bön, greca Aristotelica) danno una rappresentazione del mondo fisico come di un quadrilatero ai cui vertici stanno i quattro "elementi" principali, aria, acqua, fuoco e terra e il vuoto o l'etere o il paradiso o il cielo al centro. Ma anche dal punto di vista pratico, gli uomini impararono ben presto che le proprietà dei vari metalli erano differenti: le spade in bronzo surclassavano quelle in rame, ma erano ben poca cosa rispetto a quelle in ferro. E non solo, la metallurgia dei tempi antichi fu in grado di produrre un acciaio ancora oggi oggetto di studi, il cosiddetto *wootz steel*³, tanto che Quinto Curzio Rufo nella sua opera *De Rebus Gestis Alexandri Magni* riporta che Alessandro Magno lasciò l'India con un certo quantitativo di un metallo straordinario con cui erano fatte le armi dei soldati di quelle terre.

Con un ardito salto di diversi secoli, assistiamo agli sforzi per modificare le proprietà dei metalli: un esempio su tutti, la Pietra Filosofale, una non ben definita entità in grado di trasformare i metalli in oro.

Ma fu nel XVIII secolo che scienziati come Euler, Gauss, Laplace, Fourier, Navier, Cauchy, Poisson ecc. iniziarono a studiare le proprietà meccaniche dei materiali, senza però essere a conoscenza della struttura atomica. Si parla in

3. https://en.wikipedia.org/wiki/Wootz_steel.

questo caso della Fisica del *continuum*. L'esempio più nitido dell'efficacia di questo approccio sta nella legge di Hooke (*Ut tensio, sic vis*):

$$F = -k x,$$

che descrive in modo egregio le proprietà elastiche dei solidi, ma senza preoccuparsi della loro origine microscopica, tanto che tutta la teoria classica dell'elasticità si è in seguito sviluppata senza chiamare in causa la visione atomistica della materia.

Una situazione analoga la rileviamo nelle proprietà ottiche della materia. La legge di Snell:

$$\frac{\text{sen}(\theta_1)}{\text{sen}(\theta_2)} = \frac{v_2}{v_1}$$

permise grandi avanzamenti nel campo dell'ottica (si pensi alle lenti e agli strumenti astronomici e per la navigazione), ma trascurando l'aspetto atomistico gli scienziati dell'epoca non furono in grado di trovare una relazione tra le proprietà ottiche e la struttura atomica ed elettronica dei materiali.

Similarmente, soltanto con la legge di Fourier:

$$Q_x = -k_{th} \frac{dT}{dx}$$

dove Q_x è il flusso di calore lungo x , k_{th} è la conducibilità termica e dT/dx è il gradiente di temperatura lungo la direzione x , e senza un approccio atomistico non siamo in grado di spiegare il diverso comportamento termico dei materiali.

Un ultimo esempio, non in ordine d'importanza, ma soltanto cronologico, sono le teorie della conduzione elettrica, che dobbiamo a G. Ohm e G. Kirchhoff. Si vedrà, nel seguito del testo, che in questo caso, non soltanto una visione atomistica, ma addirittura quantistica è necessaria per spiegare i comportamenti sperimentali.

A dire il vero, la visione atomistica non era completamente trascurata dalla scienza del XVIII e XIX secolo: era stata utilizzata da R.-J. Haüy per la prima descrizione scientifica della struttura cristallina, e tale approccio era stato utilizzato da C.S. Weiss, che introdusse gli assi cristallografici e da A. Bravais che

scoprì i 14 tipi di reticoli primitivi. La visione corpuscolare della materia che risale addirittura a Leucippo (prima metà del V secolo a.C.) e Democrito (V-IV secolo a.C.):

- era alla base della Congettura di Keplero (*Strena seu de nive sexangula* -Sul fiocco di neve a sei angoli), che stabilisce che l'impacchettamento migliore di particelle sferiche in un volume finito è di circa il 74% e si ha per una disposizione su esagoni⁴;
- era stata utilizzata da Newton e Boyle per spiegare il comportamento termodinamico dei gas,

ma fu trascurata dalla Fisica del XVIII e XIX (in gran parte) secolo semplicemente perché considerata inutile. “Che ce ne facciamo degli atomi?” era la domanda ricorrente, visto che le teorie del *continuum* erano in grado di spiegare efficacemente molti (ma non tutti!) effetti ottici, meccanici e termici della materia.

Non era certo così sul fronte della chimica: Dalton aveva ipotizzato che la composizione di un composto fosse dovuta alla presenza di atomi diversi, e così la sua legge delle pressioni parziali ipotizza l'esistenza di atomi. La legge della conservazione della massa, la legge delle proporzioni definite e quella delle proporzioni multiple sono dirette conseguenze di una struttura corpuscolare della materia. Il tutto culminò con la Tavola degli Elementi di Mendeleev (1834-1907), da cui deriva la moderna Tavola Periodica degli Elementi.

Ma per assistere ad una totale conversione della fisica ad una visione corpuscolare ed atomistica, dobbiamo attendere la grande rivoluzione che avvenne a cavallo del XIX e XX secolo, con l'introduzione della teoria quantistica. Lo spettro di emissione di un corpo nero non poteva essere descritto dalla teoria classica: calcoli basati su scambi di energia con valori non quantizzati davano come risultato una emissione via via spostata verso la regione ultravioletta dello spettro (catastrofe ultravioletta). Fu M. Planck (1858-1947) a riprodurre efficacemente i comportamenti sperimentali, ipotizzando scambi di energia quantizzati tra le onde elettromagnetiche e la superficie

4. La Congettura di Keplero, è diventata il teorema di Keplero-Hales nel 2014, anno della sua dimostrazione formale.

interna della cavità di corpo nero. Questi quanti di energia vennero chiamati fotoni con una energia proporzionale alla frequenza della corrispondente onda elettromagnetica:

$$E = h\nu$$

con $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Joule·s, detta appunto, Costante di Planck. Questo portò a reinterpretare molti fenomeni fisici (soprattutto quelli non ben compresi) mediante il nuovo paradigma della quantizzazione delle grandezze fisiche (energia, impulso, momento angolare) e del dualismo onda-particella. Esempi notissimi sono quelli dell'effetto fotoelettrico o dell'instabilità dell'atomo come sistema planetario classico (il ben noto atomo di Rutherford).

In altri casi, il passaggio dalla visione classica a quella quantistica avvenne gradualmente: modelli elettronici come quello di Drude rimangono essenzialmente classici, anche se prendono atto dell'esistenza di particelle cariche relativamente libere all'interno dei solidi. Ma fu con l'introduzione della statistica di Fermi-Dirac, in sostituzione di quella classica di Boltzmann, che molti dei comportamenti collettivi degli elettroni nei solidi, come ad esempio il loro contributo alla capacità termica molare, trovarono una spiegazione.

Questo avvenne includendo la statistica di Fermi Dirac nel modello quantistico ad elettroni liberi, che risolve l'equazione di Schrödinger in una buca di potenziale macroscopica dal fondo piatto (che simboleggia il solido senza il potenziale periodico dovuto agli ioni), e che permette di ricavare una espressione per la densità degli stati elettronica. Il minor contributo elettronico alla capacità termica molare discende come ovvia conseguenza del fatto che solo una frazione di tutti gli elettroni del solido possono effettuare transizioni verso stati energetici non occupati, come il principio di Pauli prevede per gli elettroni, che sono particelle a spin semi-intero.

Con la scoperta dei Raggi X ed il loro impiego negli studi cristallografici, principalmente da parte di M. von Laue, W.H. Bragg, W.L. Bragg e P.P. Ewald, ci si chiese quale potesse essere l'effetto della periodicità del reticolo sulle proprietà elettroniche ed ottiche dei materiali. Il ragionamento è semplice: se, come dimostrato da Bragg, il reticolo di un solido è un grado di produrre interferenza dei raggi X, allora sarà in grado di farlo anche per le onde che, in virtù del dualismo onda-particella, descrivono la probabilità di

avere elettroni nel solido, perché anche in questo caso le lunghezze d'onda sono confrontabili con i passi reticolari. Questo significa che le onde stesse associate agli elettroni liberi del cristallo possono, per particolari valori di energia ed impulso, dare origine ad interferenze costruttive e distruttive, con la conseguente formazione di onde stazionarie. L'energia di queste onde stazionarie non è soltanto cinetica, infatti, la particella associata non può essere considerata libera: si avranno degenerazioni e la presenza di stati energetici proibiti: il cosiddetto gap di energia.

Il lavoro di F. Bloch portò all'enunciazione del teorema che porta il suo nome e che afferma che le funzioni d'onda degli elettroni liberi descrivono bene la situazione reale solo quando vengono moltiplicate per un termine "correttivo" che contiene al proprio interno le informazioni sulla periodicità del reticolo.

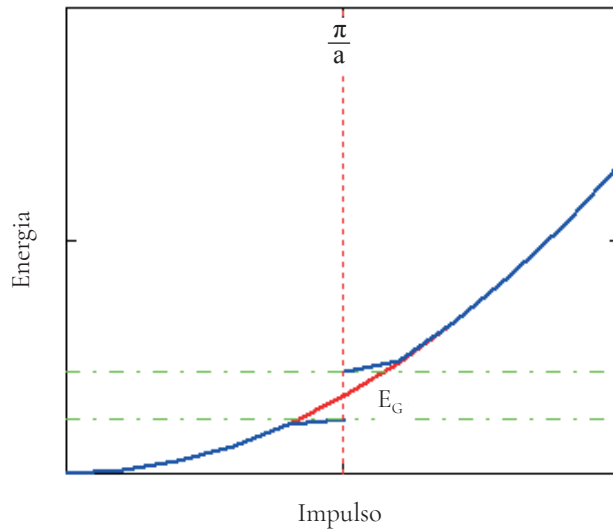


Figura 2. Degenerazione al limite della cella elementare nello spazio degli impulsi. In rosso la relazione Energia-Impulso per gli elettroni liberi, in blu quella corretta considerando la periodicità del reticolo mediante il Teorema di Bloch. Il limite della cella elementare è π/a , dove a è il passo reticolare. I due rami della curva blu quando si discosta dalla rossa indicano la degenerazione in energia dovuta a funzioni d'onda stazionarie. E_g è la gap di energia.

Le conseguenze di questa intuizione sono affascinanti: la gap di energia discende naturalmente dai calcoli, così come il contributo del reticolo per la conservazione dell'impulso nelle transizioni energetiche e diventa inoltre possibile compattare i dati di impulso ed energia di tutti gli elettroni del cristallo in una sola cella elementare, esattamente come i dati reticolari di un cristallo sono contenuti in una sola cella unitaria e ripetuti su tutte le altre. A questo punto la strada era aperta per il calcolo delle bande energetiche dei cristalli e per la loro ingegnerizzazione. Nel caso dei semiconduttori, l'esistenza di due tipi di portatori di carica (gli elettroni e le lacune) e possibilità di modificare artificialmente le loro concentrazioni offriva infinite possibilità di applicazioni. Con l'invenzione del transistor nel 1947 da parte di J. Bardeen, W. Brattain e W. Shockley aveva ufficialmente inizio l'Età del Silicio.

L'Età del Silicio è caratterizzata da un andamento esponenziale che da più di mezzo secolo procede con costante regolarità. Questa è chiamata Legge di Moore e ci dice che il numero di elementi attivi (e delle corrispondenti operazioni logiche) in una ben definita area di materiale raddoppia ogni circa 18 mesi. Per contro i costi di produzione per unità di area non seguono questo andamento e questo ci spiega come il prezzo di un personal computer è rimasto all'incirca invariato dalla loro comparsa sul mercato (circa un milione di lire, per un IBM XT di inizio anni '80, contro i 500 € di un computer di fascia media di oggi), nonostante un aumento, esponenziale appunto, delle prestazioni.

Ma con il raggiungimento di questo straordinario livello tecnologico da parte dell'industria Microelettronica, probabilmente la maggior concentrazione di conoscenze mai verificatasi nella storia dell'uomo, il cammino della fisica dello stato solido non si è certo concluso.

Uno dei problemi più affascinanti, cioè includere effetti a molti corpi in sistemi come quelli nei solidi in cui, per semplicità le particelle sono state inizialmente considerate indipendenti, senza cioè una mutua interazione, è tuttora aperto. Inoltre gli scienziati lavorano su nuovi materiali che possano in futuro sostituire il Silicio, che ha comunque alcuni punti deboli: uno è l'impossibilità di emettere luce, quindi i diversi dispositivi si devono accontentare di comunicare mediante connessioni elettriche, con un incredibile groviglio di conduttori ed isolanti in un circuito integrato, che limita parecchio la sua velocità di elaborazione. Un altro è la necessità di spostare cariche dentro o

fuori un dato volume di materiale per modificare le locazioni di memoria, compiendo quindi del lavoro.

Per quest'ultima ragione l'interesse verso i fenomeni magnetici nella materia è aumentato considerevolmente negli ultimi anni. Lo studio del magnetismo non ha avuto lo sviluppo esplosivo della fisica dei semiconduttori, dovuto all'elaborazione di una teoria generale. Nel caso del magnetismo, invece, i fenomeni sono più complessi e molta ricerca è stata compiuta con il metodo che gli anglosassoni chiamano *trial and error* o attraverso l'elaborazione di modelli che hanno un campo di validità più ristretto di una teoria. Questo però non significa che non siano stati compiuti progressi importanti negli ultimi anni. Il momento magnetico medio per atomo di una lega SrCo o NdFeB è più di un ordine di grandezza più elevato di quello dei magneti studiati ad inizio del XX secolo (le ferriti). Sono stati scoperti fenomeni come il ferrimagnetismo, l'antiferromagnetismo (L. Néel, premio Nobel, 1970) e la magnetoresistenza gigante (A. Fert e P. Grünberg, premi Nobel 2007), grazie alla quale abbiamo visto sparire i dischi di memoria di massa ottici dai nostri computer per vedere d'incanto ricomparire gli hard disk magnetici. Fenomeni ancor più esotici come lo *spin transfer torque* o l'interazione Dzyaloshinskii-Morya sono alla base di recentissimi sviluppi elettronici che influenzeranno il nostro stile di vita negli anni a venire. Ciò nonostante, una trattazione sistematica ed onnicomprensiva dei fenomeni magnetici nella materia a partire dalle equazioni fondamentali della meccanica quantistica è ancora di là da venire..

La possibilità di integrare le funzionalità magnetiche e semiconduttive in un unico materiale, potendo quindi memorizzare ed elaborare l'informazione in un'unica porzione di spazio ed evitando dispendiosi movimenti di cariche lungo connessioni in rame rappresenta una sfida entusiasmante dei giorni nostri.

In ultimo, la superconduttività, una storia lunga poco più di un secolo, che ha origine nel 1911 con la scoperta delle correnti persistenti nel Hg a temperature intorno ai 4 K da parte di H.K. Onnes, premio Nobel nel 1913, un fenomeno che fu solo spiegato nel 1957 da J. Bardeen⁵, L. Cooper e J.R. Schrieffer, premi Nobel nel 1972. La superconduttività è un settore molto attivo nella fisica dello stato solido, sia per la scoperta di tipi sempre nuovi di supercon-

5. Esattamente lo stesso scienziato che ha partecipato all'invenzione del Transistor. J.B ha vinto due premi Nobel per la Fisica.

duttori che possono operare anche a temperature che si avvicinano a quella ambientale, aprendo la strada ad importanti innovazioni tecnologiche, sia per il fatto che la teoria BCS (iniziali dei loro scopritori, v. sopra) non riesce a spiegare tutti i comportamenti dei vari materiali. Quindi, un settore estremamente vivo e promettente.

Questo, è in sintesi, il lungo viaggio che questo testo propone al suo lettore, partendo da conoscenze di base di fisica classica e quantistica, fino ad arrivare ai più recenti sviluppi della conoscenza e della tecnologia.

Il testo si rivolge soprattutto a studenti che si avvicinano per la prima volta a questa disciplina e ha lo scopo di accompagnarli all'interno di un mondo vastissimo e complesso, stimolando la curiosità ed evitando turbamenti e frustrazioni dovute all'impatto con una matematica a volte molto invadente. Purtroppo, senza matematica non si può fare fisica, ma solo conoscenza empirica. D'altro canto, la matematica non deve diventare il *focus* dell'attenzione dello studente, con il rischio che si convinca di avere capito un fenomeno perché ne ha capito la trattazione matematica: lo scopo, qui, è capire "quello che succede". Per raggiungere lo scopo il vostro autore, non potendo evitare di presentare i procedimenti matematici, li spiega in grande dettaglio, dando nulla per scontato e portando spesso esempi di valutazioni di grandezze fisiche per stimolare nello studente la percezione dell'entità dei vari fenomeni. Per ultimo, riporta esempi tratti dalla vita reale che possono "mimare" i fenomeni fisici sotto indagine. L'intento, mal celato, è quello di affiancare una comprensione intuitiva a quella formale. Con la speranza che lo sforzo venga apprezzato, auguro una buona lettura.

Torino 25 agosto 2020