

# **Fisica della Materia 2**

## **A.A. 2024/2025<sup>1</sup>**

**Maura Sassetti**

<sup>1</sup>Ringrazio il Dott. Lucio Derin per avermi fornito la versione LaTeX dei suoi appunti relativi alle mie lezioni, dell'insegnamento di Fisica della Materia 2, svolte nell'A.A. 2023/2024.



# Indice

<b>1 Cristalli</b>	<b>7</b>
1.1 Introduzione . . . . .	7
1.2 Reticoli di Bravais . . . . .	8
1.2.1 Classificazione dei reticoli di Bravais . . . . .	9
1.3 Base di Atomi . . . . .	13
1.3.1 Esempi . . . . .	13
1.3.2 Volume totale del cristallo . . . . .	16
<b>2 Reticolo reciproco</b>	<b>19</b>
2.1 Introduzione . . . . .	19
2.2 Definizione di reticolo reciproco . . . . .	19
2.2.1 Espansione di una funzione periodica . . . . .	20
2.2.2 Prima zona di Brillouin . . . . .	23
<b>3 Teoria delle bande</b>	<b>27</b>
3.1 Introduzione . . . . .	27
3.2 Proprietà generali del moto di elettroni in un solido . . . . .	27
3.2.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer . . . . .	28
3.3 Teorema di Bloch . . . . .	30
3.4 Bande Elettroniche . . . . .	35
3.5 Metalli ed isolanti . . . . .	38
3.5.1 Riempimento delle bande . . . . .	38
3.5.2 Classificazione dei solidi in base alle loro proprietà di conduzione elettrica	40
<b>4 Applicazioni ed esempi di bande</b>	<b>47</b>
4.1 Introduzione . . . . .	47
4.2 Metodo del legame forte (Tight-Binding) . . . . .	47
4.2.1 Concetto di massa efficace . . . . .	53
4.3 Esempi di bande di alcuni tipici cristalli . . . . .	55
<b>5 Semiconduttori in equilibrio</b>	<b>59</b>
5.1 Introduzione . . . . .	59
5.2 Proprietà generali dei semiconduttori . . . . .	59
5.2.1 Lacune . . . . .	63
5.3 Legge di azione delle masse . . . . .	67
5.3.1 Semiconduttore intrinseco . . . . .	71
5.4 Drogaggio nei semiconduttori . . . . .	73

5.4.1	Livelli energetici in un semiconduttore drogato . . . . .	76
5.4.2	Distribuzione dei portatori in un semiconduttore drogato . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Fenomeni di trasporto</b>	<b>87</b>
6.1	Introduzione . . . . .	87
6.2	Approssimazione Semiclassica . . . . .	87
6.2.1	Velocità di gruppo . . . . .	89
6.2.2	Dinamica in presenza di campi esterni . . . . .	90
6.2.3	Tensore di Massa Efficace . . . . .	91
6.3	Trasporto elettrico nei solidi . . . . .	94
6.3.1	Sorgenti di scattering . . . . .	94
6.3.2	Conducibilità elettrica nei metalli . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Semiconduttori fuori equilibrio</b>	<b>99</b>
7.1	Introduzione . . . . .	99
7.2	Correnti elettriche nei semiconduttori . . . . .	99
7.2.1	Correnti di deriva . . . . .	99
7.2.2	Correnti di diffusione . . . . .	101
7.2.3	Correnti totali . . . . .	101
7.2.4	Equazione di continuità e processi di generazione e ricombinazione .	102
<b>8</b>	<b>Giunzione pn</b>	<b>107</b>
8.1	Introduzione . . . . .	107
8.2	Giunzione pn all'equilibrio . . . . .	107
8.2.1	Correnti di deriva e diffusione al contatto . . . . .	109
8.2.2	Potenziale elettrico interno e zona di svuotamento . . . . .	112
8.2.3	Piegamento delle bande . . . . .	113
8.3	Giunzione pn polarizzata . . . . .	116
8.3.1	Voltaggi all'interno della giunzione . . . . .	117
<b>9</b>	<b>Proprietà magnetiche nei solidi: prima parte</b>	<b>121</b>
9.1	Introduzione . . . . .	121
9.2	Richiami di elettromagnetismo classico . . . . .	121
9.2.1	Suscettività magnetica . . . . .	123
9.3	Teoria quantistica del magnetismo atomico . . . . .	125
9.3.1	Espressione statistica quantistica della magnetizzazione . . . . .	125
9.3.2	Hamiltoniana atomica in presenza di un campo magnetico . . . . .	127
<b>10</b>	<b>Proprietà magnetiche nei solidi: ferromagnetismo</b>	<b>137</b>
10.1	Introduzione . . . . .	137
10.2	Modello fenomenologico di Weiss . . . . .	137
10.3	Teoria microscopica: interazione di scambio . . . . .	145
10.4	Hamiltoniana di Heisenberg . . . . .	149
10.4.1	Caso a due elettroni . . . . .	149
10.4.2	Hamiltoniana di Heisenberg per un reticolo di spin . . . . .	150
10.4.3	Legami con il modello fenomenologico di Weiss . . . . .	151
10.5	Transizioni di fase . . . . .	154

10.5.1	Classificazione delle transizioni di fase . . . . .	154
10.5.2	Descrizione di Landau delle transizioni di fase . . . . .	156
<b>11</b>	<b>Superconduttività: prima parte</b>	<b>163</b>
11.1	Introduzione . . . . .	163
11.2	La scoperta della superconduttività . . . . .	163
11.3	Evidenze sperimentali della superconduttività . . . . .	165
11.3.1	Resistività di un superconduttore . . . . .	166
11.3.2	Proprietà magnetiche di un superconduttore . . . . .	167
Superconduttori di tipo I e II . . . . .	168	
11.3.3	Proprietà termodinamiche e gap energetico . . . . .	170
11.3.4	Cronologia delle principali scoperte sulla superconduttività . . . . .	172
11.4	Interazione attrattiva e modello di Cooper . . . . .	174
11.4.1	Interazione coulombiana tra elettroni nei metalli . . . . .	174
11.4.2	Interazione attrattiva tra elettroni . . . . .	175
11.4.3	Modello di Cooper per una coppia di elettroni . . . . .	179
11.5	Modello fenomenologico dei fratelli London . . . . .	186
<b>12</b>	<b>Superconduttività: seconda parte</b>	<b>191</b>
12.1	Introduzione . . . . .	191
12.2	Teoria di Ginzburg Landau per la transizione di fase superconduttiva . . . . .	191
12.2.1	Teoria di G-L per superconduttori omogenei . . . . .	192
12.2.2	Teoria di G-L per superconduttori non-omogenei e in presenza di un campo magnetico . . . . .	196
12.2.3	Quantizzazione del flusso magnetico . . . . .	200
12.2.4	Effetto Josephson . . . . .	202
12.3	Teoria BCS . . . . .	205
12.3.1	Introduzione alla procedura BCS per lo stato fondamentale . . . . .	205
12.3.2	Funzione d'onda variazionale a temperatura nulla . . . . .	207
12.3.3	Importanti medie quantistiche sullo stato variazionale . . . . .	209
12.3.4	Scelta dell'Hamiltoniana BCS . . . . .	212
12.3.5	Approccio Variazionale a T=0 . . . . .	214
12.3.6	Commenti . . . . .	222
12.4	Appendice su seconda quantizzazione . . . . .	229
12.4.1	Richiami alla scrittura in prima quantizzazione della funzione d'onda a molti fermioni . . . . .	229
12.4.2	Operatori di creazione e distruzione Fermionici . . . . .	230
12.4.3	Cambio di base e Operatori di campo . . . . .	232
12.4.4	Scrittura degli operatori in seconda quantizzazione . . . . .	233



# Capitolo 1

## Cristalli

### 1.1 Introduzione

In questo Capitolo descriveremo gli aspetti geometrici delle strutture cristalline, introducendo i reticolati di Bravais e il concetto di vettore di base.

Tratteremo solo i cristalli ideali, chiamati anche **monocristalli ideali**, che presentano una struttura ordinata di atomi che si ripetono in modo **regolare** e **periodico** nello spazio. Va detto che esistono deviazioni dalla precedente definizione molto comuni in natura. Ad esempio, deviazioni dall'approssimazione di monocristallo possono essere:

- policristalli: insieme di tanti monoscrittalli identici ma ciascuno di essi è ruotato rispetto agli altri in maniera casuale.
- solidi amorfi: non presentano un ordine a lungo range, le posizioni degli atomi non obbediscono alla simmetria traslazionale. Il reticolo risulta così topologicamente disordinato.

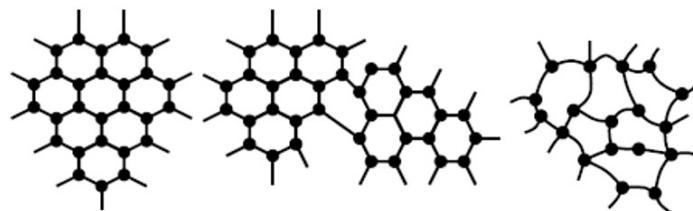


Figura 1.1: Diverse modalità di cristallizzazione: monocristallo, policristallo, cristallo amorfico.

Anche in un monocristallo possono essere presenti irregolarità, queste sono dovute a difetti o puntuali o di volume:

- difetti puntuali: impurezze interstiziali (atomi che si inseriscono in sedi non appartenenti al reticolo); di sostituzione (atomi di diversa specie che sostituiscono un atomo del cristallo in una sede reticolare); vacanze (mancanza di un atomo in una sede reticolare).
- difetti di volume: dislocazioni ed effetti di bordo.

Nella Figura che segue vengono mostrati alcuni esempi

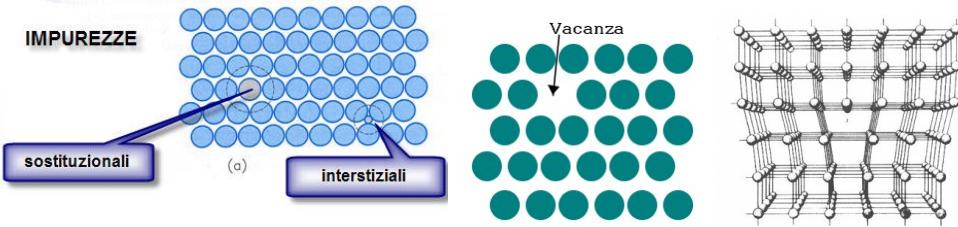


Figura 1.2: Esempi di difetti. Puntuali: impurezze sostituzionali, interstiziali e vacanze. Di volume: dislocazione.

Nel seguito ci occuperemo solo di monocrystalli ideali e descriveremo due importanti concetti per definire un cristallo:

- **il reticolo di Bravais.**
- **la base di atomi.**

## 1.2 Reticoli di Bravais

Il reticolo di Bravais identifica un insieme di punti regolari e periodici nello spazio le cui posizioni sono date dal generico vettore del reticolo:

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.2.1)$$

dove:

- gli  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sono vettori indipendenti non complanari detti **vettori primitivi** del reticolo;
- gli  $\{n_i\}$  sono una terna di numeri interi.

Notare che i vettori primitivi devono essere tali da racchiudere il minor volume possibile, compatibile con la traslazione del reticolo, altrimenti non sarà possibile identificare tutte le posizioni dei punti reticolari usando terne di  $n_i$  interi. La scelta dei vettori primitivi per descrivere un dato reticolo non è univoca. Vediamo in Figura un esempio di possibili coppie di vettori primitivi in un reticolo bidimensionale.

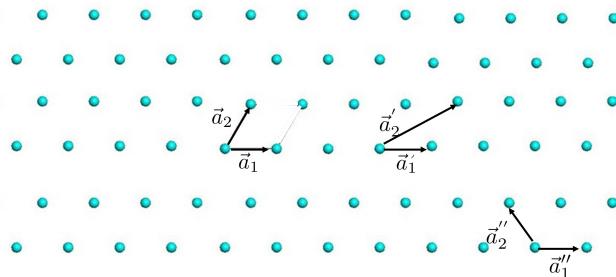


Figura 1.3: Diverse coppie di vettori primitivi, tutte accettabili per descrivere questo reticolo di Bravais.

Chiamiamo **cella primitiva o elementare** il volume racchiuso dal parallelepipedo sotteso dai vettori primitivi. Tale volume è il minimo possibile per poter ancora ricoprire tutto il cristallo. Il volume della cella primitiva è dato da:

$$\Omega_c = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)|. \quad (1.2.2)$$

Come vedremo nel seguito, il volume complessivo del monocristallo ideale verrà scelto come un multiplo del volume della cella primitiva.

In caso di cristalli bidimensionali, l'area della cella primitiva è data da:

$$S_c = |\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2|.$$

Notiamo che una cella primitiva contiene sempre solo un punto reticolare. Questo fatto può essere visto considerando, come esempio, un reticolo 2D quadrato (vedere Fig. 1.4): come possiamo vedere ogni punto reticolare della cella è condiviso con altre 4 celle per cui  $N_{punti\ ret} = 4 \cdot \frac{1}{4} = 1$ .

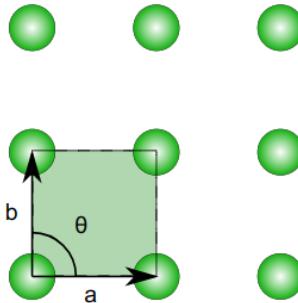


Figura 1.4: Reticolo 2D quadrato  $a = b$ ,  $\theta = 90^\circ$ .

### 1.2.1 Classificazione dei reticolati di Bravais

Per classificare un reticolo di Bravais occorre considerare le diverse simmetrie in esso presenti. Queste in generale sono di tipo

- traslazionale: ripetizione periodica del reticolo identificato dagli  $\mathbf{R}_n$ ;
- puntuale: operazioni di simmetria attorno ad un punto del reticolo che soddisfino *sempre* la simmetria traslazionale sottostante. Esempi di simmetrie puntuali sono le rotazioni che, applicate attorno ad un asse passante per un punto reticolare, riportano il reticolo in se stesso. Tra esse, a causa del vincolo di soddisfare sempre la simmetria traslazionale, esistono *solo* le seguenti rotazioni:  $2\pi, 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4, 2\pi/6$  e loro multipli. Noterete che manca, ad esempio, l'angolo di  $2\pi/5$ , e questo è dovuto al fatto che viola la simmetria traslazionale (non si può pavimentare un pavimento con soli pentagoni!). Oltre alle rotazioni ci sono le inversioni  $r \rightarrow -r$  o le rotinversioni (rotazione + inversione);

- composizioni delle precedenti.

Queste simmetrie nel loro insieme generano il gruppo completo di simmetria di un dato reticolato che coincide con il particolare reticolato di Bravais. Nel seguito, senza entrare nel dettaglio della teoria gruppale dei cristalli, vi ricordo i possibili reticolati di Bravais in dimensione 1D, 2D, 3D.

### Reticoli 1D

In una dimensione (1D) esiste solo un tipo di reticolato, formato da punti allineati su una retta separati da una distanza  $a$ , detta passo reticolare.

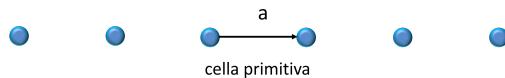


Figura 1.5: Reticolo di Bravais in 1D.

### Reticoli 2D

In due dimensioni (2D) esistono 5 diversi reticolati di Bravais. Abbiamo il reticolo: **obliquo, rettangolare, rettangolare centrato, quadrato, esagonale**.

In Figura sono riportati i 5 reticolati menzionati.

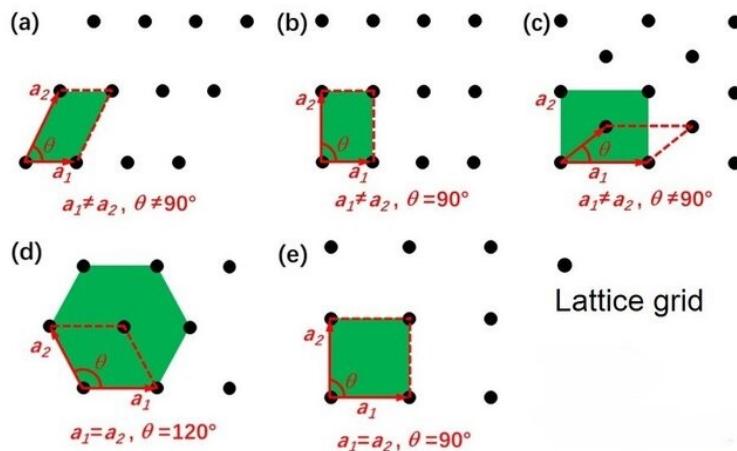


Figura 1.6: Reticoli di Bravais in 2D. (a) obliquo; (b) rettangolare; (c) rettangolare centrato; (d) esagonale; (e) quadrato. Le aree con perimetro rosso rappresentano le celle primitive.

Vediamo ora come classificare i precedenti reticolati utilizzando i vettori primitivi che li descrivono, ricordandosi che la scelta di questi ultimi non è univoca. Noi abbiamo scelto quelli disegnati in figura ed ora li rappresentiamo

**Reticolo obliquo.** Il reticolo obliquo è caratterizzato da vettori primitivi non ortogonali di moduli diversi:  $|a_1| \neq |a_2|$ ,  $\theta \neq 90^\circ$ .

**Reticolo rettangolare.** Il reticolo rettangolare è caratterizzato da vettori primitivi ortogonali di moduli diversi:  $|\mathbf{a}_1| \neq |\mathbf{a}_2|$ ,  $\theta = 90^\circ$ . Ad esempio:  $\mathbf{a}_1 = |\mathbf{a}_1|(1, 0)$ ,  $\mathbf{a}_2 = |\mathbf{a}_2|(0, 1)$ .

**Reticolo rettangolare centrato.** Il reticolo rettangolare centrato è caratterizzato da vettori primitivi con modulo diverso e ortogonali:  $|\mathbf{a}_1| \neq |\mathbf{a}_2|$  e  $\theta \neq 90^\circ$ .

**Reticolo esagonale.** Il reticolo esagonale è caratterizzato da vettori primitivi di modulo uguale:  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$  con angolo,  $\theta = 120^\circ$ . Ad esempio:

$$\mathbf{a}_1 = a(1, 0), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}).$$

**Reticolo quadrato.** Il reticolo quadrato è caratterizzato da vettori primitivi ortogonali e di modulo uguale:  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ ,  $\theta = 90^\circ$ . Ad esempio:

$$\mathbf{a}_1 = a(1, 0), \quad \mathbf{a}_2 = a(0, 1).$$

### Reticoli 3D

In tre dimensioni (3D) esistono 14 diversi reticoli di Bravais. Non entreremo nel dettaglio della descrizione riportando solo la Figura della loro struttura:

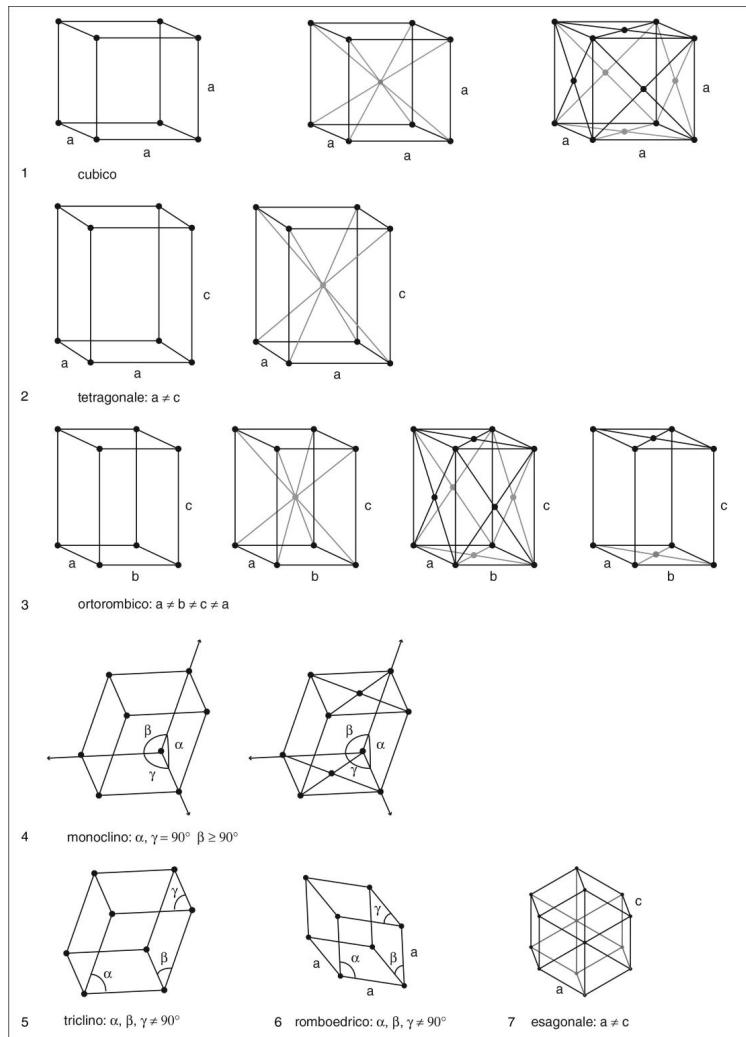


Figura 1.7: Reticoli di Bravais in 3D.

## 1.3 Base di Atomi

Finora abbiamo descritto i diversi reticolati di Bravais. Per rappresentare in maniera completa la struttura di un cristallo occorre però dire come è la distribuzione degli atomi rispetto ai punti reticolari del reticolo di Bravais. Si noti che i punti reticolari del reticolo di Bravais NON sono necessariamente le posizioni degli atomi ma rappresentano dei punti geometrici. Per definire un cristallo è necessario quindi dare la *base* di atomi attaccata ad ogni punto reticolare. Questo significa che, una volta identificata la cella primitiva del reticolo occorre dare le posizioni di tutti gli atomi della base che stanno nella cella primitiva. Nella figura che segue, ho rappresentato questo concetto. I pallini neri definiscono il reticolo di Bravais (gli  $R_n$ ), ad ogni pallino nero viene "incollata la base", nel caso del disegno si tratta di due atomi: il rosso che finisce sui pallini neri, e il blu che gli sta accanto. In questo modo passiamo dal reticolo di Bravais (a sinistra) al reticolo cristallino reale (a destra).

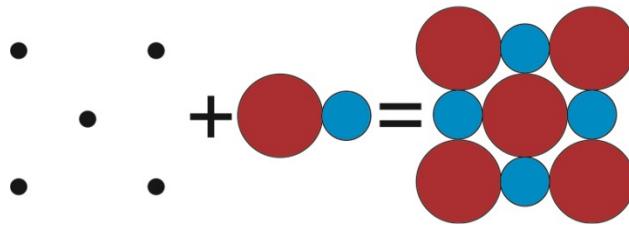


Figura 1.8: Cristallo con base di 2 atomi.

Ora formalizziamo quanto detto. Prendiamo un punto reticolare del reticolo di Bravais come origine degli assi, e definiamo i vettori primitivi  $\mathbf{a}_i$ . Gli atomi che compongono la base, che diciamo essere in numero pari a  $M \geq 1$ , sono identificati dai così detti vettori della base:

$$\mathbf{d}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3 \quad (1.3.1)$$

dove, in questo caso,  $x_j, y_j, z_j \in [0, 1] \subset \mathbb{R}$  e  $j = 1, \dots, M$  è l'indice che identifica gli atomi nella cella primitiva. La posizione degli atomi di tipo  $j$  sarà quindi data da:

$$\mathbf{R}_n^{(j)} = \mathbf{R}_n + \mathbf{d}_j.$$

Date queste definizioni, segue che il numero di atomi presente nella cella elementare **coincide** con il numero di vettori nella base di atomi. Se la base ha un solo atomo, avremo un solo vettore della base  $\mathbf{d}$  che solitamente si fa coincidere con l'origine del reticolo di Bravais  $\mathbf{d} = a(0, 0, 0)$ .

### 1.3.1 Esempi

Come primo esempio di un cristallo con vettori di base, vediamo il cristallo di sale da cucina: il Cloruro di Sodio  $NaCl$  che presenta 2 vettori della base. Come mostrato in Figura gli atomi di  $Na$  (neri) siedono su un reticolo cubico a facce centrali (fcc), anche quelli di  $Cl$  (bianchi) stanno anche su un fcc però questo è spostato lungo la diagonale. Cerchiamo ora di definire i vettori primitivi e quelli della base.

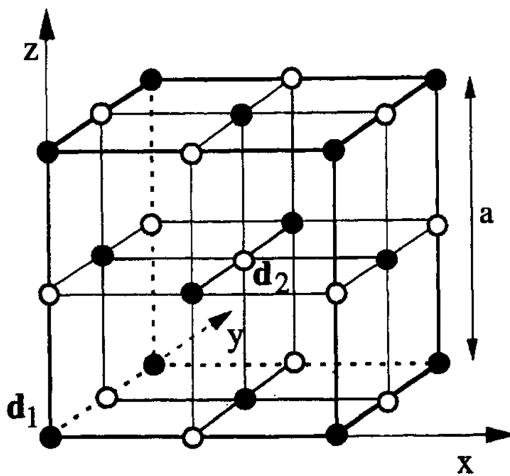


Figura 1.9: Struttura del Cloruro di Sodio (NaCl). Pallini neri: Na, pallini bianchi: Cl.

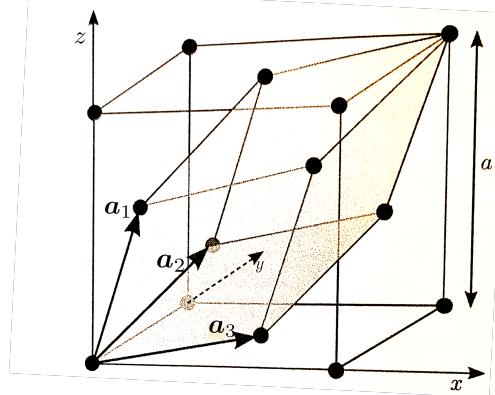


Figura 1.10: Reticolo di Bravais fcc.

Prendiamo come riferimento gli atomi del sodio (pallini neri). Iniziamo quindi a scrivere i vettori primitivi del reticolo fcc. Per comodità lo disegno in Fig. (1.10). I vettori primitivi sono rappresentati in Figura e valgono:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0, 1, 1), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 1), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, 0). \quad (1.3.2)$$

Usando le nostre notazioni per i vettori della base avremo che il vettore  $\mathbf{d}_1$ , che identifica gli atomi di *Na*, è  $\mathbf{d}_1 = a(0, 0, 0)$ , in altre parole gli atomi di Sodio siedono direttamente sul reticolo fcc. Per descrivere le posizioni degli atomi di *Cl* dobbiamo introdurre un altro vettore di base  $\mathbf{d}_2$  che sia lungo la diagonale (vedere la Fig. 1.9). Avremo:  $\mathbf{d}_2 = \frac{a}{2}(1, 1, 1)$ . In sintesi, tutti gli atomi di Sodio o Cloro sono rappresentati dai seguenti vettori:

$$R_n^{(Na)} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i + \mathbf{d}_1, \quad R_n^{(Cl)} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i + \mathbf{d}_2.$$

Nell'esempio appena discusso abbiamo visto che la base era necessaria per descrivere due tipi di atomi diversi. Esistono però molti casi in cui il cristallo è formato da un unico tipo di atomi ma necessita comunque di una base.

Per spiegare questo concetto farò un esempio di un importantissimo cristallo bidimensionale che negli ultimi anni è stato oggetto di intenso studio per le sue applicazioni tecnologiche e anche per il suo interesse teorico. Si tratta del cristallo di **grafene** formato da soli atomi di Carbonio, ottenuto sfogliando i fogli della grafite (quella che forma le nostre mine delle matite) fino ad avere un unico strato. Il grafene fu scoperto nel 2004.

Vi ricordo che la grafite è una forma cristallografica del carbonio, l'altra è il diamante. Quindi si tratta di cristalli con un solo tipo di atomi (il carbonio in questo caso). Vediamo ora nel dettaglio la struttura del grafene.

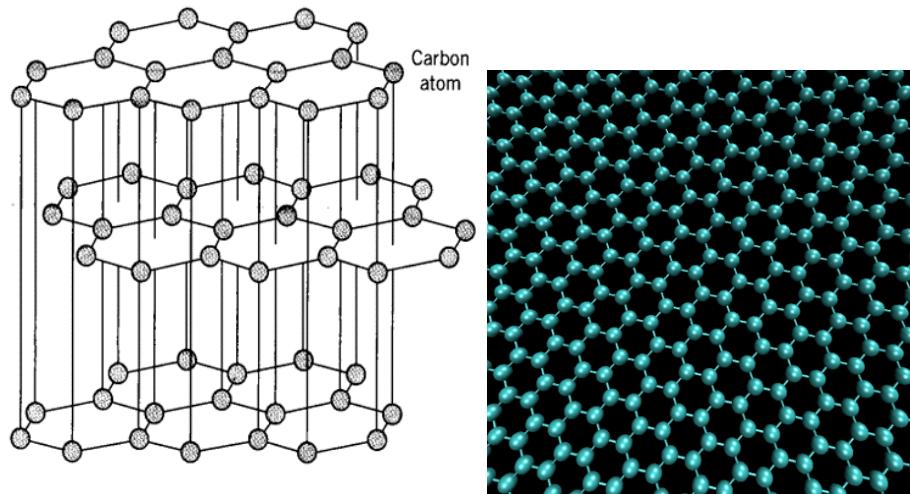


Figura 1.11: Grafite (a sinistra) e grafene (a destra).

Si tratta di un reticolo esagonale con un numero di vettori della base pari a 2. Vediamo perché. Nel disegno di Fig.1.12 (pannello alto) ho schematizzato il reticolo in cui vedete gli atomi di carbonio con due colori diversi (rosso e verde). I rossi identificano un reticolo di Bravais esagonale (vedere le linee blu). Gli atomi di carbonio verdi non fanno parte di questo reticolo e andranno quindi inseriti introducendo un altro vettore della base. Una possibile coppia di vettori primitivi del reticolo esagonale è:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}),$$

come mostrato nel secondo pannello della figura. I vettori della base saranno:

$$\mathbf{d}_1 = a(0, 0), \quad \mathbf{d}_2 = a\left(0, \frac{1}{\sqrt{3}}\right).$$

In questo modo  $\mathbf{d}_1$  descrive gli atomi rossi (neri nella Figura bassa), mentre  $\mathbf{d}_2$  quelli verdi (bianchi nella Figura bassa).

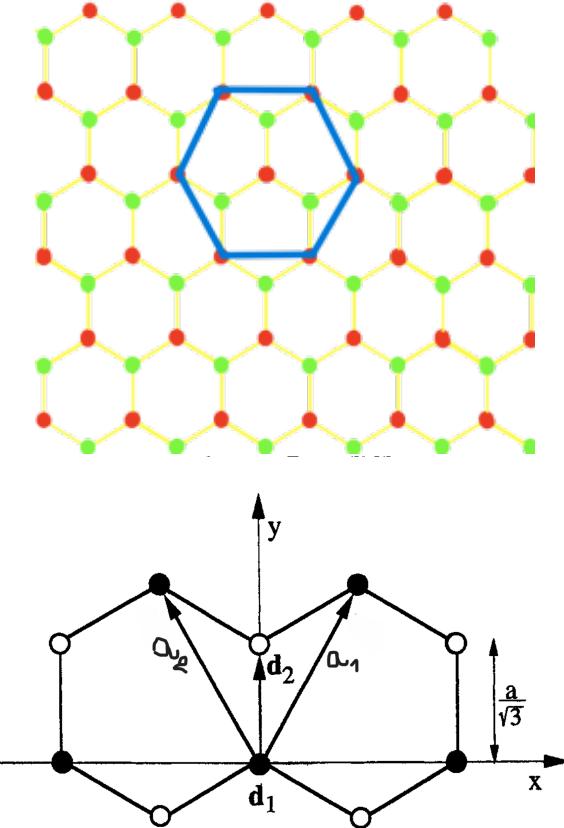


Figura 1.12: In alto: schema del reticolo esagonale con base del grafene. In basso: vettori primitivi e vettori della base del grafene.

### 1.3.2 Volume totale del cristallo

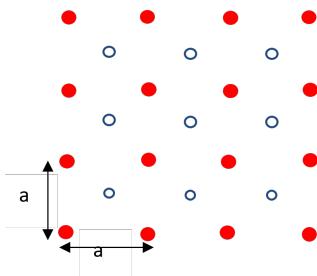
Chiudo questo Capitolo commentando sulla forma del volume macroscopico del cristallo. Ricordo che abbiamo chiamato con  $\Omega_c$  il volume della cella primitiva, ora consideriamo il volume  $V$  totale del cristallo. Per convenienza sceglieremo la forma del volume macroscopico come quella di un parallelepipedo che si estende per un numero intero  $\mathcal{N}_i$  di vettori primitivi nella direzione  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Avremo quindi la seguente relazione:

$$V = \mathcal{N}_1 \cdot \mathcal{N}_2 \cdot \mathcal{N}_3 |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)| = \mathcal{N} \Omega_c$$

dove  $\mathcal{N} = \mathcal{N}_1 \cdot \mathcal{N}_2 \cdot \mathcal{N}_3$  è il numero totale di celle primitive contenute nel cristallo. In definitiva, consideriamo il cristallo costituito da un numero intero di celle primitive. Questa scelta, seppure non sempre verificata, non influenzerebbe le proprietà di volume del cristallo, a cui siamo interessati, a causa della grande differenza di volume tra cella primitiva e cristallo che rende ininfluenti gli effetti di bordo.

**Esercizio 1.1**

Si consideri un ipotetico cristallo bidimensionale formato da due tipi di atomi *A* (pallino rosso) e *B* (pallino bianco) come mostrato in Figura.



- Dire di quale reticolo di Bravais si tratti e scrivere una coppia di vettori primitivi.
- Scrivere i generici vettori  $\mathbf{R}_n^{(A)}$  e  $\mathbf{R}_n^{(B)}$  che identificano le posizioni degli atomi *A* e *B*.



# Capitolo 2

## Reticolo reciproco

### 2.1 Introduzione

In questo Capitolo introdurremo il reticolo reciproco. Iniziamo definendolo in maniera formale. Vedremo nella seconda parte del Capitolo la motivazione fisica per introdurre tale definizione e alcuni esempi.

### 2.2 Definizione di reticolo reciproco

Nel Capitolo precedente abbiamo visto che ad ogni struttura cristallina corrisponde un preciso reticolo di Bravais, definito dai vettori  $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ . Ora ad ogni reticolo di Bravais diretto associamo un reticolo reciproco nel seguente modo.

Introduciamo 3 vettori  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  che soddisfino la relazione

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.2.1)$$

Questi nuovi vettori si chiamano vettori primitivi del reticolo reciproco. Con essi possiamo costruire tutti i punti del reticolo reciproco identificati dai vettori

$$\mathbf{G}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.2.2)$$

con gli  $m_1, m_2, m_3$  numeri interi incluso lo zero. Faccio alcune osservazioni generali:

- ogni reticolo diretto ha associato un solo reticolo reciproco;
- la relazione (2.2.1) permette di costruire il reticolo reciproco dal diretto e viceversa;
- il reticolo reciproco è ancora un reticolo di Bravais, ma non è detto che sia lo stesso di quello del reticolo diretto;
- le dimensione dei vettori  $\mathbf{b}_i$  sono l'inverso di una lunghezza ( $\{\mathbf{b}_j\} = \text{lunghezza}^{-1}$ ), le dimensioni cioè di un vettore d'onda;

- il reticolo reciproco **non dipende** dalla base di atomi presente nel cristallo, ma solo dal reticolo di Bravais diretto del cristallo stesso. Questo significa che cristalli con lo stesso reticolo sottostante di Bravais, ma con vettori della base diversi, avranno lo stesso reticolo reciproco.

La relazione (2.2.1) può essere facilmente risolta per ottenere i vettori primitivi del reticolo reciproco. Qui scrivo cosa otteniamo nel caso 3D:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega_c}(\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3); \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega_c}(\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1); \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega_c}(\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2),$$

dove vi ricordo che con  $\Omega_c$  ho indicato il volume della cella primitiva del reticolo diretto ( $\Omega_c = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)|$ ). Vi lascio come esercizio di dimostrare che il volume  $V_c$  della cella primitiva del reticolo reciproco (definito dai tre vettori  $\mathbf{b}_i$ ) è dato in 3D da  $V_c = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_c}$ . Nel caso 2D avremo che l'area  $A_c$  della cella primitiva del reticolo reciproco è  $A_c = \frac{(2\pi)^2}{S_c}$ .

### 2.2.1 Espansione di una funzione periodica

Vedremo nei prossimi Capitoli l'importanza che riveste il reticolo reciproco. Qui mi limiterò a descrivere un suo importante utilizzo.

In un cristallo ideale una qualunque proprietà fisica locale, che chiamiamo genericamente  $f(\mathbf{r})$ , come ad esempio la densità di carica elettronica o di particelle, possiede la periodicità traslazionale del reticolo diretto. Possiamo quindi scrivere la seguente condizione

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n). \quad (2.2.3)$$

Tali funzioni possono quindi essere espanso in serie di Fourier:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} f_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{G}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.2.4)$$

dove gli  $f_{\mathbf{m}}$  sono i coefficienti di Fourier (li discutiamo tra poco) e i  $\mathbf{G}_{\mathbf{m}}$  vedremo ora che, imponendo la condizione di periodicità  $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ , sono proprio i vettori del reticolo reciproco. Abbiamo infatti:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) &\implies \sum_{\mathbf{m}} f_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{G}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{m}} f_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{G}_{\mathbf{m}} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)} \implies \\ e^{i\mathbf{G}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{R}_n} &= 1 \implies \mathbf{G}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi N, \quad N \in \mathbb{Z}. \end{aligned}$$

Notiamo ora che se i  $\mathbf{G}_{\mathbf{m}}$  appartengono al reticolo reciproco e cioè sono dati da:

$$\mathbf{G}_{\mathbf{m}} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.2.5)$$

allora la condizione che ci serve sopra  $\mathbf{G}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi N$  è automaticamente soddisfatta vista la relazione  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ .

### Coefficienti dell'espansione sul reticolo reciproco

Calcoliamo ora i coefficienti  $f_m$  dell'espansione di Fourier:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_m f_m e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} \implies f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} = \sum_m f_m e^{i(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n) \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.2.6)$$

Integriamo ora ambo i membri dell'ultima equazione sul volume della cella primitiva  $\Omega_c$ . Otteniamo:

$$\int_{\Omega_c} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} dV = \sum_m f_m \int_{\Omega_c} e^{i(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_n) \cdot \mathbf{r}} dV = \sum_m f_m \delta_{m,n} \Omega_c = f_n \Omega_c.$$

Avremo quindi, rinominando  $\mathbf{n}$  con  $\mathbf{m}$ :

$$f_m = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} dV \quad (2.2.7)$$

### Esempio

Consideriamo un cristallo 1D di passo  $a$  con una densità di elettroni  $\rho(x)$  rappresentata dalla funzione:

$$\rho(x) = \rho_0 \left[ 1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \right].$$

Trovare la sua rappresentazione in serie di Fourier e i corrispondenti coefficienti.

Stiamo trattando un cristallo unidimensionale nella direzione  $x$ . Il vettore primitivo del reticolo diretto di Bravais è  $a_1 = a$  (essendo 1D non metto segni di vettore). Il "volume" (qui è una lunghezza) della cella primitiva è  $\Omega_c = a$ . I vettori  $R_n$  sono quindi

$$R_n = na$$

con  $n$  intero (negativo, positivo o nullo). Il corrispondente vettore del reticolo reciproco è  $b_1 = 2\pi/a$  con i vettori  $G_m$  dati da:

$$G_m = mb_1 = \frac{2\pi m}{a}.$$

La funzione  $\rho(x)$  ha la periodicità del reticolo  $\rho(x) = \rho(x + a)$ , come si vede in Figura.

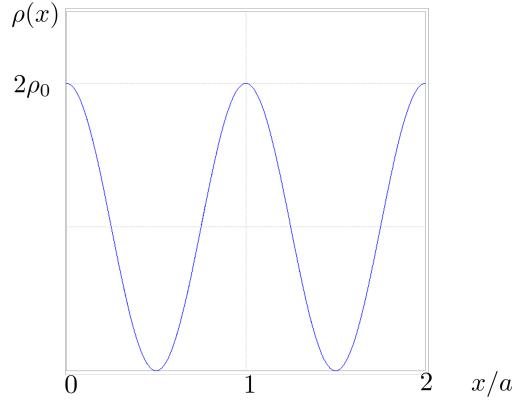


Figura 2.1: Densità elettronica

La sua rappresentazione è:

$$\rho(x) = \sum_m \rho_m e^{iG_m x}$$

Utilizzando ora l'espressione (2.2.7), adattata al caso 1D, abbiamo

$$\rho_m = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x) e^{-iG_m x} dx = \rho_0 \left[ \delta_{m,0} + \frac{1}{2} \delta_{m,\pm 1} \right]. \quad (2.2.8)$$

Quindi in questo caso solo 3 componenti di Fourier sono diverse da zero:  $m = 0, m = \pm 1$ .

### 2.2.2 Prima zona di Brillouin

La cella primitiva del reticolo reciproco, per convenzione, è scelta con un preciso algoritmo di costruzione:

- Si sceglie come origine un punto reticolare del reticolo reciproco e si tracciano i vettori che collegano questo punto ai punti reticolari vicini;
- si tracciano i piani (rette in 2D) che bisecano perpendicolarmente questi vettori;
- il volume (superficie in 2D) più interno racchiuso da questi piani bisettori è la cella primitiva del reticolo reciproco, detta **prima zona di Brillouin**.

Questa costruzione può essere iterata scegliendo il secondo volume delimitato da altri piani, dando origine alla seconda zona di Brillouin, e così via. Si noti che a partire dalla seconda zona di Brillouin non è detto che tali zone siano tra loro connesse.

#### Esempio

Vediamo nel dettaglio la costruzione della prima zona di Brillouin per un reticolo di Bravais bidimensionale rettangolare riprodotto in Figura

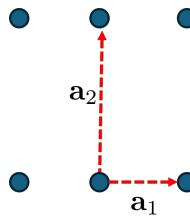


Figura 2.2: Reticolo diretto rettangolare

I vettori primitivi di questo reticolo sono disegnati in Figura e sono:

$$\mathbf{a}_1 = |\mathbf{a}_1|(1, 0); \quad \mathbf{a}_2 = |\mathbf{a}_2|(0, 1)$$

Ora usando la relazione (2.2.1) possiamo facilmente ottenere i vettori  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  del reticolo reciproco. Infatti  $\mathbf{b}_1$  deve essere ortogonale ad  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{b}_2$  a  $\mathbf{a}_1$ . Avremo quindi:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_1|}(1, 0); \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_2|}(0, 1)$$

In questo modo sono anche opportunamente normalizzati. Li potete vedere disegnati nella Figura che segue dove ho riportato anche la costruzione della prima e della seconda zona di Brillouin. La prima zona è quella tratteggiata e come potete vedere è l'area racchiusa bisecando i 4 vettori (2 lunghi come  $|\mathbf{b}_2|$  e due lunghi come  $|\mathbf{b}_1|$ ) che partono dall'origine. La seconda zona consiste di 4 pezzi distinti e si ottiene bisecando vettori un po' più lunghi.

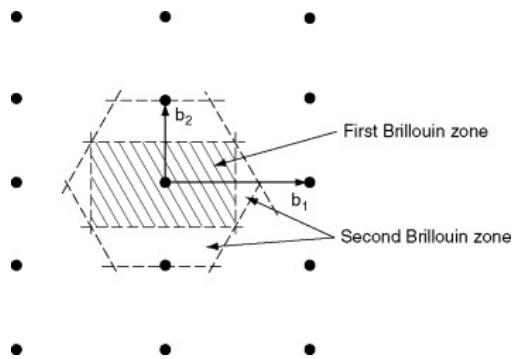


Figura 2.3: Prima e seconda zona di Brillouin del reticolo rettangolare

Concludo con questi esempi mostrando le prime 6 zone di Brillouin di un reticolo quadrato

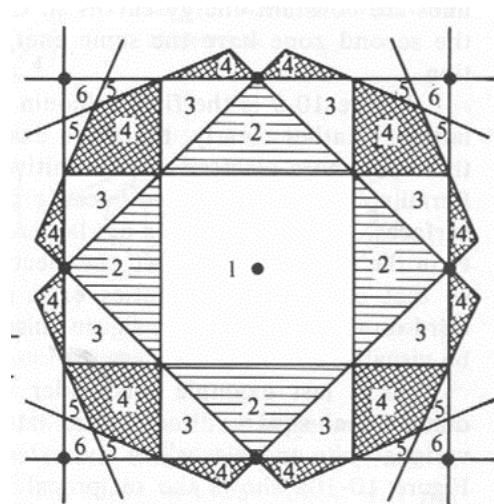
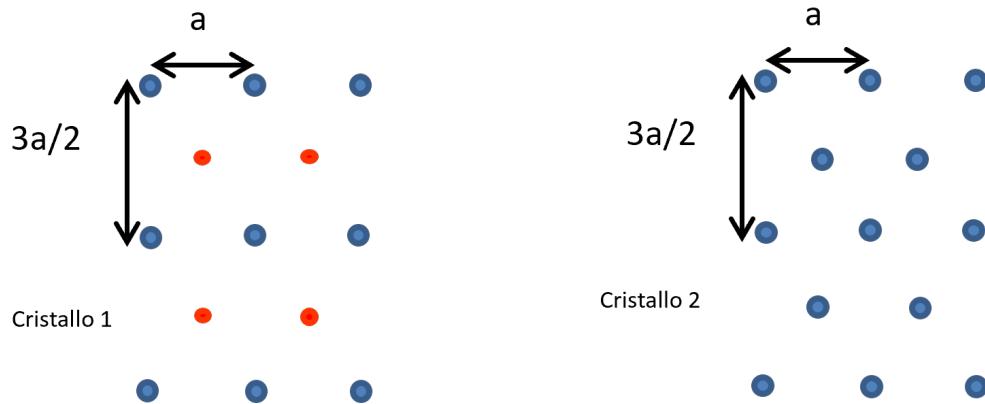


Figura 2.4: Le prime 6 zone di Brillouin di un reticolo quadrato.

**Esercizio 2.1**

Si considerino due ipotetici cristalli bidimensionali (cristallo 1 e cristallo 2). Il primo è formato da due tipi di atomi *A* e *B*, il secondo solo da atomi di tipo *A* (vedi Figura).



- Scrivere per entrambi i cristalli una coppia di vettori primitivi  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  del loro reticolo diretto e i vettori della base. Determinare il reticolo di Bravais corrispondente ai due cristalli.
- Costruire i vettori primitivi  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  del reticolo reciproco dei due cristalli e disegnarne la relativa prima zona di Brillouin.
- Supponendo che gli atomi *A* abbiano 5 elettroni e che i *B* ne abbiano 7, determinare il numero di elettroni per cella primitiva nei due cristalli.



# Capitolo 3

## Teoria delle bande

### 3.1 Introduzione

In questo Capitolo iniziamo uno degli argomenti cardine della fisica dello stato solido che riguarda la trattazione quantistica del moto degli elettroni in un solido. Lo scopo finale sarà quello di mostrarvi come studiando il moto degli elettroni sia possibile capire, dal punto di vista microscopico, l'esistenza di materiali che conducono molto bene (metalli) o molto male (isolanti). Per arrivare a questo studieremo quella che va sotto il nome della teoria delle bande. Iniziamo però per gradi dimostrando alcune proprietà generali del moto elettronico.

### 3.2 Proprietà generali del moto di elettroni in un solido

Un solido è costituito da un grande numero di elettroni e nuclei in mutua interazione. Studiare la dinamica di questi sistemi a molti corpi è quindi un compito molto complicato. Vedremo tra poco come semplificare questa trattazione grazie alla diversità delle masse degli elettroni e dei nuclei. Ricordo che gli elettroni hanno

$$\text{massa : } m_e \approx 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}, \quad \text{carica : } e_e = -e \approx -1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Notare che ho scelto il simbolo  $e > 0$ . Questa convenzione la useremo in tutto il corso. Per i nuclei (ioni) del cristallo la massa dipenderà dal numero di protoni e neutroni in essi presenti. La massa  $m_p$  del protone e quella  $m_n$  del neutrone sono molto simili  $m_p \approx m_n \approx 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ; la carica del protone è opposta a quella dell'elettrone:  $e_p = e \approx 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Possiamo subito vedere che esiste una grande differenza tra le masse degli elettroni e quelli dei nucleoni:

$$\frac{m_e}{m_{p,n}} \simeq 10^{-3}.$$

Questo ci consentirà di separare le scale della dinamica degli elettroni (molto veloci) dai nucleoni (molto più lenti).

Faccio inoltre notare che gli elettroni nei solidi si muovono con una velocità che ha valori al più di  $v \simeq 10^6 \text{ m/s} \ll c$  ( $c$  velocità della luce  $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ), quindi possiamo descriverli

con la meccanica quantistica non relativistica cioè con l'equazione di Schroedinger e non con quella di Dirac.

Per capire la portata della difficoltà di descrivere tutte queste particelle scriviamo l'Hamiltoniana totale del sistema con  $N_e$  elettroni e  $N_N$  nuclei (ioni). Avremo:

$$H_{\text{tot}} = K_e + K_N + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN}$$

dove:

$K_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e}$  contributo cinetico degli elettroni;

$K_N = \sum_{i=1}^{N_N} \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i}$  contributo cinetico dei nuclei (massa del nucleo  $i$ -esimo pari a  $M_i$ );

$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_N} \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$  energia potenziale di repulsione coulombiana tra i nuclei ( $z$  numero atomico);

$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  energia potenziale di repulsione coulombiana tra gli elettroni;

$V_{eN} = - \sum_{i,j}^{N_e, N_N} \frac{z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}$  energia potenziale di attrazione coulombiana nucleo-elettrone.

Lo scopo è quello di risolvere l'equazione stazionaria di Schroedinger che contempla tutte le particelle, cioè:

$$H_{\text{tot}}\phi = \mathcal{E}\phi,$$

dove

$$\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_N})$$

è la funzione d'onda complessiva che dipende dalle coordinate  $\mathbf{r}_i$  degli elettroni e  $\mathbf{R}_i$  dei nuclei,  $\mathcal{E}$  è l'autovalore di energia complessiva del sistema.

### 3.2.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer

E' chiaro che risolvere questo problema a molti corpi è un compito quasi impossibile. Tuttavia, dato il rapporto delle masse  $\frac{m_e}{M_N} \ll 1$ , è ragionevole pensare che gli elettroni siano in grado di raggiungere la loro configurazione stazionaria in tempi trascurabili rispetto al moto dei nuclei. Questo consente di separare il moto degli elettroni (veloci) da quelli degli ioni (lenti). Pertanto, è possibile studiare il moto degli elettroni considerando i nuclei fissi nelle loro posizioni di equilibrio. Nel caso ad esempio di un reticolo senza base queste posizioni saranno uguali alle posizioni  $\mathbf{R}_n$  dei vettori del reticolo di Bravais. Se avessimo la base avremmo  $\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_j$ , con  $j = 1, \dots, M$  che indicizza gli  $M$  vettori della base. Questa approssimazione va sotto il nome di **approssimazione adiabatica** o di **Born-Oppenheimer** (dai nomi di coloro che la introdussero). E' possibile rendere questa approssimazione sistematica, si tratta di una espansione nel rapporto delle masse  $m_e/M_N$  che ha come termine zero

dell'espansione quello con i nuclei fissi trattati cioè con massa infinita. Noi non entreremo nel dettaglio di questo procedimento e direttamente ne diamo solo il risultato.

L'approssimazione adiabatica consiste quindi nel considerare una equazione stazionaria di Schroedinger relativa **solo** agli elettroni, trattando i nuclei come **fissi**:

$$H_e \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = E_e \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}), \quad (3.2.1)$$

dove

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + U(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

è l'Hamiltoniana degli elettroni, con  $U(\mathbf{r})$  energia attrattiva tra l'elettrone e i nuclei che scrivo per semplicità per un reticolo senza base:

$$U(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{n}} \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|}.$$

Qui  $\mathbf{R}_n$  sono le posizioni di equilibrio dei nuclei e sono viste come variabili classiche. In Figura ho rappresentato uno schizzo di un tipico potenziale  $U(\mathbf{r})$ , per comodità l'ho disegnato in 1D. I pallini neri rappresentano le posizioni dei nuclei. Essendo questi distribuiti su un reticolo di Bravais, ne risulta che il potenziale  $U(\mathbf{r})$ , presenterà la stessa periodicità del reticolo

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$$

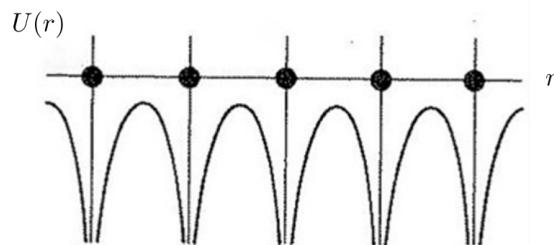


Figura 3.1: Potenziale cristallino.

### Approssimazione di elettroni indipendenti

L'equazione di Schroedinger (3.2.1), anche se non contiene più la dinamica dei nuclei, è comunque molto complicata perché contiene l'interazione Coulombiana tra gli elettroni. Questo termine, essendo a 2 corpi, complica ancora troppo la risoluzione analitica e per ovviare a questo problema si considera una seconda approssimazione detta di **campo medio - Hartree**. Questa considera gli elettroni come indipendenti fra loro e tratta quindi il moto di un singolo elettrone che si muove in un potenziale efficace determinato dalla somma di

quello generato dai nuclei ( $U(\mathbf{r})$ ) appena discusso e da un potenziale dovuto al contributo Coulombiano mediato su tutti gli altri elettroni ( $V_{\text{coul}}^{(\text{medio})}(\mathbf{r})$ ).

Volutamente non entrerò nel dettaglio di come fare questa media, il punto chiave è che con questa ulteriore approssimazione ci riduciamo a considerare gli elettroni come **indipendenti** tra loro. L'interazione Coulombiana che è a due corpi è sostituita con un potenziale medio a un corpo, dipenderà cioè solo dall'operatore posizione  $\mathbf{r}$  del singolo elettrone e non da due. Così si separa il problema elettronico considerando la dinamica del singolo elettrone. La funzione d'onda complessiva a  $N_e$  elettroni sarà quindi scritta come sovrapposizione di funzioni d'onda di singolo elettrone considerando la statistica fermionica (ottenuta con il determinante di Slater).

L'equazione di Schroedinger da risolvere per il singolo elettrone, al netto dell'approssimazione di Born-Oppenheimer e di elettroni indipendenti, risulta quindi:

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (3.2.2)$$

dove  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) + V_{\text{coul}}^{(\text{medio})}(\mathbf{r})$  è il potenziale efficace che racchiude il contributo dei nuclei e il potenziale Coulombiano medio generato dagli altri elettroni. In generale non è semplice scrivere una forma esplicita, ma quello che sicuramente sappiamo è che dovrà rispettare la simmetria traslazionale del reticolo e quindi sarà invariante per traslazioni del reticolo stesso:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (3.2.3)$$

Tale potenziale è genericamente chiamato **potenziale cristallino**.

Chiudo questa parte ricordando che dalla proprietà (3.2.3) il potenziale cristallino sarà espandibile in serie (vedere Capitolo 2)

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} U_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{G}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{r}}, \quad \text{con} \quad U_{\mathbf{m}} = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{r}} dV \quad (3.2.4)$$

Inoltre, essendo  $U(\mathbf{r})$  reale avremo che

$$U_{-\mathbf{m}} = U_{\mathbf{m}}$$

### 3.3 Teorema di Bloch

Da adesso in avanti ci concentreremo sullo studio dell'equazione di Schroedinger di singolo elettrone, scritta in Eq.(3.2.2). Lo scopo sarà quello di studiare delle proprietà generali della funzione d'onda  $\psi(\mathbf{r})$  e delle corrispondenti energie  $\varepsilon$  senza esplicitare una particolare forma del potenziale cristallino  $U(\mathbf{r})$  ma sfruttando solo la proprietà (3.2.3) di periodicità rispetto al reticolo di Bravais. Inizio illustrando il teorema detto di Bloch che dimostra importanti proprietà della funzione d'onda e delle energie usando **solo** l'invarianza traslazionale discreta

di  $U(\mathbf{r})$ . Questo teorema è un caposaldo della teoria delle bande e quindi lo vedremo in dettaglio. A tale scopo, definiamo l'operatore di traslazione sul reticolo:

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.3.1)$$

che trasla un generica funzione  $f(\mathbf{r})$  di un vettore  $\mathbf{R}$  del reticolo di Bravais del cristallo. Notiamo che l'Hamiltoniana  $H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right]$  è invariante sotto l'azione di (3.3.1), perché ha la periodicità del reticolo. Avremo quindi:

$$T_{\mathbf{R}}H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r} + \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r})T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$

da cui deduciamo che l'operatore  $T_{\mathbf{R}}$  commuta con l'Hamiltoniana:

$$[H, T_{\mathbf{R}}] = 0. \quad (3.3.2)$$

Possiamo quindi scegliere una base comune di autostati per  $H$  e per  $T_{\mathbf{R}}$ :

$$\begin{cases} H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \\ T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \end{cases} \quad (3.3.3)$$

Ora utilizziamo il fatto che il generico operatore  $T_{\mathbf{R}}$  appartiene al gruppo delle traslazioni discrete e quindi deve soddisfare le seguenti proprietà:

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'},$$

Queste si riflettono sugli autovalori di  $T_{\mathbf{R}}$  con la condizione:

$$c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}') = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}'). \quad (3.3.4)$$

Imponiamo ora la normalizzazione della funzione d'onda, sia per  $\psi(\mathbf{r})$  che per la funzione traslata  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ . Avremo:

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = \int |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 dV = \int |c(\mathbf{R})|^2 |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = 1,$$

da cui otteniamo il vincolo

$$|c(\mathbf{R})|^2 = 1. \quad (3.3.5)$$

Mettendo assieme le condizioni (3.3.4) e (3.3.5), otteniamo l'unica forma possibile per gli autostati  $c(\mathbf{R})$ :

$$c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (3.3.6)$$

con  $\mathbf{k}$  un qualsiasi vettore d'onda. Notiamo che in generale, essendo  $\mathbf{k}$  un vettore d'onda può essere espresso usando la base dei  $\mathbf{b}_i$  dello spazio reciproco

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3, \quad (3.3.7)$$

con  $x_1, x_2, x_3$  una terna di numeri reali. Attenzione che in generale i vettori  $\mathbf{k}$  non sono necessariamente dei vettori del reticolo reciproco perché la terna degli  $x$  non è fatta necessariamente di numeri interi!

Abbiamo ora tutti gli ingredienti per enunciare il teorema di Bloch relativo alla proprietà della funzione d'onda quando viene traslata. Usando le Eqs. (3.3.3) e (3.3.6) si ottiene:

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{R}) \cdot \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$

quindi la funzione d'onda traslata acquista una fase rispetto a quella non traslata

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}). \quad (3.3.8)$$

Notiamo che la funzione d'onda **non** è periodica sul reticolo: la traslazione infatti comporta l'aggiunta della fase  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ . Questa proprietà implica però che la densità di probabilità è una funzione periodica sul reticolo. Infatti si ha:

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (3.3.9)$$

La funzione  $\psi(\mathbf{r})$  è detta funzione d'onda di Bloch.

Voglio ora scrivere la funzione d'onda in un modo alternativo in maniera che sia più evidente la sua struttura. Partiamo dall'Eq.(3.3.8) e dividiamo ambo i membri per  $e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}$ , segue che:

$$\frac{\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})}{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}} = \frac{\psi(\mathbf{r})}{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}},$$

definiamo ora:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\psi(\mathbf{r})}{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}.$$

Si può quindi vedere facilmente che  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  è periodica sul reticolo, infatti:

$$\frac{\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})}{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \frac{\psi(\mathbf{r})}{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Dalla definizione di  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  possiamo riscrivere la **funzione d'onda di Bloch** nel seguente modo del tutto equivalente a quello ottenuto nella (3.3.8):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.3.10)$$

Notare che ho esplicitato in  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  la dipendenza dal vettore d'onda  $\mathbf{k}$  che indicizza le varie funzioni d'onda. Questa forma ci dice che le autofunzioni dell'Hamiltoniana sono composte da due parti:

- un'onda piana (soluzione dell'Hamiltoniana libera)  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ;
- una funzione periodica sul reticolo  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  che modula l'onda piana.

Un tipico andamento è riportato in Figura (3.2) nel caso 1D:

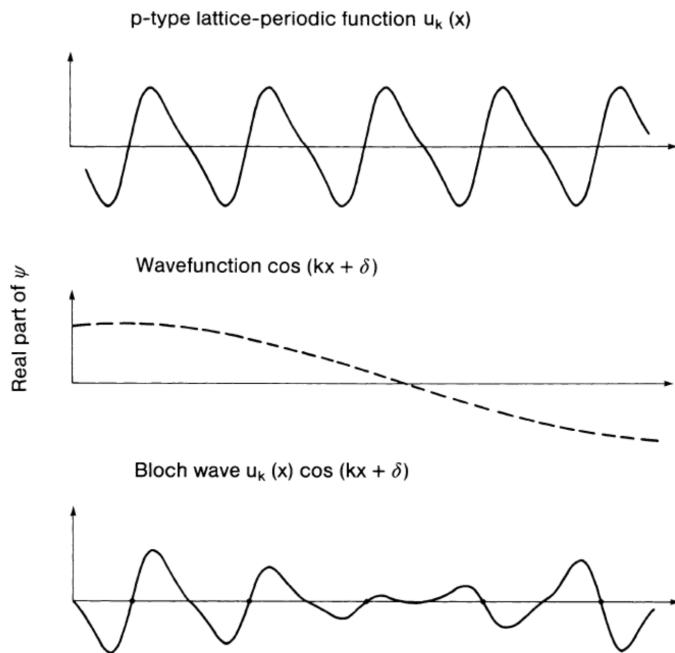


Figura 3.2: Funzione d'onda di Bloch in 1D.

Abbiamo sopra introdotto il vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , che usualmente viene chiamato anche momento cristallino. Ora vorrei fare alcuni commenti sul significato fisico di questo vettore.

- Dal teorema di Bloch risulta evidente che  $\mathbf{k}$  indicizza le funzioni d'onda e quindi è il numero quantico caratteristico dell'invarianza traslazionale discreta.
- Osserviamo che  $\hbar\mathbf{k}$  NON rappresenta l'autovalore dell'impulso  $\mathbf{p}$  dell'elettrone, come sarebbe se il potenziale periodico in (3.2.2) fosse nullo (e quindi  $H$  fosse invariante per traslazioni continue). Infatti, nel caso di un cristallo,  $H$  è invariante solo per traslazioni discrete definite dai vettori del reticolo, e quindi in generale  $[H, \mathbf{p}] \neq 0$ . Segue che l'autofunzione  $\psi_{\mathbf{k}}$  non è autofunzione dell'impulso  $\mathbf{p}$ .

### Condizioni al contorno per $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ .

La scelta tipica che si fa nella trattazione dei solidi è quella di imporre alla funzione d'onda delle condizioni al contorno periodiche rispetto ai bordi macroscopici del cristallo. Ricordo

che nel Capitolo 1 abbiamo scelto che il volume totale del cristallo si estendesse per un numero intero  $\mathcal{N}_j$  di vettori primitivi per ogni direzione  $j = 1, 2, 3$ . Richiedere quindi condizioni al contorno periodiche significa imporre la seguente relazione per le tre direzioni:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathcal{N}_j \mathbf{a}_j)$$

Ora ricordiamo che  $\mathcal{N}_j \mathbf{a}_j$  è un generico vettore del reticolo diretto e quindi possiamo applicare il teorema di Bloch appena dimostrato. Avremo quindi:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathcal{N}_j \mathbf{a}_j) = e^{i\mathcal{N}_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}),$$

dove nell'ultima uguaglianza ho riportato le condizioni periodiche. Per soddisfare questa relazione è necessario imporre:

$$e^{i\mathcal{N}_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} = 1 \quad \text{e quindi} \quad \mathcal{N}_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi m_j,$$

con  $m_j$  numero intero. Ricordando che possiamo espandere i vettori d'onda sulla base dei vettori del reticolo reciproco come:  $\mathbf{k} = \sum_i x_i \mathbf{b}_i$ , e il legame tra vettori diretti e inversi, abbiamo che:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi x_j$$

e quindi mettendo insieme le due relazioni si ottiene:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi x_j = 2\pi \frac{m_j}{\mathcal{N}_j} \implies x_j = \frac{m_j}{\mathcal{N}_j}. \quad (3.3.11)$$

Grazie a questo risultato troviamo che i vettori d'onda risultano sempre **discreti** con la seguente discretizzazione:

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{\mathcal{N}_j} \mathbf{b}_i. \quad (3.3.12)$$

Notare che questa discretizzazione **non** è quella dei vettori  $\mathbf{G}_m$  del reticolo reciproco che vanno come  $\mathbf{G}_m = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{b}_i$ . Come possiamo vedere essendo  $\mathcal{N}_i$  un numero macroscopico abbiamo che la discretizzazione dei vettori  $\mathbf{k}$  è molto più densa di quella dei vettori  $\mathbf{G}_m$ . Vediamo per chiarire questo concetto un esempio in 1D.

### Esempio

Consideriamo un cristallo in una dimensione di passo  $a$ , come mostrato in Figura 3.3 (lato sinistro). Il cristallo è lungo  $L$  e contiene un numero  $\mathcal{N}$  di celle primitive in modo che  $L = \mathcal{N}a$ . Abbiamo visto che possiamo scrivere i vettori del reticolo diretto  $R_n$  e quelli del reciproco  $G_m$  come:

$$R = na, \quad G_m = mb = \frac{2\pi m}{a},$$

dove ricordo che  $b = 2\pi/a$  è il vettore primitivo del reticolo reciproco. Nella parte di destra della Figura ho disegnato i vettori  $G_{\pm 1}$  e riportato in rosso l'estensione della I zona di Brillouin che va da  $-\pi/a$  a  $\pi/a$ , dimezzando i vettori  $G_{\pm 1}$ .

Ora vediamo la discretizzazione dei  $k$ . Dalla (3.3.12), declinata in 1D, abbiamo che

$$k = \frac{m}{N} \cdot b = \frac{m}{N} \cdot \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi m}{L}$$

Come possiamo vedere essendo  $L \gg a$  capiamo che la discretizzazione dei  $k$  è molto più densa di quella dei  $G_m$ .

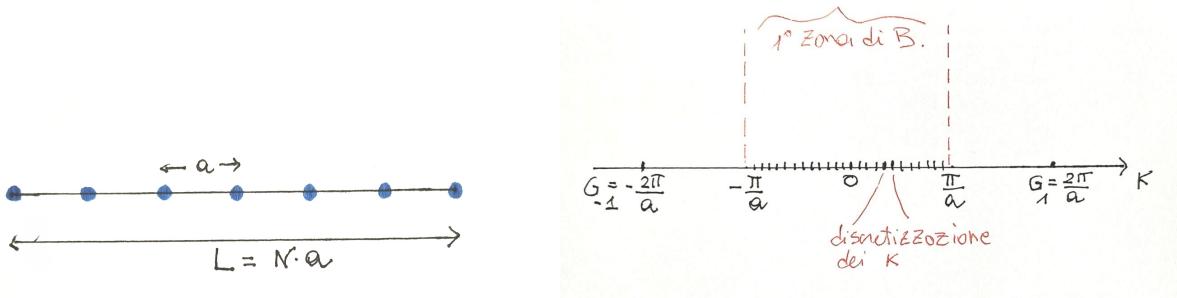


Figura 3.3: Reticolo diretto 1D (sinistra) e reciproco (destra).

## 3.4 Bande Elettroniche

Entriamo ora nel vivo della discussione relativa al concetto di banda elettronica. Abbiamo visto che la funzione d'onda di Bloch (3.3.10) ha associato il numero quantico  $\mathbf{k}$  ed è composta come  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ . Ora vorrei mostrarti che, oltre al numero quantico  $\mathbf{k}$ , ne esiste un altro che indica il numero di autovalori possibili per un dato  $\mathbf{k}$ .

Partiamo per questo inserendo  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  nella equazione di Schroedinger (3.2.2) otteniamo direttamente un'equazione per  $u_{\mathbf{k}}$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.4.1)$$

Grazie alla periodicità di  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  sul reticolo, possiamo risolvere la (3.4.1) all'interno della cella primitiva del reticolo diretto. La (3.4.1) diventa quindi il problema di trovare soluzioni per una particella confinata in un volume  $\Omega_c$  finito. Ci aspettiamo perciò che, per ogni valore di  $\mathbf{k}$ , esista una famiglia infinita e numerabile di autofunzioni  $u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})$  indicate dal numero quantico intero  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Il corrispondente autovalore sarà quindi  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ . Avremo cioè complessivamente

$$H\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}).$$

Questi autovalori sono le possibili energie che può assumere l'elettrone e vengono chiamate **bande di energia**, vedremo tra poco perché il nome "banda".

In Figura 3.4 mostro una schizzo che rappresenta quanto abbiamo appena discusso

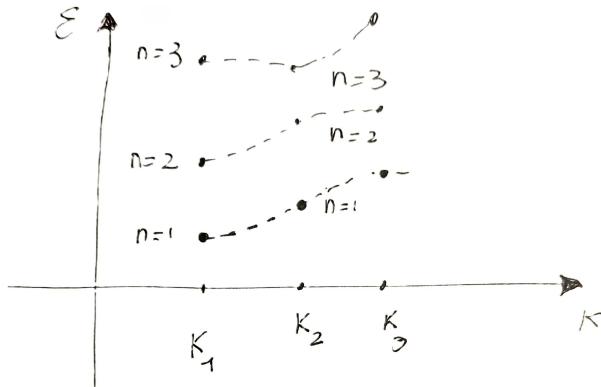


Figura 3.4: Bande di energia. Per ogni valore del vettore  $\mathbf{k}$  esistono diversi possibili autovalori  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ , indicizzati dal numero quantico  $n = 1, 2, 3\ldots$

### Proprietà di simmetria delle bande

Per le bande energetiche  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  valgono alcune proprietà che noi non mostreremo nel dettaglio, ma che enunceremo commentandole. La prima proprietà è la parità delle bande rispetto al vettore  $\mathbf{k}$ :

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k}),$$

questa relazione è sempre presente quando l'Hamiltoniana del sistema è invariante per inversione temporale (come nel nostro caso). La seconda proprietà, che riguarda anche le funzioni d'onda, è:

$$\begin{cases} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) & \forall \mathbf{G} \text{ vettore reticolo reciproco} \\ \varepsilon_{n,\mathbf{k}} = \varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} & \forall \mathbf{G} \text{ vettore reticolo reciproco} \end{cases}$$

Queste relazioni ci dicono che sia la funzione di Bloch, che la sua energia sono funzioni **periodiche rispetto al reticolo reciproco**. Ciò quindi implica che funzioni di Bloch, che differiscono per un vettore d'onda del reticolo reciproco, sono **identiche**, cioè **non indipendenti**. Questo significa che i vettori  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  non sono vettori indipendenti e quindi per definire le energie o funzioni d'onda basta limitarsi a vettori d'onda  $\mathbf{k}$  che stanno all'interno della I zona di Brilloiu (perché fuori avrei soluzioni non indipendenti!).

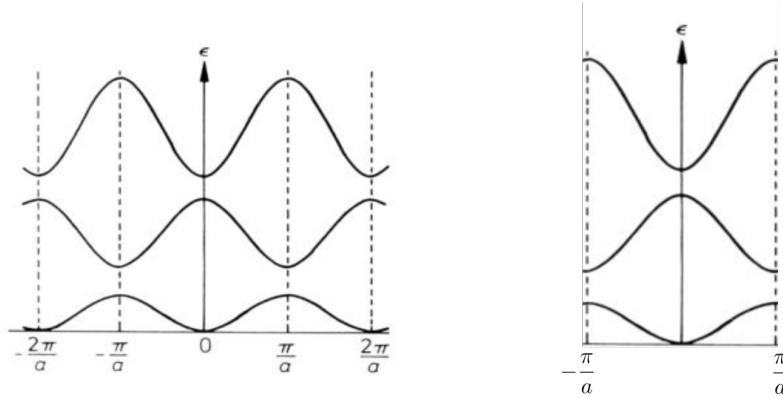


Figura 3.5: Sinistra: Esempio in una dimensione della periodicità delle bande rispetto al reticolo reciproco. Destra: bande in rappresentazione ristretta alla prima (I) zona di Brillouin.

In Fig. 3.5 ho rappresentato un esempio di possibili forme di bande elettroniche in un cristallo 1D. Il pannello a sinistra mostra esplicitamente la periodicità delle bande che si ripetono uguali nelle varie zone di Brillouin. Per questo solitamente non vengono disegnate in tutte le zone, ma si considerano solo nella I zona di Brillouin (pannello a destra), ricordando che valori del vettore d'onda  $\mathbf{k}$  fuori dalla I zona non danno stati indipendenti rispetto a quelli dentro la I zona con le bande che quindi risultano identiche (periodizzate).

Un ulteriore aspetto molto importante, che sarà il punto cardine della spiegazione della differenza tra metalli ed isolanti, è la presenza di zone energetiche **proibite** cioè intervalli di energie che non sono autovalori possibili per gli elettroni. Ho raffigurato questo aspetto nella parte di destra della Fig. 3.6 in cui le zone rosse corrispondono a valori energetici possibili per gli elettroni mentre le parti bianche non lo sono e vengono chiamate **gap**. In tali intervalli è impossibile aver uno stato elettronico. Vediamo inoltre dal disegno che essendo le bande periodiche ciascuna di esse avrà un valore minimo ed uno massimo. Questo spiega il nome **banda** che corrisponde all'intervallo energetico, di un dato autovalore, tra il suo valore massimo e il minimo (strisce rosse nel disegno).

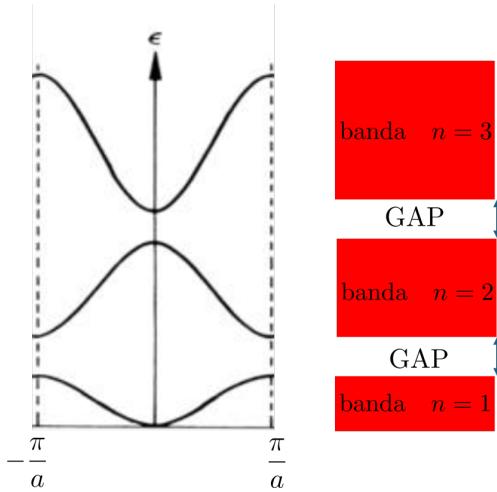


Figura 3.6: Concetto di banda e di gap di energia.

## 3.5 Metalli ed isolanti

Ora possiamo analizzare una delle parti più importanti relativa alla teoria delle bande. Ci poniamo il problema di capire due aspetti fondamentali:

- come riempire di elettroni queste bande, in particolare ci chiediamo quanti elettroni si possono sistemare in una data banda;
- perché alcuni materiali conducono bene (metalli) la corrente elettrica ed altri no (isolanti).

### 3.5.1 Riempimento delle bande

Per rispondere al primo punto, ricordo che i possibili vettori d'onda  $\mathbf{k}$  sono discreti

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{\mathcal{N}_i} \mathbf{b}_i,$$

inoltre, come discusso sopra, i  $\mathbf{k}$  indipendenti sono solo quelli dentro la I zona di Brillouin, per cui avremo la condizione che gli  $m_i$  sono vincolati ad essere:

$$-\frac{\mathcal{N}_i}{2} < m_i \leq \frac{\mathcal{N}_i}{2}.$$

Notare che non ho messo anche  $m_i = -\mathcal{N}_i/2$  perché non è indipendente dal vettore  $m_i = \mathcal{N}_i/2$ . Questa relazione comporta l'importante risultato che il numero totale di vettori  $\mathbf{k}$  indipendenti è pari a  $\mathcal{N} = \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_3$  cioè uguale al numero totale di celle primitive. Quindi possiamo dire che:

- ogni banda ha in totale  $\mathcal{N}$  stati indipendenti;**
- ogni banda può contenere al massimo  $2\mathcal{N}$  elettroni.**

Il fattore 2 viene dalla degenerazione dello spin (ogni stato  $\mathbf{k}$  può avere 1 elettrone con spin up e uno con spin down). Ora siamo in grado di sistemare gli elettroni nelle varie bande, cioè di "riempire le bande", tenendo conto del numero totale  $N_e$  degli elettroni nel solido (che dipende dal numero di celle elementari nel cristallo, dal numero di atomi per cella e dal numero di elettroni per ogni atomo).

Per sistemare nelle bande gli elettroni ricordo che occorre sempre soddisfare il principio di esclusione di Pauli per cui non si possono mettere due fermioni (elettroni nel nostro caso) con tutti i numeri quantici uguali. Inoltre, per questioni energetiche, si riempiranno prima gli stati elettronici a energia più bassa. Vediamo ora un semplice esercizio per illustrare questo concetto.

**Esercizio 3.1**

Supponiamo di avere un ipotetico cristallo 1D con due atomi diversi *A* e *B* come in Figura (3.7). Ogni atomo di tipo *A* ha 1 elettrone, ogni atomo di tipo *B* contiene 2 elettroni. Supponendo che le bande siano come quelle in Figura 3.6 discutere il riempimento delle bande.

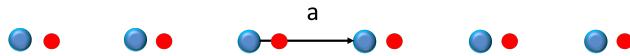


Figura 3.7: Reticolo del cristallo: atomi *A* in blu e atomi *B* in rosso.

Chiudo questa parte, relativa alla descrizione delle bande, con un ultimo commento. Finora vi ho mostrato nelle Figure delle bande mai sovrapposte. Questa situazione è effettivamente così nel caso in cui il cristallo non presenta simmetrie nascoste oltre a quella traslazionale discreta. Questo è tipicamente il caso di cristalli in 1D, tuttavia per cristalli in 2D e 3D esistono ulteriori simmetrie per cui spesso le bande si **sovrappongono** (overlapping). In Fig. 3.8 mostro un tipico esempio di sovrapposizione di 2 bande. Nella striscia rossa le due bande hanno valori uguali di energie, anche se non necessariamente per lo stesso vettore d'onda  $\mathbf{k}$ . Quindi in questo caso non riempirò prima tutta la prima banda, ma nella zona rossa si incomincerà a riempire anche la seconda banda.

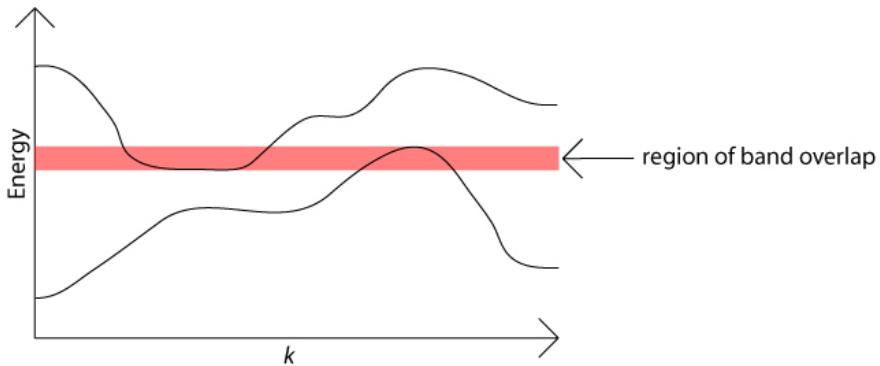


Figura 3.8: Sovrapposizione delle bande.

### 3.5.2 Classificazione dei solidi in base alle loro proprietà di conduzione elettrica

Ci chiudiamo questo Capitolo discutendo come la teoria delle bande spieghi l'esistenza di materiali che conducono l'elettricità molto bene (detti metalli) ed altri molto male (detti isolanti). Vedremo inoltre come sia possibile dare una definizione microscopica di materiale metallico o isolante in base al riempimento delle bande. Prima di iniziare ricordo le proprietà microscopiche dei materiali che definiscono la conduzione elettrica.

Tipicamente un solido soggetto ad un campo elettrico esterno  $\mathbf{E}$  presenta una densità di corrente  $\mathbf{J}$  finita. Se il campo  $\mathbf{E}$  non è troppo intenso la relazione che lega  $\mathbf{J}$  a  $\mathbf{E}$  è lineare e della forma (qui scritta per semplicità nel caso isotropo)

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}. \quad (3.5.1)$$

Il fattore di proporzionalità  $\sigma$  è chiamato conducibilità elettrica, è un parametro **intrinseco** del sistema, cioè non dipende dal campo esterno ma solo dalle proprietà intrinseche del sistema stesso.

Soltanamente si considera anche la relazione inversa che lega il campo  $\mathbf{E}$  alla densità di corrente  $\mathbf{J}$  introducendo la resistività:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J} \quad (3.5.2)$$

E' evidente, paragonando le due equazioni sopra, che  $\rho$  è l'inverso della conducibilità  $\sigma$ .

Possiamo ora dare una definizione fenomenologica di metalli ed isolanti: un metallo è un solido con una bassa resistività (alta conducibilità), mentre un isolante ha una alta resistività (bassa conducibilità). In altre parole i metalli conducono bene gli isolanti, no. Per darvi un ordine di grandezza vi mostro in tabella tipici valori di resistività dei metalli e degli isolanti a temperatura ambiente (300K). Come possiamo vedere ci sono svariati ordini di grandezza di differenza!

Sostanza	$\rho$ ( $\Omega \text{ m}$ )
<b>Metalli</b>	
Rame	$1.72 \cdot 10^{-8}$
Argento	$1.63 \cdot 10^{-8}$
Alluminio	$2.82 \cdot 10^{-8}$
Ferro	$6.54 \cdot 10^{-8}$
Tungsteno	$5.50 \cdot 10^{-8}$
<b>Isolanti</b>	
Vetro	$10^{10} \rightarrow 10^{14}$
Mica	$10^{11} \rightarrow 10^{15}$
Paraffina	$2.97 \cdot 10^{16}$
Quarzo	$7.52 \cdot 10^{17}$

Figura 3.9: Tipiche resistività dei metalli e degli isolanti a temperatura ambiente.

Se estrapoliamo la situazione a temperatura nulla possiamo definire

- **isolante**: un solido che a  $T = 0\text{K}$ , non conduce ( $\sigma = 0, \rho = \infty$ );
- **metallo**: un solido che a  $T = 0\text{K}$  conduce benissimo ( $\sigma = \infty$  e  $\rho = 0$ )

Finora vi ho dato un quadro fenomenologico della distinzione tra metalli ed isolanti, ora cerchiamo di classificarli in maniera microscopica ed oggettiva usando il riempimento delle bande. Per far questo però devo commentare ancora il seguente risultato:

**Una banda completamente occupata non può partecipare alla conduzione.**

Vedremo nel corso di altre lezioni una dimostrazione più rigorosa, qui mi limito ad una spiegazione più semplice. Affinché ci sia conduzione, e quindi un campo  $\mathbf{E}$  che induca una corrente elettrica finita, è necessario variare la distribuzione preesistente degli stati occupati dagli elettroni nella banda in modo da permettere loro di creare un flusso di corrente finito. Tuttavia se la banda è completamente piena, per il principio di esclusione di Pauli, non si può modificare la sua distribuzione altrimenti un elettrone finirebbe in uno stato già occupato da un altro elettrone (questo ovviamente escludendo salti tra bande diverse che non sono possibili per campi elettrici non troppo intensi). Quindi, una banda piena, anche se soggetta ad un campo elettrico **non conduce**.

Siamo così arrivati all'importante risultato, ottenuto grazie alla meccanica quantistica, di poter catalogare i materiali usando il riempimento delle loro bande.

Avremo, a  $T = 0$ , che un

- **isolante**: presenta solo bande o completamente occupate o completamente vuote.
- **metallo**: presenta (almeno) una banda parzialmente occupata.

- **semimetallo:** è simile come riempimento all'isolante ma ha un gap tra l'ultima banda occupata e la prima vuota che tende a zero.

In Figura 3.10 ho rappresentato uno schizzo di quanto detto.

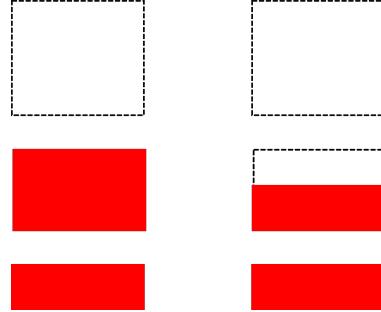


Figura 3.10: Riempimento delle bande per un isolante (sinistra) e per un metallo (destra).

Le bande completamente occupate a  $T = 0$  sono dette **bande di valenza**, quelle vuote o parzialmente occupate sono dette **bande di conduzione**.

Concludo evidenziando un legame microscopico che ci permette di stabilire a priori se un materiale è un metallo o un isolante conoscendo **solo** il numero di elettroni presenti nella cella primitiva del suo reticolo di Bravais. Possiamo infatti dire che:

**Un cristallo con un numero dispari di elettroni nella cella primitiva è sempre un metallo.** Ricordo che se c'è un numero dispari di elettroni nella cella primitiva ci sarà in totale un numero dispari di elettroni nel cristallo. Ma allora visto che ogni banda piena contiene sempre  $2N$  elettroni avremo sempre qualche banda non del tutto occupata. Quindi un **metallo**.

**Un cristallo con un numero pari di elettroni nella cella primitiva può essere sia un metallo che un isolante.** Se c'è un numero pari di elettroni nella cella primitiva ci sarà in totale un numero pari di elettroni nel cristallo. Allora se le bande non si sovrappongono avremo un **isolante**. Tuttavia, come abbiamo visto, spesso le bande si sovrappongono e, in questo caso, possiamo avere un **metallo** nel caso in cui non si riempirà un numero intero di bande ma ne avremo almeno 2 parzialmente riempite (quelle che si sovrappongono).

**Richiami al potenziale chimico** Chiudo questo Capitolo con un breve richiamo al potenziale chimico  $\mu$ . Il potenziale chimico viene tipicamente introdotto nell'insieme gran canonico per trattare sistemi con un numero di particelle non fissato. E' in generale una funzione della temperatura, e a temperatura zero, ci dice che tutti i possibili stati con energie

$$\varepsilon < \mu(T = 0) \quad \text{sono} \quad \text{occupati}$$

mentre quelli con

$$\varepsilon > \mu(T = 0) \quad \text{sono} \quad \text{vuoti}.$$

Quindi tenendo conto di quanto spiegato prima possiamo dire che per un

- **isolante:**  $\mu(T = 0)$  cade nel gap tra l'ultima banda e la prima banda vuota;

- **metallo:**  $\mu(T = 0)$  giace all'interno dell'ultima banda parzialmente occupata.

In Figura 3.11 ho riportato uno schema di quanto appena detto.

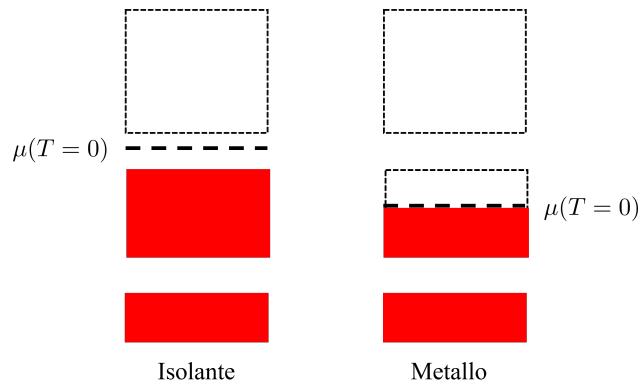


Figura 3.11: Posizione del potenziale chimico a  $T = 0$  per isolanti e metalli.

Ricordo che a  $T = 0$  il potenziale chimico corrisponde all'energia di Fermi  $\mu(T = 0) = E_F$ . Per un metallo abbiamo appena visto che l'energia di Fermi  $E_F$ , giace nell'intervallo energetico della banda parzialmente occupata. Quindi per tale banda ci sarà una superficie nello spazio dei momenti  $\mathbf{k}$  che separa i livelli occupati da quelli vuoti. Questa è la superficie di Fermi: a  $T = 0$  tutti gli stati dentro la superficie di Fermi sono occupati. Diremo quindi che:

**un solido ha proprietà metalliche quando esiste una superficie di Fermi.**

Analiticamente, la superficie di Fermi nella banda  $n$ -esima è la superficie dello spazio determinata dall'equazione:  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_F$ . Quindi la superficie di Fermi è una superficie a energia costante nello spazio  $\mathbf{k}$ .

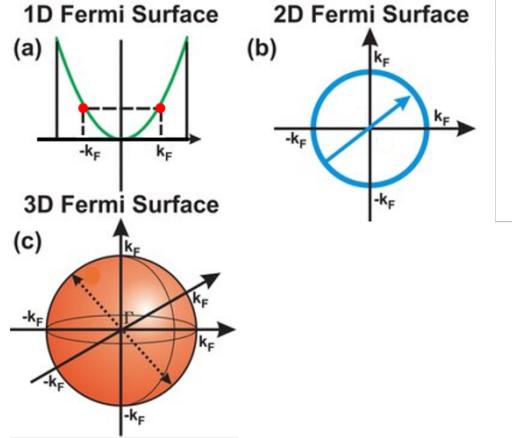


Figura 3.12: Superficie di Fermi per particella libera, con energia  $\varepsilon^{(0)}(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m_e$ , al variare della dimensione spaziale  $D$ . (a) per  $D = 1$  abbiamo due punti per  $k = \pm k_F$ ; (b) per  $D = 2$  si ha una circonferenza di raggio  $k_F$ ; (c) per  $D = 3$  si ha la superficie di una sfera di raggio  $k_F$ .

Vi faccio per questo un richiamo semplice relativo al caso di elettroni liberi che hanno come energie  $\varepsilon^{(0)}(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m_e$ . In questo caso la superficie di Fermi è: in 3D la superficie della sfera di raggio  $k_F$ , in 2D la circonferenza del cerchio di raggio  $k_F$  e in 1D due punti con  $k = \pm k_F$ , come mostrato in Figura.

Notare che nel caso di metalli gli elettroni sono onde di Bloch e in generale le loro bande non hanno la semplice forma parabolica come quella di particella libera. In questo caso la superficie di Fermi risulta molto più complessa.

**Esercizio 3.2**

Un ipotetico cristallo bidimensionale senza base ha la sua prima banda data da:

$$\varepsilon_1(k_x, k_y) = \varepsilon_0 + \gamma [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$$

con  $\varepsilon_0 = 2$  eV e  $\gamma = 0.5$  eV. Determinare:

- a) il reticolo di Bravais e i suoi vettori primitivi compatibili con questa banda;
- b) la larghezza massima di banda.

Sapendo che la sua seconda e terza banda  $\varepsilon_2(\mathbf{k})$ ,  $\varepsilon_3(\mathbf{k})$  assumono valori compresi tra

$$4 \text{ eV} \leq \varepsilon_2(\mathbf{k}) \leq 5 \text{ eV}; \quad 6 \text{ eV} \leq \varepsilon_3(\mathbf{k}) \leq 8 \text{ eV}$$

- c) quanti elettroni deve contenere l'atomo del cristallo affinché siano completamente occupate solo le prime due bande e le altre tutte vuote?
- d) In quale intervallo potrà trovarsi il potenziale chimico a  $T = 0$ ? Si tratta di un metallo o di un isolante?
- e) Se ora cambiassimo numero di elettroni ed avessimo  $\mu(T = 0) = 7$  eV discutere l'occupazione delle bande e le proprietà di conduzione.



# Capitolo 4

## Applicazioni ed esempi di bande

### 4.1 Introduzione

Nel Capitolo precedente, sfruttando il teorema di Bloch, abbiamo descritto in maniera del tutto generale come nascono le bande elettroniche nei solidi e ne abbiamo discusso le loro proprietà. Tutti questi risultati sono stati ottenuti senza entrare nel merito di una specifica forma del potenziale cristallino. In questo Capitolo vorrei proseguire l'argomento delle bande mostrandovi:

- un metodo per calcolare esplicitamente la forma di una banda;
- alcuni esempi reali di bande.

### 4.2 Metodo del legame forte (Tight-Binding)

Come potete immaginare ci sono svariati metodi per calcolare esplicitamente le bande energetiche nei solidi. Noi non entreremo nella loro descrizione dettagliata perché troppo specialistica, vorrei però almeno mostravi un metodo che, come vedremo, ha un diretto significato fisico che potrà aiutarci a comprendere meglio il significato delle bande.

Tale metodo si chiama **del legame forte** o **tight-binding** in inglese e descrive molto bene gli elettroni che nell'atomo libero occupano livelli di bassa energia con autofunzioni (orbitali) fortemente localizzate. In questo caso sarà una buona approssimazione, descrivere la funzione d'onda dell'elettrone nel cristallo (dove abbiamo molti atomi!) in termini di una sovrapposizione di orbitali atomici dell'atomo libero. Tale approssimazione sarà tanto più accurata quanto è più grande la distanza tra gli atomi rispetto alla dimensione di localizzazione dell'orbitale atomico.

Vediamo di rendere quantitativo quanto appena detto. Vi ricordo che il nostro scopo è trovare le funzioni di Bloch  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  e le energie  $\varepsilon(\mathbf{k})$  relative all'equazione stazionaria di Schrödinger

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

dove

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + U(\mathbf{r}) \right], \quad (4.2.1)$$

con  $U(\mathbf{r})$  potenziale cristallino con la periodicità del reticolo  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ .

Se ora considerassimo la presenza di un **solo** atomo nel cristallo, posizionato per esempio in  $\mathbf{R}_n = 0$ , l'Hamiltoniana sopra si ridurrebbe a quella atomica relativa ad un atomo libero:

$$H_a = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_a(\mathbf{r}) \right], \quad (4.2.2)$$

con

$$V_a(\mathbf{r}) = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|}.$$

Tale Hamiltoniana ha come autofunzioni gli orbitali atomici normalizzati  $\phi_i(\mathbf{r})$  con energie  $E_i$  (Fig.4.1):

$$H_a \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.2.3)$$

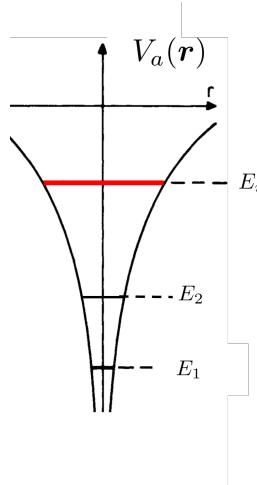


Figura 4.1: Livelli energetici in presenza del potenziale  $V_a(\mathbf{r})$  dell'atomo libero.

Se ora considerassimo tutti gli atomi del cristallo posizionati nei siti  $\mathbf{R}_n$ , trattandoli però in maniera **indipendente** fra loro avremmo come soluzioni gli stessi orbitali  $\phi_i$  centrati nei diversi siti reticolari  $\mathbf{R}_n$  e tutti con la stessa energia  $E_i$ . Come sappiamo, però, gli atomi non sono indipendenti (infatti l'elettrone vede il potenziale cristallino dato dalla somma di tutti i loro contributi) e vedremo che ciò comporta la rimozione della degenerazione con la creazione di una banda di energia (esempio in Figura 4.2)

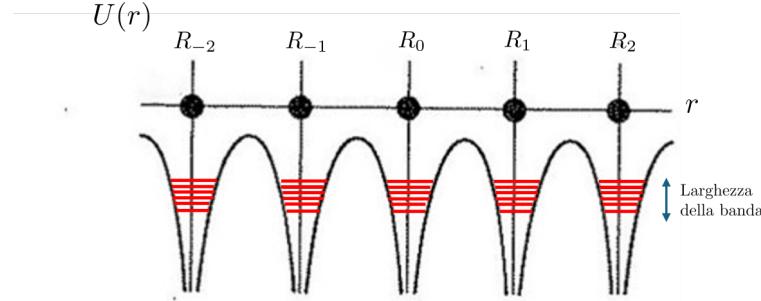


Figura 4.2: Rimozione della degenerazione del livello orbitale atomico e creazione di una banda.

Per rendere più quantitativo quanto appena detto, senza appesantire troppo il conto, sceglierò il caso di orbitali atomici non degeneri, tipo ad esempio quelli in onda  $s$  e considererò un reticolo senza base con  $\mathcal{N}$  celle primitive e quindi  $\mathcal{N}$  atomi. Il potenziale cristallino  $U(\mathbf{r})$  sarà scritto come la somma dei potenziali atomici  $V_a(\mathbf{r})$  localizzati sui vettori del reticolo di Bravais:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_n V_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (4.2.4)$$

L'idea di base è quella di assumere che una buona approssimazione della funzione d'onda di Bloch  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  sia data dalla combinazione lineare degli orbitali atomici centrati sui diversi siti reticolari  $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ . La scriviamo in questo modo:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}}} \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m). \quad (4.2.5)$$

Notate che per i pesi associati ad ogni orbitale ho scelto gli esponenziali  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m}$ , questo per far sì che la funzione  $\Phi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r})$  soddisfi il teorema di Bloch:

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)}(\mathbf{r}),$$

con  $\mathbf{R}_n$  un qualsiasi vettore del reticolo (lascio a voi dimostrarlo come esercizio). A questo punto dal teorema variazionale sappiamo che i livelli energetici, ottenuti con la funzione approssimata, che chiamiamo  $E_{\text{TB}}^{(i)}(\mathbf{k})$  danno sempre un limite superiore rispetto a quelli esatti:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \leq E_{\text{TB}}^{(i)}(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} | H | \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} \rangle}{\langle \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} | \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} \rangle}. \quad (4.2.6)$$

Nell'ipotesi quindi di avere orbitali atomici localizzati, cioè con una larghezza molto minore della tipica distanza interatomica, avremo che l'energia  $E_{\text{TB}}^{(i)}(\mathbf{k})$ , detta di Tight-Binding, sarà una buona approssimazione del valore esatto  $\varepsilon(\mathbf{k})$ . Concentriamoci quindi a calcolarla.

Sempre considerando la localizzazione dell'orbitale, possiamo assumere che il prodotto scalare  $\langle \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \rangle$  sia diverso da zero solo sullo stesso sito:

$$\langle \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \rangle \equiv \int \phi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} \approx \delta_{n,m}.$$

Inserendo questa relazione di ortogonalità nella funzione di Bloch (4.2.5) si vede subito che anch'essa è normalizzata  $\langle \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} | \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} \rangle = 1$ . Ci rimane quindi da valutare l'elemento di matrice  $\langle \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} | H | \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} \rangle$ . Esplicitiamo questa media inserendo nuovamente l'onda di Bloch (4.2.5)

$$E_{\text{TB}}^{(i)}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} | H | \Phi_{\mathbf{k}}^{(i)} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \langle \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | H | \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \rangle. \quad (4.2.7)$$

Ora, sfruttando il fatto che  $H$  è invariante per traslazioni, possiamo riscrivere questo valor medio ridefinendo  $(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \rightarrow \mathbf{r}$ :

$$E_{\text{TB}}^{(i)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{n}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \langle \phi_i(\mathbf{r}) | H | \phi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \rangle. \quad (4.2.8)$$

Come possiamo notare l'espressione sopra dipende solo dalla differenza  $(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)$ , quindi una delle due somme può essere svolta facilmente, richiamando i vettori della somma come  $\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n \rightarrow \mathbf{R}_m$ . Avremo quindi:

$$E_{\text{TB}}^{(i)}(\mathbf{k}) = \frac{N}{N} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \langle \phi_i(\mathbf{r}) | H | \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \rangle. \quad (4.2.9)$$

Adesso, sempre tenendo conto che gli orbitali sono molto localizzati valuteremo in prima approssimazione l'elemento di matrice scritto sopra considerando solo:

- il termine diagonale  $\mathbf{R}_m = 0$
- oppure siti  $\mathbf{R}_m$  che sono **primi vicini** di  $\mathbf{R}_m = 0$ .

Gli altri termini (secondi vicini e così via) danno contributi meno rilevanti, perché più distanti. A volte vengono considerati, noi però guarderemo solo i primi vicini. Ovviamente la scelta dei primi vicini dipenderà dalla forma del reticolo cristallino (vedremo tra poco un esempio). In questo modo otteniamo la forma finale per l'energia di banda:

$$E_{\text{TB}}^{(i)}(\mathbf{k}) = E_0 - \gamma \sum_{\mathbf{m}}^{\text{p.v.}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m}. \quad (4.2.10)$$

Notare che la somma è estesa agli  $\mathbf{m}$  primi vicini del sito origine in  $\mathbf{m} = 0$ . In questa espressione ho definito:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \phi_i(\mathbf{r}) | H | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle, \\ \gamma &= -\langle \phi_i(\mathbf{r}) | H | \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m^{\text{p.v.}}) \rangle. \end{aligned} \quad (4.2.11)$$

L'energia  $E_0$  è una **costante** e rinormalizza il valore  $E_i = \langle \phi_i(\mathbf{r}) | H_a | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle$  del singolo orbitale atomico a causa della presenza in  $H$  del potenziale  $U(\mathbf{r})$  dato da tutti gli altri

atomi. Notare però che questo termine non rompe la degenerazione del livello, semplicemente lo sposta.

Invece, il termine  $\gamma$ , chiamato **integrale di trasferimento (hopping)**, collega orbitali su siti primi vicini. Per questioni di simmetria (siamo in onda  $s$  sferica) il suo valore sarà uguale per tutti i primi vicini e dipenderà dalla distanza interatomica. Il suo significato fisico è quello di permettere all'elettrone di non essere più legato ad un dato atomo del cristallo ma di potersi trasferire (hopping) sui siti vicini. E' proprio questo termine che crea la banda essendo  $\gamma$  il fattore di ampiezza del termine dipendente dal momento  $\mathbf{k}$ . In questo modo, il singolo livello atomico è separato in tanti diversi valori uno per ogni valore indipendente del vettore  $\mathbf{k}$ , che sappiamo essere proprio  $\mathcal{N}$ .

In Figura ho rappresentato quanto appena ottenuto. Sull'asse delle  $x$  c'è la distanza interatomica  $a$ , su quello delle  $y$  i possibili valori energetici dati dai vari  $\mathbf{k}$ . Quando gli atomi sono completamente separati ( $a \rightarrow \infty$ ) esiste un unico livello energetico  $E_i$  che sarà  $\mathcal{N}$ -volte degenero. Diminuendo  $a$  è possibile un hopping tra i siti per cui la degenerazione viene rimossa e si creano  $\mathcal{N}$  livelli diversi fra loro. Più  $a$  decresce più la separazione tra questi livelli aumenta.

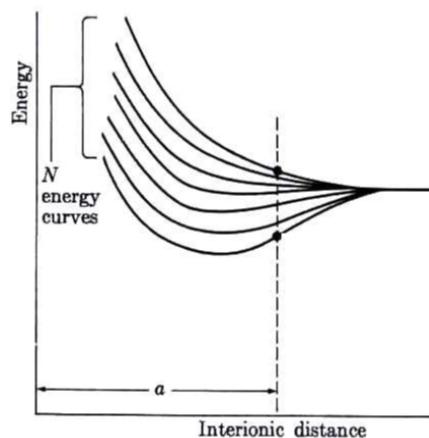


Figura 4.3: Separazione di un livello energetico atomico in tanti livelli.

Abbiamo descritto il metodo del legame forte trattando solo il caso di orbitali non degeneri derivanti da onde di tipo  $s$ . Vorrei però farvi notare che questo metodo si applica molto bene anche ad altri tipi di orbitali atomici pure degeneri, come ad esempio quelli di tipo  $p$ . Cautela va messa nel caso in cui l'allargamento dei livelli è tale che bande provenienti da orbitali diversi si sovrappongano (vedere l'esempio in Figura 4.4).

Come potete notare a grandi distanze interatomiche  $a \rightarrow \infty$  abbiamo i livelli energetici atomici, diminuendo  $a$  questi diventano delle bande e a volte la banda di un dato orbitale si allarga al punto da sovrapporsi con bande di altri orbitali. In questo caso, per essere consistenti, la funzione d'onda di Bloch dovrà contenere la sovrapposizione dei vari orbitali atomici che producono la sovrapposizione.

Va sempre comunque ricordato che con un cristallo che ha  $\mathcal{N}$  celle primitive, senza base, è possibile sistemare  $2\mathcal{N}$  elettroni da ogni tipo di orbitale atomico indipendente. Chiudo, per chi fosse interessato, con un commento sul caso, da noi non visto, di un reticolo con  $M$  vettori della base. Il risultato in questo caso è che per ogni orbitale atomico  $i$  scelto si

generano  $M$  diverse bande associate a  $M$  diverse funzioni di prova. In ogni caso per una data banda posso sempre sistemare al più  $2\mathcal{N}$  elettroni.

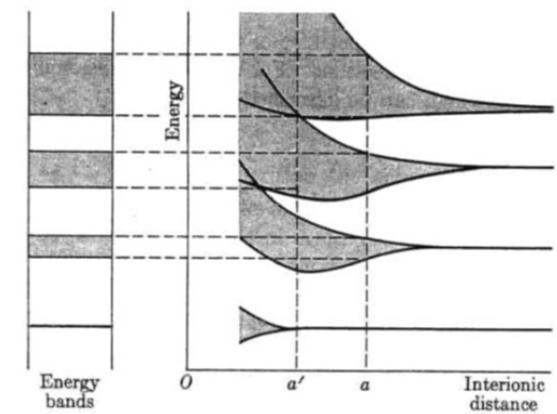


Figura 4.4: Bande di energia provenienti da diversi orbitali atomici.

### Esempio

Vorrei ora riconsiderare il risultato ottenuto per l'energia  $E_{\text{TB}}^{(i)}(\mathbf{k})$  di tight binding (4.2.10) e darne una forma esplicita nel caso di un cristallo unidimensionale di passo  $a$ . In questo caso le posizioni dei siti atomici saranno  $R_n = na$ . Quindi i primi vicini al sito nell'origine,  $m = 0$ , sono dati da  $m = \pm 1$  con  $R_{m=\pm 1} = \pm a$ . Avremo quindi:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \phi_i(x) | H | \phi_i(x) \rangle, \\ \gamma &= -\langle \phi_i(x) | H | \phi_i(x \pm a) \rangle. \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

Sceglieremo  $\gamma > 0$  siccome stiamo simulando orbitali di tipo  $s$  con potenziale atomico attrattivo. Ora possiamo inserire  $R_{m=\pm 1} = \pm a$  nella somma in Eq. (4.2.10) ottenendo:

$$E_{\text{TB}}^{(i)}(k) = E_0 - 2\gamma \cos(ka). \quad (4.2.13)$$

Questa espressione e la sua Figura, mostrano chiaramente come un singolo livello  $\mathcal{N}$ -volte degenere, nel caso di atomi indipendenti, si separi in una banda continua di larghezza  $4\gamma$ .

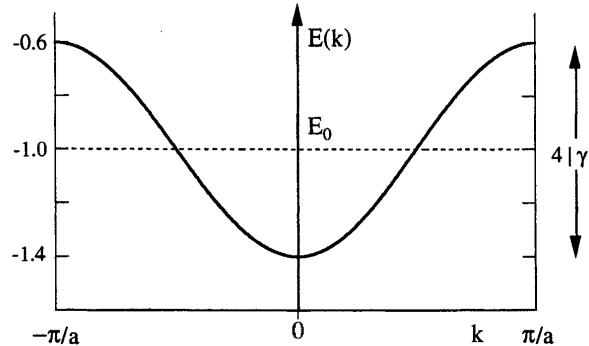


Figura 4.5: Banda di energia nel modello tight-binding per un cristallo 1D con un singolo orbitale per sito. Sono stati scelti i valori  $E_0 = -1$  eV e  $\gamma = 0.2$  eV.

#### 4.2.1 Concetto di massa efficace

Vorrei introdurre questo importante concetto partendo dall'esempio appena visto. La banda nel disegno presenta un minimo attorno a  $k = 0$ . Possiamo scrivere una forma approssimata dell'energia di tight-binding  $E_{\text{TB}}^{(i)}(k)$  in Eq.(4.2.13) espandendola attorno a  $k = 0$ . In questo modo otteniamo:

$$E_{\text{TB}}^{(i)}(k) \approx E_0 - 2\gamma + \gamma a^2 k^2. \quad (4.2.14)$$

Ora osserviamo che il termine  $\propto k^2$  può essere riscritto nella forma tipica di particella libera, a patto di introdurre una massa efficace  $m^*(k = 0)$  al posto della massa nuda dell'elettrone. Riscriviamo quindi la (4.2.14) come:

$$E_{\text{TB}}^{(i)}(k) \approx E_0 - 2\gamma + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(k=0)},$$

dove per confronto otteniamo la massa efficace

$$m^*(k=0) = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}.$$

Questo significa che attorno a  $k = 0$  l'elettrone si comporta come una particella libera, ma con una massa **rinormalizzata** a causa dell'interazione con il reticolo!

Tale massa, detta massa efficace, dipende dal parametro di hopping  $\gamma$  e quindi può essere più grande o più piccola della massa dell'elettrone nudo.

Ancora più eclatante tale massa efficace può anche cambiare di segno e diventare negativa. Tutto dipende attorno a quale valore  $k$  espandiamo la soluzione generale di  $E_{\text{TB}}^{(i)}(k)$ . Se per esempio vogliamo approssimare la banda a bordo zona, ad esempio vicino a  $k = \pi/a$ , avremo:

$$E_{\text{TB}}^{(i)}(k) \approx E_0 + 2\gamma + \frac{\hbar^2(k - \frac{\pi}{a})^2}{2m^*(k=\pi/a)},$$

dove adesso la massa efficace vale

$$m^*(k=\pi/a) = -\frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$$

e risulta negativa! Rivedremo più avanti il concetto di massa efficace e il suo interesse nella dinamica degli elettroni. Attenzione però a non essere troppo stupiti, in fondo non stiamo guardando l'elettrone libero ma in interazione con il reticolo cristallino. E' proprio questa interazione che "riveste" l'elettrone fornendo a volte addirittura una massa  $m^* < 0$ .

Qui concludo generalizzando al caso di cristalli in tre dimensioni per una generica banda  $E_n(\mathbf{k})$ . In questo caso l'energia di banda è una funzione delle tre direzioni del vettore d'onda  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  e la massa efficace diventa un tensore, vediamo perché. Se come sopra espandiamo la banda attorno ad un dato valore  $\mathbf{k}_0$  che è un estremo (massimo o minimo) di  $E_n(\mathbf{k})$  fino al secondo ordine, avremo:

$$E_n(\mathbf{k}) \approx E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial(\mathbf{k})_i \partial(\mathbf{k})_j} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)_j. \quad (4.2.15)$$

Guardando il termine quadratico possiamo riscriverlo nel seguente modo:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial(\mathbf{k})_i \partial(\mathbf{k})_j} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)_j = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left( \frac{1}{m^*(\mathbf{k}_0)} \right)_{i,j} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)_j$$

dove abbiamo definito il così detto "tensore inverso di massa efficace"

$$\left( \frac{1}{m^*(\mathbf{k}_0)} \right)_{i,j} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k}_0)}{\partial (\mathbf{k}_0)_i \partial (\mathbf{k}_0)_j}. \quad (4.2.16)$$

Notare che il tensore inverso di massa efficace ha le dimensioni dell'inverso della massa. Per avere il tensore di massa basta invertire la matrice definita sopra.

### 4.3 Esempi di bande di alcuni tipici cristalli

Finora abbiamo descritto l'esistenza delle bande, le loro proprietà e un metodo per calcolarle esplicitamente. In questa seconda parte del Capitolo, a titolo di esempio, vorrei mostrargli la reale struttura a bande di alcuni solidi. Vi faccio notare che in generale gli elementi nella stessa colonna della tavola periodica di Mendeleev tendono a cristallizzare con le stessa forma cristallina. Con la stessa simmetria cristallina e la stessa configurazione orbitale degli elettroni nelle shell più esterne, le bande di energia che si ottengono sono molto simili. In Figura vi mostro la tavola periodica, che indica anche quali degli elementi sono dei metalli e quali sono isolanti.

The image shows a detailed periodic table where specific elements are highlighted to illustrate their electronic band structures. The highlighted elements include Hydrogen (H), Lithium (Li), Sodium (Na), Potassium (K), Rubidium (Rb), Cesium (Cs), Francium (Fr), Helium (He), Boron (B), Carbon (C), Nitrogen (N), Oxygen (O), Fluorine (F), Neon (Ne), Silicon (Si), Phosphorus (P), Sulfur (S), Chlorine (Cl), Argon (Ar), Gallium (Ga), Germanium (Ge), Tin (Sn), Antimony (Sb), Tellurium (Te), Iodine (I), Xenon (Xe), and Lanthanum (La). These elements are shown with their atomic numbers, symbols, and isotopic masses. The table also includes columns for 'Atomic #', 'Symbol', 'Name', and 'Atomic Weight'. The highlighted regions represent the bands of energy levels for these specific elements, showing the range of electron states available in their respective crystal lattices.

Figura 4.6: Tavola periodica degli elementi.

Come possiamo vedere degli oltre 100 elementi, circa 70 sono metallici e questo è dovuto alla sovrapposizione tra bande che porta un solido a essere un metallo invece che un isolante. Per farvi capire gli aspetti chiave ho selezionato dei tipici cristalli su alcuni dei quali torneremo anche nel seguito.

Per vedere questi esempi vi rimando alle slides associate a questa lezione dove vi mostro la forma delle bande dei seguenti solidi:

- il Sodio (Na), che fa parte della prima colonna dei metalli semplici (alcalini);
- il Rame (Cu), metallo più complesso presente nella colonna dei metalli "nobili" insieme all'argento (Ag) e all'oro (Au);
- 3 importanti semiconduttori: il Silicio (Si), e il Germanio (Ge) del IV gruppo e l'Arseniuro di Gallio (GaAs) semiconduttore composto del III-V;
- il Grafene, importante cristallo bidimensionale.

**Esercizio 4.1**

Si consideri un cristallo bidimensionale con reticolo di Bravais quadrato e passo reticolare pari ad  $a$ . Si supponga che il cristallo abbia un atomo per cella primitiva.

- Scrivere l'espressione generale dell'energia di tight-binding considerando orbitali di tipo  $s$  con un termine costante  $E_0$  e uno di hopping  $\gamma > 0$  solo tra primi vicini.
- Determinare la massima larghezza di banda e per quali valori del vettore  $\mathbf{k}$  viene raggiunta. Si lavori dentro la prima zona di Brillouin.
- Si calcoli il tensore massa efficace al variare del momento  $\mathbf{k}$ .

**Esercizio 4.2**

Un ipotetico cristallo bidimensionale è formato da una cella primitiva che contiene 1 solo atomo con 2 elettroni. Il cristallo ha un reticolo di Bravais con vettori primitivi

$$\mathbf{a}_1 = \frac{3a}{2}(1, 0); \quad \mathbf{a}_2 = a(1, 0)$$

- Scrivere l'espressione della sua prima banda con l'approssimazione di tight-binding considerando orbitali di tipo  $s$  e un termine di hopping  $\gamma_1$  per primi vicini e  $\gamma_2$  per secondi vicini. Si prenda come termine costante il valore  $E_0 = -2\text{eV}$  e come termini di hopping con  $\gamma_1 = 1.5\text{eV}$ ,  $\gamma_2 = 0.5\text{eV}$ .
- Si supponga ora che la sua seconda banda  $E_2(\mathbf{k})$  abbia valori compresi tra  $1\text{eV} < E_2(\mathbf{k}) < 3\text{eV}$ . Dire se il cristallo è un isolante o un metallo.



# Capitolo 5

## Semiconduttori in equilibrio

### 5.1 Introduzione

In questo Capitolo studieremo le proprietà dei semiconduttori omogenei all'equilibrio termo-dinamico. In particolare:

- introdurremo il concetto di lacuna;
- dimostreremo la legge di azione delle masse che lega la distribuzione degli elettroni con quella delle lacune al variare della temperatura;
- descriveremo cosa vuol dire drogare un semiconduttore, calcolando le distribuzioni di elettroni e lacune.

### 5.2 Proprietà generali dei semiconduttori

Nei precedenti Capitoli abbiamo dimostrato che gli **isolanti** sono dei cristalli le cui bande a  $T = 0$  sono o completamente piene o completamente vuote. Essi presentano un gap energetico  $E_g$  che separa il massimo dell'ultima banda piena detta banda di **valenza** dal minimo della prima banda vuota, detta banda **conduzione**. A temperatura diversa da zero, l'eccitazione termica  $k_B T$  consente la promozione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione (Figura 5.1).

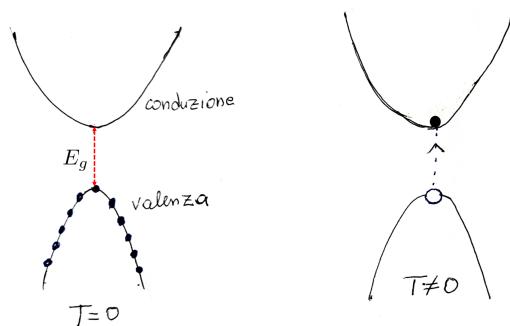


Figura 5.1: Bande di un isolante: (sinistra) a  $T = 0$  tutti gli stati della valenza sono occupati da elettroni; (destra) a  $T \neq 0$  l'eccitazione termica può promuovere elettroni in conduzione.

I semiconduttori sono degli isolanti, ma hanno un gap  $E_g$  che garantisce una conducibilità elettrica non del tutto trascurabile a temperatura ambiente o inferiore alla temperatura di fusione. La distinzione quindi tra isolante e semiconduttore non è netta, si tende a definire un semiconduttore un isolante con  $E_g \leq 2.5$  eV. Per darvi un'idea vi riporto in Figura 5.2 il valore del gap, a temperatura ambiente, di alcuni semiconduttori.

Certamente un semiconduttore puro ha in ogni caso una conducibilità  $\sigma$  sempre molto inferiore a quella dei metalli. Ad esempio confrontiamo la conducibilità del Silicio puro (semiconduttore) e quella del Rame (metallo) a  $T = 300$  K. Abbiamo:  $\sigma_{\text{Si}}(300K) \approx 2.5 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{m})^{-1}$  mentre  $\sigma_{\text{Cu}}(300K) \approx 10^8 (\Omega\text{m})^{-1}$ .

In realtà, più che un singolo valore quello che differenzia completamente il comportamento tra un semiconduttore e un metallo è l'andamento della conducibilità al variare della temperatura. Infatti, come mostrato in Figura 5.3, mentre la conducibilità di un tipico metallo diminuisce aumentando la temperatura, quella del semiconduttore è opposta. Vale zero a  $T = 0$  e aumenta aumentando  $T$ .

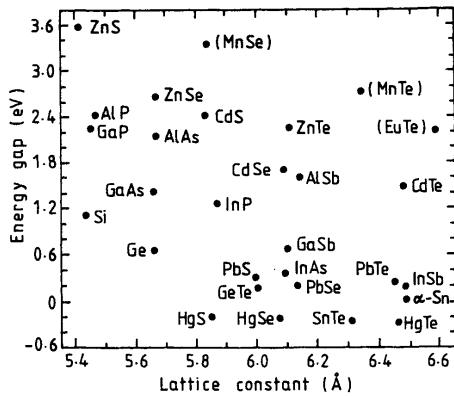


Figura 5.2: Energia del gap e costante reticolare di alcuni semiconduttori a temperatura ambiente.

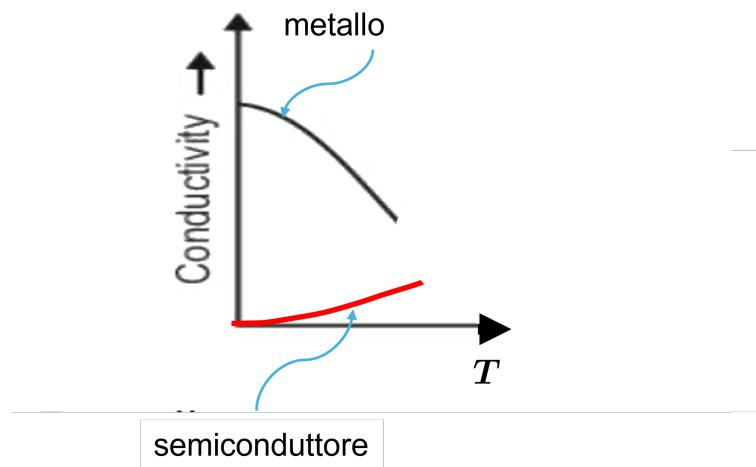


Figura 5.3: Tipico andamento della conducibilità al variare della temperatura per un metallo e un semiconduttore.

Questo aspetto era già noto agli inizi del 1800 con Faraday, che misurò l'andamento crescente di  $\sigma$  nei semiconduttori evidenziando come questi materiali non appartenessero alla classe dei metalli. Torneremo nei prossimi Capitoli su questo punto in modo da spiegare in maniera più quantitativa il perché di questi due diversi andamenti.

I semiconduttori si dividono in due classi. Quelli a gap:

- **diretto**, se il massimo della banda di valenza e il minimo di quella di conduzione corrispondono allo stesso valore del momento cristallino  $\mathbf{k}$ ;
- **indiretto**, in caso contrario.

I due diversi scenari sono mostrati in Figura 5.4:

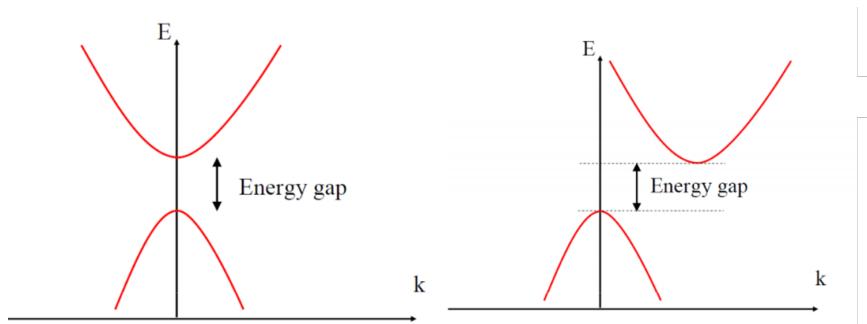


Figura 5.4: Schema di semiconduttore a gap diretto (a sinistra) e indiretto (a destra).

**Transizioni interbanda** Il metodo sperimentale per misurare il valore del gap energetico  $E_g$ , è quello di utilizzare l'assorbimento di onde elettromagnetiche che incidono sul cristallo. I fotoni incidenti, per promuovere un elettrone in banda di conduzione devono avere una energia  $E_\gamma$  superiore al gap:

$$E_\gamma \geq E_g,$$

quindi avverrà assorbimento di onde elettromagnetiche da parte del solido solo se è verificata la relazione sopra. Ricordo che per un fotone il legame tra l'energia  $E_\gamma$  e la frequenza  $\nu_\gamma$ , la lunghezza d'onda  $\lambda_\gamma$ , il momento  $\mathbf{q}_\gamma$  è:

$$E_\gamma = h\nu_\gamma = \hbar\omega_\gamma = h\frac{c}{\lambda_\gamma} = \hbar c|\mathbf{q}_\gamma|,$$

con  $c \approx 3 \cdot 10^8$  m/s velocità della luce. Calcoliamo quindi i tipici valori di queste grandezze considerando la transizione minima  $E_\gamma = E_g$ . Se sceglio un valore caratteristico  $E_g \approx 1$  eV avremo:

$$\omega_\gamma \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}, \quad \lambda_\gamma \approx 1.5 \mu\text{m}, \quad |\mathbf{q}_\gamma| \approx 3 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}.$$

Ora, indichiamo con  $\mathbf{k}_i^e$  e  $\mathbf{k}_f^e$  i momenti dell'elettrone nello stato iniziale prima dello scattering con il fotone e in quello finale, dopo lo scattering. Sappiamo che oltre all'energia è necessaria

la conservazione dei momenti prima e dopo lo scattering, per cui possiamo dire che il fotone supporta transizioni di elettroni con variazione dei loro momenti data da :

$$\mathbf{q}_\gamma + \mathbf{k}_i^e = \mathbf{k}_f^e \implies \mathbf{q}_\gamma = \Delta \mathbf{k}^e = \mathbf{k}_f^e - \mathbf{k}_i^e.$$

Un semiconduttore a gap indiretto ha tipicamente una variazione  $|\Delta \mathbf{k}^e|$  dell'ordine della dimensione della prima zona di Brillouin:

$$|\Delta \mathbf{k}^e| \simeq \frac{\pi}{a} \simeq 10^{10} \text{ m}^{-1},$$

dove per ottenere il valore numerico ho scelto un tipico passo reticolare  $a = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Dalle stime fatte sopra osserviamo quindi che

$$|\mathbf{q}_\gamma| \approx 3 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \ll |\Delta \mathbf{k}^e|.$$

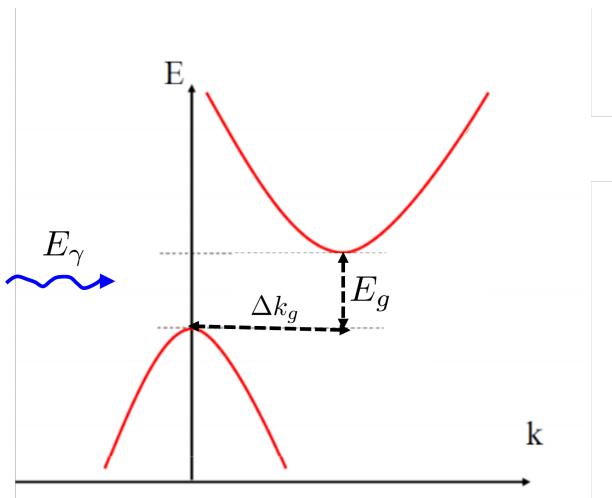


Figura 5.5: Fotone incidente con energia  $E_\gamma$  su un semiconduttore a gap indiretto con variazione dei momenti elettroni pari a  $\mathbf{k}_f^e - \mathbf{k}_i^e = \Delta \mathbf{k}_g = \Delta \mathbf{k}^e$ .

Giungiamo alla conclusione che non è possibile soddisfare la condizione di conservazione dei momenti  $\mathbf{q}_\gamma = \Delta \mathbf{k}^e$  per i semiconduttori a gap indiretto. Questo comporta che in tale caso, per avere transizioni interbanda, non si possono usare **solo** fotoni ma occorre avere, in aggiunta a loro, un'altra sorgente di scattering che dia la necessaria variazione del momento. Queste particelle sono i **fononi** che hanno velocità molto più basse dei fotoni ( $v_{\text{fonone}} \approx 5 \cdot 10^2 \text{ m/s}$ ) e quindi riescono a soddisfare il vincolo sulla variazione dei momenti, mentre i fotoni continuano a fornire la necessaria energia per superare il gap.

In sintesi: **le transizioni interbanda create solo da fotoni sono all'atto pratico da considerarsi come verticali.**

### 5.2.1 Lacune

Come già detto, un semiconduttore a temperatura finita presenta l'ultima banda di valenza non del tutto occupata. Si tratta comunque (almeno fino a temperature ragionevoli) di una banda con pochi stati vuoti rispetto a quelli pieni. In questo caso, è conveniente utilizzare una descrizione della banda in termini degli stati vuoti detti **lacune** o **buche** (holes in inglese). Una singola lacuna rappresenta una banda piena con un solo elettrone mancante, cioè un solo stato **vuoto**. Le lacune, quindi, non sono vere particelle ma rappresentano un modo astuto di descrivere molti elettroni in una banda quasi piena trattando gli stati vuoti.

Per spiegare le proprietà di una lacuna considero una banda di valenza piena a cui si è tolto un elettrone con momento, che chiamiamo  $\vec{k}_e$ , come mostrato in Figura 5.6. Fissiamo, per convenzione, lo zero dell'energia in cima alla banda.

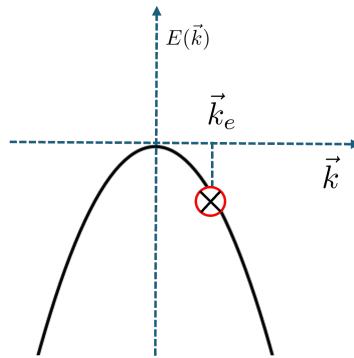


Figura 5.6: Banda di valenza di un semiconduttore vicino al suo massimo a cui è stato tolto un elettrone con momento  $\vec{k}_e$ .

#### Momento di una lacuna

Indichiamo con  $\vec{k}_h$  il momento della relativa lacuna, per ora incognito. Dalla definizione di lacuna, il suo momento sarà definito come la somma di tutti i vettori d'onda occupati nella banda di valenza:

$$\vec{k}_h = \sum_{\vec{k} \text{ occupati}} \vec{k}$$

La somma può essere riscritta come

$$\sum_{\vec{k} \text{ occupati}} \vec{k} = \sum_{\vec{k} \text{ totali nella banda}} \vec{k} - \vec{k}_e.$$

Sappiamo, però, che in una banda piena per ogni  $\vec{k}$  occupato abbiamo il rispettivo  $-\vec{k}$  anch'esso occupato. Questo comporta che  $\sum_{\vec{k}_{\text{tot}}} \vec{k} = 0$  e quindi:

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e \quad (5.2.1)$$

Riassumendo: il momento della lacuna è opposto al momento dell'elettrone mancante (Figura 5.7).

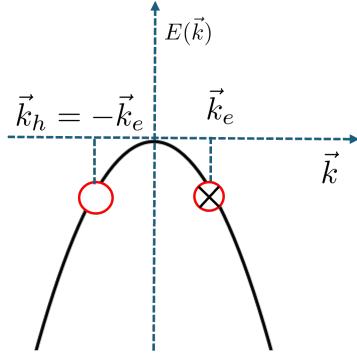


Figura 5.7: Momento di una lacuna  $\vec{k}_h$  e momento  $\vec{k}_e$  dell'elettrone mancante.

### Carica di una lacuna

Un altro importante aspetto è come si comporta una lacuna soggetta ad un campo elettrico. Come vedremo, una lacuna si comporta come una carica  $e_h$  **positiva**, di valore **opposto** a quella dell'elettrone  $e_e$ :

$$e_h = -e_e = e > 0. \quad (5.2.2)$$

Per ora prendiamo per buono questo risultato, che dimostreremo nel prossimo Capitolo relativo alle proprietà di trasporto.

### Statistica ed energia delle lacune

E' importante conoscere anche la probabilità di occupazione delle lacune. Ricordo preliminarmente che, all'equilibrio termodinamico, la probabilità di occupazione di uno stato a energia  $E(\mathbf{k})$  per un elettrone è data dalla distribuzione di Fermi:

$$f_e(E(\mathbf{k})) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E(\mathbf{k}) - \mu)}},$$

dove  $\beta = 1/(k_B T)$  è l'inverso della temperatura,  $k_B$  la costante di Boltzmann e  $\mu$  il potenziale chimico. Essendo le lacune relative a stati vuoti degli elettroni la loro probabilità di occupazione  $f_h$  all'energia  $E_e(\mathbf{k})$  sarà data dalla probabilità che **non** ci sia un elettrone in  $E_e(\mathbf{k}_e)$ . Avremo quindi :

$$f_h(E_e(\mathbf{k}_e)) = 1 - f_e(E_e(\mathbf{k}_e)) = \frac{1}{1 + e^{-\beta(E_e(\mathbf{k}_e) - \mu)}}$$

Se ora volessimo riscrivere  $f_h$  in termini di una funzione di Fermi standard (le lacune sono dei fermioni) dobbiamo introdurre l'energia della lacuna  $E_h(\mathbf{k})$  in modo che

$$f_h(E_h(\mathbf{k}_h)) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E_h(\mathbf{k}_h) - \mu)}}$$

Per confronto tra le due equazioni avremo:

$$E_h(\mathbf{k}_h) - \mu = \mu - E_e(\mathbf{k}_e). \quad (5.2.3)$$

Questo significa che le lacune sono dei fermioni ai quali è stata specularmente **invertita** l'energia rispetto al potenziale chimico come mostrato in Figura 5.8.

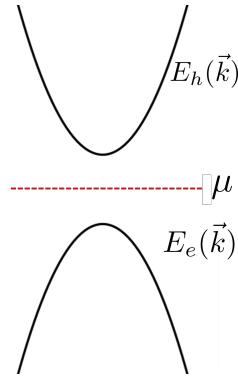


Figura 5.8: Ribaltamento rispetto al potenziale chimico  $\mu$  tra l'energia dell'elettrone  $E_h(\mathbf{k})$  e quella della lacuna  $E_e(\mathbf{k})$ .

### Massa efficace delle lacune

Chiudo questa parte determinando la massa efficace delle lacune. Ricordo che nel Capitolo precedente abbiamo introdotto il concetto di massa efficace per gli elettroni relativamente ad una generica banda  $E_e(\mathbf{k}_e)$ . Il tensore inverso di massa efficace per gli elettroni è:

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{i,j}^{(e)} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_e(\mathbf{k}_e)}{\partial (\mathbf{k}_e)_i \partial (\mathbf{k}_e)_j}. \quad (5.2.4)$$

Definiamo quindi il tensore inverso di massa efficace per le lacune rispetto alla loro energia  $E_h(\mathbf{k}_h)$ :

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{i,j}^{(h)} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_h(\mathbf{k}_h)}{\partial (\mathbf{k}_h)_i \partial (\mathbf{k}_h)_j}. \quad (5.2.5)$$

Paragonando le due equazioni e tenendo conto, che i vettori d'onda cambiano segno così come l'energia, abbiamo tre cambi di segno che comportano:

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{i,j}^{(h)} = - \left( \frac{1}{m^*} \right)_{i,j}^{(e)}. \quad (5.2.6)$$

Quindi, **la massa efficace della lacuna è sempre opposta a quella dell'elettrone**.

**Esercizio 5.1**

La prima banda di conduzione  $E_c(\mathbf{k})$  e l'ultima di valenza  $E_v(\mathbf{k})$  di un semiconduttore sono rappresentate attorno ai loro estremi dalle relazioni:

$$E_c(\mathbf{k}) = E_g + A\mathbf{k}^2, \quad E_v(\mathbf{k}) = -\frac{A}{3}\mathbf{k}^2.$$

Il semiconduttore quando illuminato con luce la assorbe con lunghezze d'onda tali per cui:  $\lambda \leq \lambda_{max}$ , con  $\lambda_{max} = 1\mu\text{m}$ . Si determini:

- a) se il semiconduttore a gap diretto o indiretto,
- b) il valore del gap di energia,
- c) i tensori di massa efficace degli elettroni in banda di conduzione e delle lacune in banda di valenza.

### 5.3 Legge di azione delle masse

Abbiamo visto che i semiconduttori sono una sottoclasse degli isolanti e quindi a  $T = 0K$  hanno tutti gli stati nell'ultima banda di valenza occupati da elettroni (zero lacune) e tutti gli stati della prima banda di conduzione vuoti (senza elettroni). Però, a temperatura finita, l'energia termica  $k_B T$  può consentire la promozione di elettroni in banda di conduzione. Un tipico processo termico è mostrato nella Figura 5.9 con la creazione di una coppia elettrone-lacuna.

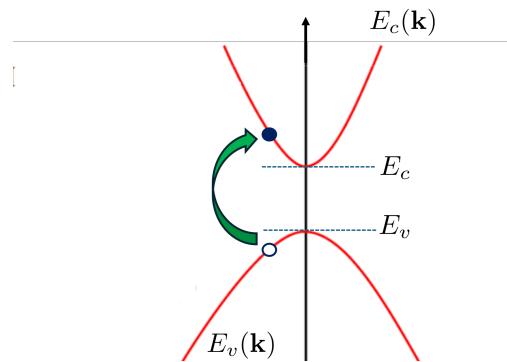


Figura 5.9: Promozione di un elettrone dalla banda di valenza (con energia massima  $E_v$ ) a quella di conduzione (con energia minima in  $E_c$ ). Il risultato netto è la creazione di una coppia elettrone (in conduzione) e lacuna (in valenza).

Lo scopo di questa Sezione sarà quello di calcolare, al variare della temperatura, la densità di elettroni in conduzione e quella delle lacune in valenza supponendo sempre di essere **all'equilibrio termodinamico**. Tratteremo un generico semiconduttore considerandolo nei due possibili regimi qui sotto elencati.

**Semiconduttore intrinseco (non drogato):** semiconduttore ideale privo di impurezze.

**Semiconduttore estrinseco (drogato):** semiconduttore che contiene impurezze, spesso aggiunte di proposito.

Inizio definendo alcune quantità (Il pedice 0 indica che siamo nel regime di equilibrio termodinamico).

- $N_0(T)$ : numero di elettroni in banda di conduzione alla temperatura  $T$ ;
- $n_0(T) = \frac{N_0(T)}{V}$ : densità di elettroni in banda di conduzione ( $V$  volume del solido);
- $P_0(T)$ : numero di lacune nella banda di valenza alla temperatura  $T$ ;
- $p_0(T) = \frac{P_0(T)}{V}$ : densità di lacune in banda di valenza;
- $E_c$ : minimo della banda di conduzione;
- $E_v$ : massimo della banda di valenza (con  $E_g = E_c - E_v$  l'energia di gap).

All'equilibrio termodinamico la probabilità di occupazione, di uno stato elettronico con vettore d'onda  $\mathbf{k}$  con energia  $E(\mathbf{k})$  è la distribuzione di Fermi-Dirac:

$$f(E(\mathbf{k})) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E(\mathbf{k}) - \mu(T))}}. \quad (5.3.1)$$

Da questo si deriva subito, come già visto in precedenza, che la probabilità che uno stato ad energia  $E(\mathbf{k})$  sia vuoto è pari a:

$$1 - f(E(\mathbf{k})) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu(T) - E(\mathbf{k}))}}. \quad (5.3.2)$$

Avendo le probabilità di occupazione, è diretta la scrittura delle densità dei portatori (elettroni e lacune). Ricordo che vogliamo calcolare la concentrazione di elettroni in conduzione, che vedono come energie la banda di conduzione  $E_c(\mathbf{k})$ , e quella delle lacune in banda di valenza data da  $E_v(\mathbf{k})$ . Abbiamo così:

$$\begin{aligned} n_0(T) &= \frac{N_0(T)}{V} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} f(E_c(\mathbf{k})) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 + e^{\beta(E_c(\mathbf{k}) - \mu(T))}} \\ p_0(T) &= \frac{P_0(T)}{V} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} [1 - f(E_v(\mathbf{k}))] = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu(T) - E_v(\mathbf{k}))}} \end{aligned} \quad (5.3.3)$$

La somma è fatta sui vettori d'onda  $\mathbf{k}$  indipendenti, cioè quelli che sono nella prima zona di Brillouin. Il fattore 2 in fronte alle somme è dovuto allo spin. Infatti nel nostro caso, l'energia non dipende dallo spin e quindi per ogni valore di  $\mathbf{k}$  è possibile sistemare due elettroni, uno con spin up e l'altro con spin down. Nelle due espressioni sopra scritte compare il potenziale chimico  $\mu(T)$  che, come vedremo, dipende dalla temperatura. Esso andrà determinato in modo da rispettare la neutralità di carica globale.

Abbiamo quindi da determinare 3 incognite:  $\mathbf{n}_0(\mathbf{T})$ ,  $\mathbf{p}_0(\mathbf{T})$ ,  $\mu(\mathbf{T})$ .

Vi faccio notare che a  $T = 0$  la banda di valenza è in ogni caso tutta occupata, e quella di conduzione tutta vuota. Quindi, sapendo che a  $T = 0$ , tutti gli stati accessibili con energie che stanno sotto al potenziale chimico sono occupati e quelli sopra sono vuoti, possiamo senz'altro dire che  $\mu(T = 0)$  si deve trovare sempre dentro al gap:

$$E_v < \mu(T = 0) < E_c.$$

Inoltre ci aspettiamo che, iniziando ad aumentare la temperatura, il potenziale continui a stare nel gap. Per svolgere il conto assumiamo quindi che il semiconduttore abbia anche a  $T$  finita il potenziale  $\mu(T)$  nel gap e non troppo vicino alla cima della banda di valenza o al fondo della banda di conduzione, rispetto all'energia termica, cioè:

$$\begin{cases} E_c - \mu(T) \gg k_B T \\ \mu(T) - E_v \gg k_B T \end{cases} \quad (5.3.4)$$

Questa è ovviamente una **assunzione** che andrà **verificata a posteriori**, una volta determinato  $\mu(T)$ . Come vedremo, il vincolo (5.3.4) sarà sempre soddisfatto per semiconduttori

non drogati e anche per semiconduttori drogati in maniera non eccessiva. Un semiconduttore che rispetti il vincolo (5.3.4) è detto in regime **non degenero**.

Questo regime permette di approssimare la distribuzione di Fermi-Dirac, nelle somme (5.3.3), con quella di Maxwell-Boltzmann. Infatti, essendo  $E_c(\mathbf{k}) > E_c$  ed  $E_v(\mathbf{k}) < E_v$  si ha:

$$f(E_c(\mathbf{k})) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E_c(\mathbf{k}) - \mu(T))}} \simeq e^{-\beta(E_c(\mathbf{k}) - \mu(T))},$$

e analogamente:

$$1 - f(E_v(\mathbf{k})) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu(T) - E_v(\mathbf{k}))}} \simeq e^{-\beta(\mu(T) - E_v(\mathbf{k}))}.$$

Sostituiamo ora questi andamenti nelle somme per i portatori  $n_0(T)$  e  $p_0(T)$  ottenendo:

$$\begin{aligned} n_0(T) &= \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta[E_c(\mathbf{k}) - \mu(T)]} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta[E_c(\mathbf{k}) - \mathbf{E}_c + \mathbf{E}_c - \mu(T)]} \\ p_0(T) &= \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta[\mu(T) - E_v(\mathbf{k})]} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta[\mu(T) - \mathbf{E}_v + \mathbf{E}_v - E_v(\mathbf{k})]}. \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

Notare che nelle ultime espressioni ho aggiunto e tolto il valore  $E_c$  o  $E_v$ , in modo da misurare le bande rispetto al loro estremo. Queste espressioni possono ora essere riscritte nel seguente modo:

$$\begin{aligned} n_0(T) &= N_{eff}(T) e^{-\beta[E_c - \mu(T)]} \\ p_0(T) &= P_{eff}(T) e^{-\beta[\mu(T) - E_v]}, \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

dove ho definito le così dette **densità efficaci dei portatori**:

$$\begin{aligned} N_{eff}(T) &= \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta[E_c(\mathbf{k}) - E_c]} \\ P_{eff}(T) &= \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta[E_v - E_v(\mathbf{k})]}. \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

In questo modo abbiamo estratto in  $n_0(T)$  e  $p_0(T)$  la dipendenza esplicita dal potenziale chimico  $\mu(T)$ . Infatti, le densità efficaci  $N_{eff}(T)$  e  $P_{eff}(T)$  **non** dipendono da  $\mu(T)$  ma **solo** dalla forma esplicita delle bande e dalla temperatura. Esse possono quindi essere direttamente calcolate conoscendo la forma esplicita della banda di conduzione  $E_c(\mathbf{k})$  e di quella di valenza  $E_v(\mathbf{k})$ . Notare che la loro somma è convergente essendo  $[E_c(\mathbf{k}) - E_c] > 0$  e  $[E_v - E_v(\mathbf{k})] > 0$ . Nel seguito ne darò il risultato esplicito, ora però vorrei proseguire per ricavare una importante legge detta **legge di azione delle masse** (dall'analogia con la chimica) che è sempre vera indipendentemente dalla particolare forma delle densità efficaci.

## Legge di azione delle masse

Moltiplichiamo le due espressioni in (5.3.6) e otteniamo quest'importante relazione:

$$n_0(T)p_0(T) = N_{eff}(T)P_{eff}(T)e^{-\frac{E_c-E_v}{k_B T}} = N_{eff}(T)P_{eff}(T)e^{-E_g/(k_B T)} \quad (5.3.8)$$

è chiaro che il prodotto  $n_0(T)p_0(T)$  perde la dipendenza dal potenziale chimico. Abbiamo così ottenuto la legge, detta di azione delle masse, che lega le densità di elettroni in banda di conduzione con le lacune in banda di valenza in modo **indipendente** dal potenziale chimico. Questo comporta che tale relazione è **valida** sia per semiconduttori **intrinseci** che **drogati**, ovviamente sempre nell'ipotesi di essere in equilibrio termodinamico e in regime non degenere.

### Espressione esplicita per $N_{eff}(T)$ e $P_{eff}(T)$

Per completezza vi scrivo il risultato delle densità efficaci definite nella Eq. (5.3.7), senza però entrare nel dettaglio del conto<sup>1</sup>. La somma può essere risolta in maniera analitica approssimando le bande di conduzione e di valenza con un modello a due bande paraboliche isotrope (si veda la Figura) che ben approssima le bande vere attorno ai loro estremi ed è utile per avere un'idea degli scalaggi in temperatura e degli eventuali ordini di grandezza. Consideriamo quindi

$$E_c(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_c^*}, \quad E_v(\mathbf{k}) = E_v - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_v^*}. \quad (5.3.9)$$

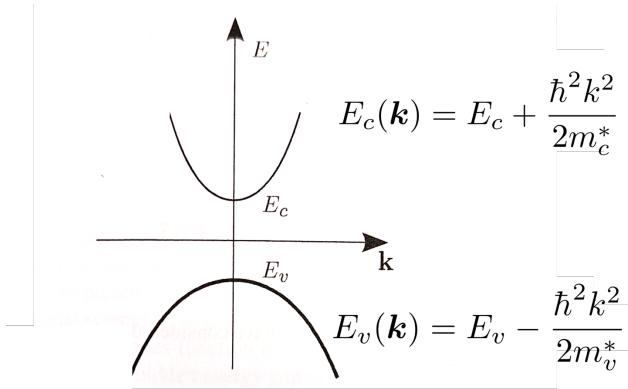


Figura 5.10: Modello a due bande paraboliche isotrope: la prima di conduzione e l'ultima di valenza.

Ho indicato con  $m_c^* > 0$  la massa efficace dell'elettrone in banda di conduzione e con  $m_v^* > 0$  la massa efficace della lacuna in banda di valenza. Queste corrispondono ai coefficienti dei tensori massa efficace che risultano in questo caso diagonale.

Inserendo le espressioni (5.3.9) nelle somme (5.3.7) si ottiene il seguente risultato:

<sup>1</sup>Chi fosse interessato ad approfondire questo argomento può far riferimento al Libro "Solid State Physics" di G. Grosso e G. Pastori, Elsevier, Second Edition, Capitolo 13, Sec.1.

$$\begin{aligned} N_{eff}(T) &= \frac{1}{4\pi\sqrt{\pi}} \left( \frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}, \\ P_{eff}(T) &= \frac{1}{4\pi\sqrt{\pi}} \left( \frac{2m_v^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (5.3.10)$$

Vediamo che le densità efficaci scalano allo stesso modo in temperatura e differiscono solo per le masse efficaci. Va detto che spesso i semiconduttori hanno bande anisotrope (come ad esempio il Si e il Ge) e presentano masse efficaci diverse in direzioni trasverse o longitudinali rispetto agli assi di simmetria del cristallo. In questo caso le espressioni sopra vanno bene lo stesso utilizzando delle masse medie che tipicamente hanno valori tra  $0.1 < m^*/m_e < 1$ , dove  $m_e$  è la massa nuda dell'elettrone.

### 5.3.1 Semiconduttore intrinseco

Applichiamo ora la legge di azione delle masse al caso di un semiconduttore ideale non drogato o intrinseco cioè **senza impurezze**. Per ricordarci di essere nel regime intrinseco indichiamo con:

- $n_0^{(i)}(T)$ : la concentrazione di elettroni in banda di conduzione nel regime intrinseco;
- $p_0^{(i)}(T)$ : la concentrazione delle lacune in banda di valenza nel regime intrinseco.

Vi faccio notare che per un semiconduttore non drogato ogni volta che un elettrone è promosso in banda di conduzione lascia una lacuna in valenza (come l'esempio in Figura 5.9). Questo significa che

$$n_0^{(i)}(T) = p_0^{(i)}(T)$$

Sostituiamo ora questa uguaglianza nella legge di azione delle masse (5.3.8) ottenendo l'espressione esplicita delle concentrazioni di elettroni e lacune nel regime intrinseco al variare della temperatura.

$$n_0^{(i)}(T) = p_0^{(i)}(T) = \sqrt{N_{eff}(T)P_{eff}(T)e^{-E_g/(2k_B T)}}. \quad (5.3.11)$$

Vediamo che a  $T = 0$  si ha  $n_0^{(i)}(T = 0) = p_0^{(i)}(T = 0) = 0$ , come ci si doveva aspettare. Le concentrazioni hanno un termine esponenziale che abbatte moltissimo il loro valore anche a temperatura ambiente. Per rendercene conto consideriamo i tipici valori del Silicio. A temperatura ambiente,  $T = 300\text{K}$ , abbiamo:

$$k_B T \approx 25\text{meV}, E_g = 1.12\text{eV}, N_{eff} = 2 \cdot 10^{25}\text{m}^{-3}, n_0^{(i)} = p_0^{(i)} = 10^{16}\text{m}^{-3}.$$

Per darvi un'idea della differenza con i metalli vi riporto la densità di elettroni in banda di conduzione del rame a  $T = 300\text{K}$ :  $n_{Cu} = 8.4 \cdot 10^{28}\text{m}^{-3}$  che risulta estremamente più grande

di quella del Silicio intrinseco.

Chiudiamo questa parte valutando il potenziale chimico nel regime intrinseco. Riscriviamo per chiarezza la forma generale trovata nella (5.3.6)

$$n_0^{(i)}(T) = N_{eff}(T)e^{-\beta [E_c - \mu(T)]}.$$

Questa, nel regime intrinseco, deve essere uguale alla (5.3.11)):

$$n_0^{(i)}(T) = N_{eff}(T)e^{-\beta [E_c - \mu(T)]} = \sqrt{N_{eff}(T)P_{eff}(T)}e^{-\beta E_g}$$

Abbiamo così ottenuto un'equazione per il potenziale chimico facilmente risolubile. Il risultato è:

$$\mu_i(T) = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{P_{eff}(T)}{N_{eff}(T)} = \frac{1}{2}(E_v + E_c) + \frac{3}{4}k_B T \ln \frac{m_v^*}{m_c^*} \quad (5.3.12)$$

dove nell'ultima uguaglianza ho sostituito le espressioni (5.3.10) delle densità efficaci precedentemente ottenute.

Concludo con due importanti osservazioni su  $\mu(T)$ .

- Per  $T \rightarrow 0K$ , il secondo termine di  $\mu_i(T = 0)$  è nullo e quindi il potenziale chimico è a metà del gap.

$$\mu_i(T = 0) = \frac{1}{2}(E_c + E_v).$$

- Se le masse efficaci sono uguali  $m_c^* = m_v^*$ , il potenziale chimico è **indipendente dalla temperatura e si trova sempre a metà del gap**. In caso contrario  $m_c^* \neq m_v^*$ , il potenziale chimico avrà una dipendenza dalla temperatura che sarà comunque debole, (visto il contenuto scostamento delle masse efficaci) almeno per  $T < 400K$ .

Questo implica che il potenziale chimico fino a tali temperature rimane bene dentro il gap giustificando quindi le assunzioni (5.3.4) di regime non degenere.

## 5.4 Drogaggio nei semiconduttori

In questa Sezione tratteremo i semiconduttori drogati. Con la parola **drogaggio** si intende la deliberata aggiunta di impurezze (difetti) all'interno di un semiconduttore. Come vedremo, la presenza di impurezze cambia drasticamente le densità dei portatori, rompendo la condizione di uguaglianza  $n_0^{(i)} = p_0^{(i)}$  discussa per il caso intrinseco. Cercheremo di capire, dal punto di vista microscopico, cosa succede se droghiamo un semiconduttore e perché questo processo risulti fondamentale da un punto di vista tecnologico.

Per descrivere in dettaglio l'effetto del drogaggio mi concentrerò su due importanti semiconduttori del IV gruppo (tetravalenti) come il Silicio e il Germanio.

Vi ricordo che questi semiconduttori cristallizzano nella struttura fcc con 2 atomi per cella primitiva e ogni atomo ha 4 primi vicini. Ogni atomo ha 4 elettroni nelle sue shell più esterne (detti elettroni di valenza), nel caso ad esempio del cristallo di Silicio sono  $(3s)^1(3p)^3$ . La struttura del solido è tipicamente rappresentata con i 4 legami covalenti che legano gli atomi con i loro primi vicini, come si può vedere dalla Figura 5.11.

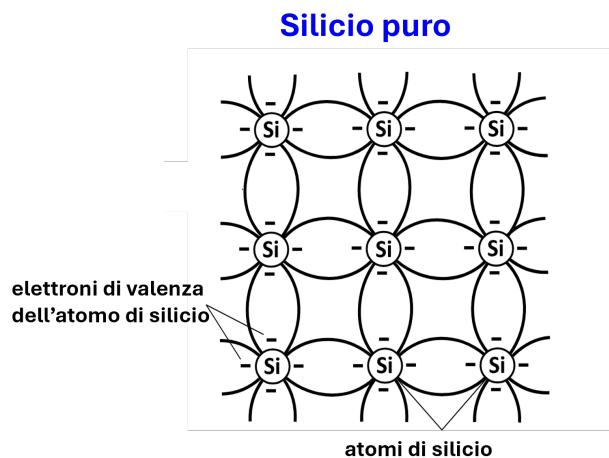


Figura 5.11: Rappresentazione dei 4 legami covalenti nel Silicio.

Il drogaggio di un semiconduttore tetravalente avviene utilizzando due diverse tipologie di impurezze:

- **pentavalenti**: cioè del V gruppo, della tavola periodica, come il Fosforo (P), l'Arsenico (As), l'Antimonio (Sb). Queste impurezze sono chiamate **donori** perché, come vedremo, aumentano molto gli elettroni in banda di conduzione rispetto alle lacune in valenza;
- **trivalenti**: cioè del III gruppo come il Boro (B), l'Alluminio (Al), il Gallio (Ga). Queste impurezze sono chiamate **accettori** perché, come vedremo, accettano elettroni dalla banda di valenza e quindi creano molte più lacune in banda di valenza, che elettroni in conduzione.

Vediamo ora i tipici valori del drogaggio. Le tipiche densità delle impurezze  $n_{\text{imp}}$  stanno solitamente nell'intervallo  $[10^{18}, 10^{25}] \text{ m}^{-3}$ . Per avere un'idea di quanto dense esse siano possiamo paragonarle alla densità totale atomica  $n_{\text{tot atomi}}$  del semiconduttore ospitante. Per esempio

nel caso del Silicio si ha  $n_{\text{tot atomi}} \approx 5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Vi ricordo inoltre che la densità di elettroni in banda di conduzione per il Silicio puro a temperatura ambiente vale  $n_0^{(i)}(T = 300K) \simeq 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Quindi abbiamo  $n_0^{(i)} \ll n_{\text{imp}} \ll n_{\text{tot atomi}}$  con una concentrazione di impurezze **diluita** rispetto alla concentrazione degli atomi del semiconduttore puro, ma **molto più alta** rispetto alla concentrazione intrinseca di portatori.

Essendo la concentrazione diluita possiamo con buona accuratezza trattare le impurezze come indipendenti e quindi studiare l'effetto di una sola. Il risultato complessivo sarà poi dato semplicemente moltiplicando per il numero totale di impurezze.

Supponiamo ora di introdurre un'impurezza nel Silicio. Si osserva sperimentalmente che l'impurezza si inserisce sempre in modo **sostituzionale**, va cioè ad occupare un posto reticolare del Silicio che era vacante. Sono due le possibilità di drogaggio che ora descriveremo.

### Drogaggio di tipo *n*

Iniziamo a descrivere il drogaggio di tipo *n*, ottenuto introducendo impurezze pentavalenti (donori). Come esempio vi mostro nella Figura 5.12 un atomo di Arsenico (As) che sostituisce un atomo vacante di Silicio.

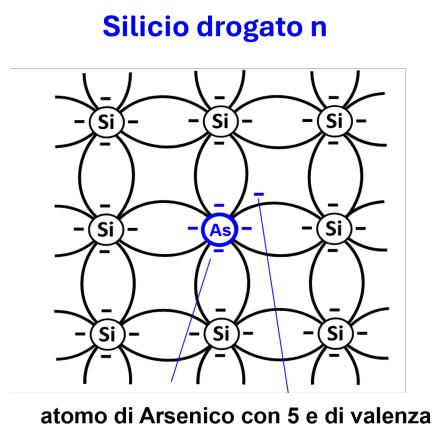


Figura 5.12: Esempio di drogaggio pentavalente con atomi di Arsenico nel Silicio.

Ci limitiamo a considerare solo gli elettroni di valenza più esterni: 5 per As e 4 per Si. Questo perché gli altri elettroni danno bande molto più basse in energia e non intervengono. Rappresentiamo quindi un atomo di As come uno ione fisso di carica  $+5e$  con 5 elettroni di valenza (Figura 5.13 - lato sinistro).

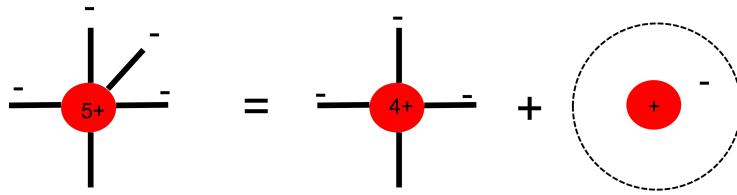


Figura 5.13: Schema dello ione As, impurezza donore, con carica  $+5e$ , e con i suoi 5 elettroni di valenza.

Tale ione può essere visto come uno ione fisso a carica  $+4e$  con 4 elettroni di valenza, in modo da mimare l'atomo di Silicio mancante. In aggiunta, per compensare la carica complessiva, ci sarà uno ione **fisso** a carica  $+e$  a cui è legato un elettrone extra. Vedremo che questo elettrone extra sarà debolmente legato all'atomo drogante e quindi facilmente eccitabile in banda di conduzione del Silicio.

Riassumendo possiamo dire che rispetto al reticolo periodico degli atomi di Silicio avere introdotto un atomo di Arsenico è equivalente ad avere messo **uno ione fisso con carica positiva  $+e$** . Questo comporta che gli elettroni nel cristallo vedranno oltre all'energia potenziale del reticolo periodico del Silicio anche l'energia Coulombiana **attrattiva** di questo ione positivo extra, data da:

$$V_I^{(d)}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r}. \quad (5.4.1)$$

Ho scritto questo potenziale scegliendo come esempio la posizione dello ione As in  $\mathbf{r} = 0$ . La costante  $\epsilon_r$  rappresenta la costante dielettrica relativa che tiene conto dell'effetto di schermatura dovuta al mezzo (il semiconduttore). Per semiconduttori comuni si ha  $\epsilon_r \simeq 10$ .

### Drogaggio di tipo *p*

Analogamente a quanto appena visto, possiamo introdurre impurezze trivalenti (accettori) generando quello che si chiama un drogaggio di tipo *p*. Come esempio vi mostro nella Figura 5.14 un atomo di Boro (B) che sostituisce un atomo vacante di Silicio.

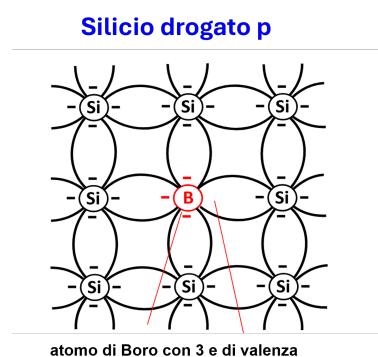


Figura 5.14: Esempio di drogaggio trivalente con atomi di Boro nel Silicio.

La rappresentazione segue la stessa logica sviluppata prima. La descrivo quindi brevemente. Rappresentiamo l'atomo di Boro come uno ione fisso di carica  $+3e$  con 3 elettroni di valenza (Figura 5.15 - lato sinistro).

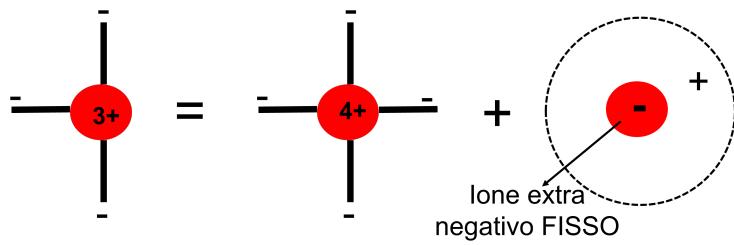


Figura 5.15: Schema dello ione Boro, impurezza accettore, con carica  $+3e$ , con i suoi 3 elettroni di valenza.

Tale ione può essere visto come uno ione fisso a carica  $+4e$  con 4 elettroni di valenza, in modo da mimare l'atomo di Silicio mancante, con in aggiunta uno ione fisso di carica **negativa**  $-e$  a cui è legata una lacuna (nel senso di un elettrone mancante). Vedremo che questo stato vuoto sarà facilmente occupabile da un elettrone proveniente dalla banda di valenza del Silicio, creando così una lacuna in valenza.

In questo caso avere introdotto un atomo di Boro è equivalente ad avere messo **uno ione fisso con carica negativa**  $-e$ . Questo comporta che gli elettroni nel cristallo vedranno oltre all'energia potenziale del reticolo periodico del Silicio anche l'energia coulombiana **repulsiva** data dallo ione negativo  $-e$ :

$$V_I^{(a)}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} \quad (5.4.2)$$

#### 5.4.1 Livelli energetici in un semiconduttore drogato

Vorrei ora essere più quantitativa e mostrarvi come l'aggiunta di queste impurezze generi dei nuovi stati elettronici con energia dentro il gap, cioè in zone prima proibite. Per questo utilizzerò un modello semplificato ma pur sempre chiarificatore.

Per calcolare i livelli energetici dell'elettrone nel semiconduttore in presenza di una impurezza occorre risolvere l'equazione di Schroedinger:

$$\left[ H_0 + V_I^{d/a}(\mathbf{r}) \right] \phi_{d/a}(\mathbf{r}) = E \phi_{d/a}(\mathbf{r}) \quad (5.4.3)$$

dove

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + U(\mathbf{r})$$

è l'Hamiltoniana del semiconduttore senza impurezza, con  $U(\mathbf{r})$  il potenziale periodico relativo al reticolo del semiconduttore, e  $V_I^{(d/a)}(\mathbf{r})$  il potenziale dell'impurezza (donore o accettore) appena discusso. Vi ricordo che in assenza del potenziale dell'impurezza, l'equazione è:

$$H_0 \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

e ha come soluzioni le funzioni di Bloch  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  estese su tutto il cristallo, e le corrispondenti bande energetiche  $E_n(\mathbf{k})$ .

Se ora introduciamo il potenziale dell'impurezza, l'invarianza per traslazione discreta sul reticolo non è più esatta e possono esserci funzioni d'onda  $\phi_{d/a}(\mathbf{r})$  **localizzate** intorno all'impurezza, di natura ben diversa dagli stati di Bloch e con energie dentro il gap.

Per vedere questo importante punto mi focalizzerò solo sul caso di drogaggio di tipo  $n$  (donore), dandovi poi direttamente il risultato per la parte  $p$ .

### Livelli energetici con drogaggio donore

Per risolvere la (5.4.3) semplifichiamo la trattazione. Consideriamo solo la banda più bassa di conduzione  $E_c(\mathbf{k})$  per ora senza drogaggio, e approssimiamola attorno al suo minimo (che scelgo in  $\mathbf{k} = 0$ ) con una forma isotropa parabolica tipo particella libera, con massa efficace  $m_c^*$ . Avremo:

$$E_c(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_c^*}, \quad (5.4.4)$$

con  $E_c$  il fondo banda. Questa approssimazione è equivalente ad approssimare l'Hamiltoniana  $H_0$  del reticolo con una Hamiltoniana di particella libera con massa  $m_c^*$ , cioè:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_c^*} + E_c$$

i cui autovalori sono proprio della forma (5.4.4). Usiamo quindi questa espressione semplificata per  $H_0$  valida per energie vicine alla banda di conduzione, e inseriamola nella equazione di Schroedinger (5.4.3) in presenza anche dell'impurezza donore. Avremo:

$$\left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m_c^*} + E_c + V_I^{(d)}(\mathbf{r}) \right] \phi_d(\mathbf{r}) = E \phi_d(\mathbf{r}), \quad (5.4.5)$$

che può essere riscritta come:

$$\left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m_c^*} + V_I^{(d)}(\mathbf{r}) \right] \phi_d(\mathbf{r}) = (E - E_c) \phi_d(\mathbf{r}). \quad (5.4.6)$$

Vi ricordo che:

$$V_I^{(d)}(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r 4\pi} \frac{1}{r}.$$

L'equazione di Schroedinger appena scritta è simile a quella di un atomo di idrogeno supposto di sostituire con  $m_e \rightarrow m_c^*$  e  $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_0 \varepsilon_r$ . Conosciamo quindi le soluzioni dallo studio dell'atomo di idrogeno! I livelli energetici risultano essere:

$$E_n = E_c - \frac{e^4 m_c^*}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_c - \frac{\varepsilon_d}{n^2} \quad (5.4.7)$$

con  $n = 1, 2, \dots$ , dove

$$\varepsilon_d = \frac{13.6}{\varepsilon_r^2} \left( \frac{m_c^*}{m_e} \right) \text{ eV}$$

gioca il ruolo di energia di legame per un elettrone legato all'impurezza.

Notate che i livelli energetici si trovano **sotto** il fondo della banda di conduzione con livello fondamentale dato da

$$E_d = E_c - \varepsilon_d.$$

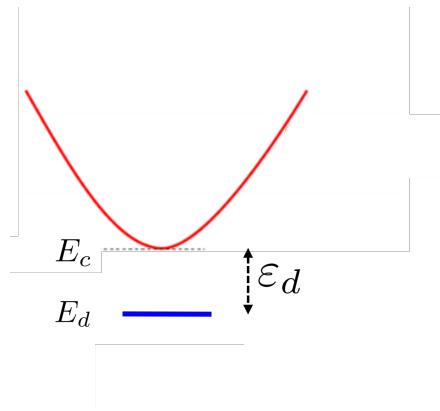


Figura 5.16: Livello energetico  $E_d$  relativo allo stato fondamentale introdotto dall'impurezza di tipo donore.

Per capirne l'ordine di grandezza diamone una tipica stima. Per esempio, nel caso del Germanio abbiamo:

$$\varepsilon_r \simeq 16, \quad \frac{m_c^*}{m_e} \simeq 0.2; \quad \text{e quindi} \quad \varepsilon_d \simeq 10 \text{ meV} \ll E_g \simeq \text{eV}.$$

Da queste stime, simili anche per gli altri semiconduttori, possiamo dire che:

**il drogaggio di tipo  $n$  introduce dei livelli energetici nel gap in prossimità della banda di conduzione.**

Per concludere valutiamo anche la forma della funzione d'onda  $\phi_d^{GS}(\mathbf{r})$  dello stato fondamentale associata a  $E_d$ . Dalle nostre conoscenze sull'atomo di idrogeno sappiamo che:

$$\phi_d^{GS}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^*}} e^{-\frac{|\mathbf{r}|}{a_B^*}}$$

ovvero **uno stato legato** con una estensione spaziale pari al raggio di Bohr efficace che vale:

$$a_B^* = a_B \varepsilon_r \frac{m_e}{m_c^*}, \quad a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \simeq 0.53 \text{ \AA}.$$

Per il Germanio, ad esempio, si ha  $a_B^* \simeq 40 \text{ \AA}$ , molto più grande del passo reticolare, ma in ogni caso localizzata rispetto al volume del cristallo. Notate inoltre come  $\phi_d^{GS}(\mathbf{r})$  abbia una forma completamente diversa dalle onde estese di Bloch.

### Livelli energetici con drogaggio accettore

Per la parte di drogaggio con accettori non entrerò nel dettaglio del conto dandovi solo il risultato e alcuni commenti. Per vedere cosa succede nel caso di drogaggio accettore si ripete esattamente lo stesso tipo di ragionamento del paragrafo precedente, ma concentrandoci attorno alla banda di valenza e approssimandola attorno al suo massimo. Considerando poi la presenza del potenziale di impurezza accettore  $V_I^{(a)}(\mathbf{r})$  in Eq.(5.4.2) si ottengono stati ammessi nel gap con i seguenti livelli energetici:

$$E_n = E_v + \frac{\varepsilon_a}{n^2}. \quad (5.4.8)$$

L'energia dello stato fondamentale vale:

$$E_a = E_v + \varepsilon_a, \quad \text{con} \quad \varepsilon_a = 13.6 \left( \frac{m_v^*}{m_e} \right) \frac{1}{\varepsilon_r^2} \text{ eV},$$

In questo caso i livelli sono poco al di sopra della banda di valenza (vedere Figura 5.17).

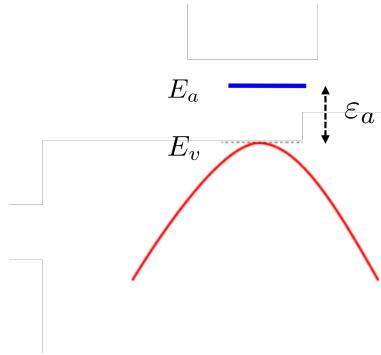


Figura 5.17: Livello energetico  $E_a$  relativo allo stato fondamentale introdotto dall'impurezza di tipo  $p$ , accettore.

L'energia di ionizzazione  $\varepsilon_a$  è simile al caso donore, ma con la massa efficace della banda di valenza. I suoi valori sono sempre dell'ordine dei 10 meV. Quindi abbiamo che:

**il drogaggio di tipo  $p$  introduce dei livelli energetici nel gap in prossimità della banda di valenza.**

### 5.4.2 Distribuzione dei portatori in un semiconduttore drogato

In questa Sottosezione vedremo come cambia la distribuzione di portatori  $n_0(T)$  e  $p_0(T)$  rispetto al caso intrinseco nel caso di droggaggio. Per questo indichiamo con:

- $n_D$ : la concentrazione di donori introdotta nel semiconduttore;
- $n_A$ : la concentrazione di accettori introdotta nel semiconduttore.

Considererò solo il livello orbitale fondamentale introdotto dall'impurezza, il risultato non cambia particolarmente con gli stati eccitati perché molto vicini alle bande di conduzione o di valenza. Rimirremo sempre all'equilibrio termodinamico e nell'approssimazione di semiconduttore non degenere.

Ricordo che, in questo caso, abbiamo già trovato le equazioni per le concentrazioni dei portatori, valide anche nel regime drogato, (le riporto per chiarezza qui sotto)

$$\begin{aligned} n_0(T) &= N_{eff}(T) e^{-\beta [E_c - \mu(T)]} \\ p_0(T) &= P_{eff}(T) e^{-\beta [\mu(T) - E_v]}, \end{aligned} \quad (5.4.9)$$

insieme alla legge di azione delle masse (5.3.8)

$$n_0(T)p_0(T) = N_{eff}(T)P_{eff}(T)e^{-\beta E_g} = (n_0^{(i)}(T))^2. \quad (5.4.10)$$

Cosa cambia drasticamente è che, a causa del droggaggio, avremo  $n_0(T) \neq p_0(T)$  e quindi il potenziale chimico  $\mu(T)$  non sarà più quello del caso intrinseco, che sostanzialmente si trovava nel mezzo del gap. È proprio il potenziale chimico la nostra unica incognita, infatti una volta noto risaliamo facilmente a  $n_0(T)$  e  $p_0(T)$  usando le (5.4.9).

Per ottenere  $\mu(T)$  occorre imporre la **neutralità globale di carica**. Nel caso intrinseco era semplicemente  $n_0^{(i)}(T) = p_0^{(i)}(T)$ , cioè tanti elettroni (cariche negative), quante lacune (cariche positive), ora dobbiamo trovarla.

Per scriverla in forma generale dobbiamo tenere conto che, all'aumentare della temperatura le impurezze si ionizzano e diventano cariche. Per questo introduco la frazione di concentrazione di impurezze donori  $n_D^{(+)}(T)$  che alla temperatura  $T$  si sono ionizzate **positivamente** (hanno perso l'elettrone) e quella di impurezze accettori  $n_A^{(-)}(T)$  che si sono ionizzate **negativamente** (hanno accettato l'elettrone). Queste frazioni sono facilmente scrivibili usando la probabilità di occupazione dei livelli  $E_a$  ed  $E_d$  che sono date dalla funzione di Fermi:

$$f(E_{a/d}) = \frac{1}{1 + e^{\beta [E_{a/d} - \mu(T)]}}.$$

Infatti  $n_D^{(+)}(T)$ , è legato alla probabilità che il livello  $E_d$  non sia più occupato dall'elettrone, mentre per  $n_A^{(-)}(T)$  occorre che il livello  $E_a$  non abbia più la lacuna, cioè sia occupato da un elettrone. Quindi avremo:

$$\begin{aligned} n_D^{(+)}(T) &= n_D [1 - f(E_d)] \\ n_A^{(-)}(T) &= n_A f(E_a). \end{aligned} \quad (5.4.11)$$

La relazione di conservazione globale della carica sarà quindi:

$$n_0(T) + n_A^{(-)}(T) = n_D^{(+)}(T) + p_0(T). \quad (5.4.12)$$

Abbiamo uguagliato tutte le densità negative (elettroni in conduzione  $n_0(T)$  e impurezze ionizzate accettori  $n_A^{(-)}(T)$ ), con le positive (lacune  $p_0(T)$  in valenza e impurezze ionizzate donori  $n_D^{(+)}(T)$ ). Notate che questa è una equazione, non semplice, ma che una volta sostituite le espressioni delle varie densità ((5.4.9),(5.4.11)) ha come unica incognita il potenziale chimico.

Nel seguito ci limiteremo a considerare questa equazione nel caso di un unico drogante o di tipo  $n$  o di tipo  $p$ , e non quello simultaneo. Discuteremo principalmente solo il regime più interessante per le applicazioni tecnologiche detto **regime di saturazione**.

### Distribuzione dei portatori per drogaggio di tipo $n$

In questo caso si ha  $n_A = 0$  e la condizione di neutralità diventa:  $n_0(T) = n_D^{(+)}(T) + p_0(T)$ .

#### Temperatura nulla

Nel caso di un semiconduttore drogato  $n$ , a  $T = 0$ , i livelli fondamentali delle impurezze, a energia  $E_d$ , saranno **tutti occupati** ciascuno da un elettrone che risulta legato all'impurezza dall'energia di legame  $\varepsilon_d$ . Sapendo inoltre che a  $T = 0$  non ci sono elettroni in banda di conduzione, è evidente che il potenziale chimico debba soddisfare la relazione:  $E_d < \mu(T = 0) < E_c$ , perché sotto di lui tutti gli stati accessibili sono occupati. In realtà si può dimostrare (noi non lo faremo) che sta proprio nel mezzo:

$$\mu(T = 0) = \frac{E_c + E_d}{2}.$$

Notate l'analogia con il semiconduttore intrinseco in cui  $\mu_i(T)$  era a metà tra la banda di conduzione e quella banda di valenza. Ho mostrato in Figura 5.18 (parte sinistra) uno schema di quanto appena detto

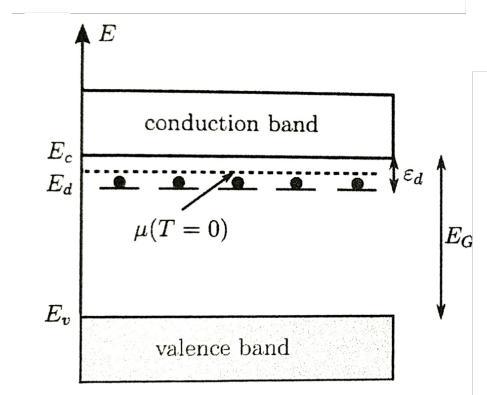


Figura 5.18: Schema dell'occupazione dei livelli energetici di un semiconduttore drogato  $n$  a  $T = 0$ .

### Regime di saturazione

Aumentando  $T$ , con  $\varepsilon_d < k_B T \ll E_g$ , ci aspettiamo che:

- tutte le impurezze siano ionizzate mandando, ciascuna, un elettrone in banda di conduzione. Da qui la parola **saturazione**: tutte le impurezze sono saturate nella fase ionizzata. Quindi:  $n_D^{(+)}(T) \approx n_D$ ;
- le eccitazioni termiche di elettroni dalla valenza verso la conduzione siano ancora del tutto trascurabili visto che essendo  $E_g \gg k_B T$ . Questo implica che  $p_0(T)$  è molto piccolo rispetto alle altre concentrazioni.

In questo regime, dall'equazione di continuità  $n_0(T) = n_D^{(+)}(T) + p_0(T)$ , scritta per solo drogaggio  $n$ , si ottiene che:

**la concentrazione di elettroni in banda di conduzione non dipende dalla temperatura ed è uguale alla concentrazione di impurezze donori**

$$n_0(T) \approx n_D. \quad (5.4.13)$$

Notiamo che, differentemente dal caso intrinseco, in cui la concentrazione  $n_0^{(i)}(T)$  dipende esponenzialmente dalla temperatura - per cui minime variazioni in  $T$  comportano grandi variazioni in  $n_0^{(i)}(T)$  - in questo regime la concentrazione di elettroni in banda di conduzione è **costante** e quindi stabile.

Utilizzando ora la legge di azione delle masse,  $n_0(T)p_0(T) = \left(n_0^{(i)}(T)\right)^2$ , sempre valida, possiamo facilmente ricavare anche la concentrazione delle lacune in valenza:

$$p_0(T) = \frac{(n_0^{(i)}(T))^2}{n_D} \ll n_0(T).$$

Per quanto riguarda il potenziale chimico  $\mu(T)$  questo è anche direttamente calcolabile da:

$$n_0(T) = N_{eff}(T)e^{-\beta [E_c - \mu(T)]} \approx n_D$$

Risolvendo facilmente per  $\mu$  si ottiene:

$$\mu(T) = E_c - k_B T \ln \frac{N_{eff}(T)}{n_D}. \quad (5.4.14)$$

Per drogaggi non esagerati ( $n_D < 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) si ha  $N_{eff}(T) > n_D$  e quindi  $\mu(T)$  diminuisce con la temperatura, rimane vicino alla banda di conduzione ma sotto il livello  $E_d$ . Questo giustifica la condizione di non degenerazione assunta fin dall'inizio.

### Regime Intrinseco

Se aumentiamo ulteriormente la temperatura si entra nel cosi detto regime intrinseco in cui il contributo agli elettroni in banda di conduzione dovuto all'eccitazione termica di elettroni in banda di valenza diventa dominante. In questo caso,  $n_D \ll p_0$  (cioè l'apporto delle impurezze diventa trascurabile) e si ha:

$$n_0(T) \simeq p_0(T)$$

riottenendo le equazioni del semiconduttore intrinseco (5.3.11) e (5.3.12).

### Andamento complessivo

Nella Figura riporto l'andamento della concentrazione dei portatori maggioritari  $n_0(T)$ , evidenziando la regione di saturazione tra le temperature  $T_1 < T < T_2$  in cui si ha una stabilità della concentrazione degli elettroni in conduzione.

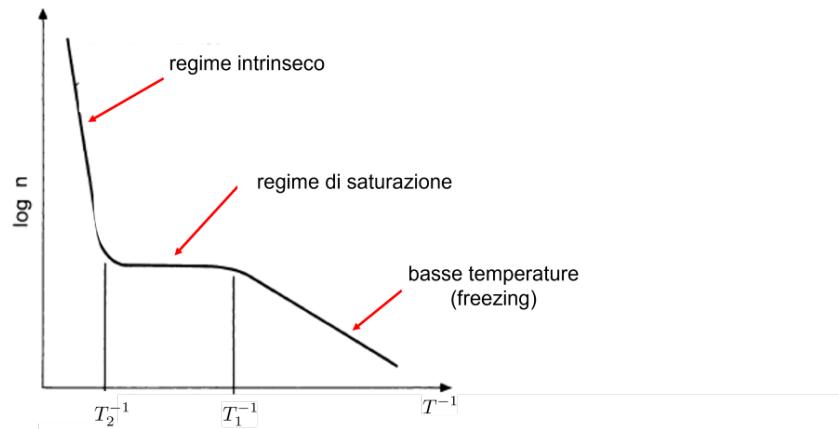


Figura 5.19: Andamento di  $\ln(n_0(T))$  in funzione dell'inverso della temperatura per un semiconduttore drogato n.

Per avere un'idea dell'importanza del drogaggio vi riporto alcuni valori caratteristici per il Silicio a temperatura ambiente  $T = 300\text{K}$  nel **regime di saturazione**. Abbiamo:

- concentrazione intrinseca  $n_0^{(i)}(300\text{K}) \approx 10^{16}\text{m}^{-3}$ , densità efficace  $N_{eff} \approx 2 \cdot 10^{25}\text{m}^{-3}$ ,
- tipico drogaggio  $n_D = 10^{20}\text{m}^{-3}$ ,
- in saturazione:  $n_0 = n_D = 10^{20}\text{m}^{-3}$ ;  $p_0 = 10^{12}\text{m}^{-3} \ll n_0$ ,
- intervallo di validità del regime di saturazione  $T_1 < T < T_2$ , con  $T_1 \approx 100\text{K}$ ,  $T_2 \approx 500\text{K}$ .

Notate l'enorme differenza tra i due portatori: ordini di grandezza di differenza tra la concentrazione degli elettroni e quella delle lacune. Notate anche quanto sia esteso sia l'intervallo di applicabilità del regime di saturazione e soprattutto il fatto che al centro ci sia la temperatura ambiente, dove operano i dispositivi elettronici a semiconduttore.

### Distribuzione dei portatori per drogaggio di tipo p

Nel caso di un semiconduttore drogato *p* con concentrazione di impurezze pari a  $n_A$ , possiamo ripetere analoghi ragionamenti considerando però che ora le impurezze generano livelli elettronici vicino alla banda di valenza. Dalla condizione di neutralità della carica abbiamo:

$$n_0(T) + n_A^{(-)}(T) = p_0(T).$$

### Temperatura nulla

A  $T = 0$ , i livelli elettronici dati dalle impurezze, a energia  $E_a$ , sono occupati dalle lacune ancora legate dall'energia di legame  $\varepsilon_a$ , risultano quindi vuoti di elettroni. Sapendo che a  $T = 0$  la banda di valenza è tutta occupata da elettroni il potenziale chimico dovrà in questo caso soddisfare la relazione:  $E_v < \mu(T = 0) < E_a$ . In realtà si può dimostrare che sta proprio nel mezzo:

$$\mu(T = 0) = \frac{E_v + E_a}{2},$$

come mostrato in Figura 5.20.

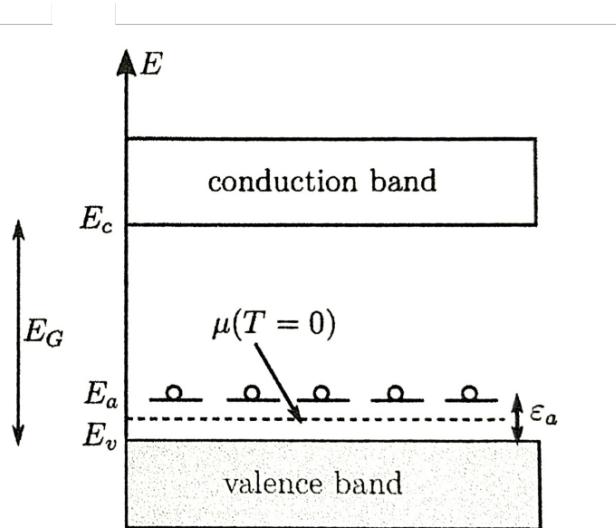


Figura 5.20: Schema dell'occupazione dei livelli energetici di un semiconduttore drogato  $p$  a  $T = 0$ .

### Regime di saturazione.

Aumentando  $T$ , con  $\varepsilon_a < k_B T \ll E_g$  entriamo anche qui nel regime di saturazione in cui tutte le impurezze  $n_A$  sono ionizzate liberando ciascuna, una lacuna in banda di valenza. Quello che in realtà succede è che gli elettroni della valenza avendo abbastanza energia vanno nel livello eccitato  $E_a$  lasciando lacune in valenza. Notare che le eccitazioni termiche di elettroni tra valenza e conduzione verso la conduzione sono ancora del tutto trascurabili.

Avremo quindi:

$$n_A^{(-)}(T) \approx n_A.$$

In questo regime, dall'equazione di continuità  $n_0(T) + n_A^{(-)}(T) = p_0(T)$  avremo direttamente che:

**la concentrazione di lacune in banda di valenza non dipende dalla temperatura ed è uguale alla concentrazione degli accettori**

$$p_0(T) \approx n_A \quad (5.4.15)$$

Utilizzando ora la legge di azione delle masse possiamo facilmente ricavare anche la concentrazione degli elettroni in valenza:

$$n_0(T) = \frac{(n_0^{(i)}(T))^2}{n_A} \ll p_0(T).$$

Il potenziale chimico  $\mu(T)$  è anche direttamente calcolabile da:

$$p_0(T) = P_{eff}(T)e^{-\beta[\mu(T)-E_v]} \approx n_A$$

e risulta:

$$\mu(T) = E_v - k_B T \ln \frac{n_A}{P_{eff}}.$$

Osserviamo che, per drogaggi non esagerati ( $n_A < 10^{24}\text{m}^{-3}$ ) si ha  $P_{eff}(T) > n_A$  e quindi  $\mu(T)$  aumenta con la temperatura, rimane vicino alla banda di valenza ma sopra il livello  $E_a$ . Questo giustifica la condizione di non degenerazione.

### Regime Intrinseco

Se aumentiamo ulteriormente la temperatura si entra nel regime intrinseco con  $n_0(T) \simeq p_0(T)$ , riottenendo le equazioni del semiconduttore intrinseco.

**Esercizio 5.2**

Si consideri un ipotetico semiconduttore tetravalente con la prima banda di conduzione  $E_c(\mathbf{k})$  e l'ultima di valenza  $E_v(\mathbf{k})$  rappresentate attorno ai loro estremi dalle relazioni:

$$E_c(\mathbf{k}) = A\mathbf{k}^2, \quad E_v(\mathbf{k}) = -A\mathbf{k}^2 - E_g$$

con  $E_g = 1.4$  eV. Il semiconduttore viene drogato con un solo tipo di impurezze che hanno energia di ionizzazione data da  $\epsilon = 2$  meV.

Sapendo che la concentrazione dei portatori nel regime intrinseco a  $T = 300$  K vale  $n_{intr}(300K) = 5.6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3}$  e che la concentrazione degli elettroni in banda di conduzione alla stessa temperatura vale  $n(300K) = 3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ , determinare:

- a) un possibile drogante e la concentrazione delle impurezze;
- b) la concentrazione delle lacune;
- c) la densità efficace della banda di conduzione  $N_{eff}$  a  $T = 300$ K.

**Esercizio 5.3**

Si consideri un semiconduttore tetravalente con gap  $E_g = 1.4$  eV. A temperatura  $T = 300$  K e nel regime intrinseco il potenziale chimico vale  $\mu_{intr}(300K) = 0.7$  eV e la densità efficace in banda di conduzione è  $N_{eff}(300K) = 4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Si è scelto come zero di energia la cima della banda di valenza.

Il semiconduttore viene drogato con impurezze trivalenti di concentrazione  $n_{imp} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Nell'ipotesi di completa ionizzazione si calcolino le concentrazioni dei portatori a  $T = 300$ K.

**Esercizio 5.4**

Un semiconduttore tetravalente ha, a  $T = 250$  K, una concentrazione intrinseca dei portatori pari a  $n_{int} = 4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ .

Il semiconduttore è drogato con Boro con una concentrazione  $n_B = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e, simultaneamente, con Arsenico  $n_{As} = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

- (a) Scrivere l'equazione di neutralità della carica a  $T = 250$  K supponendo di essere nel regime di saturazione per entrambi i droganti.
- (b) Calcolare la concentrazione dei portatori (elettroni in banda di conduzione e lacune in banda di valenza) a  $T = 250$  K.

# Capitolo 6

## Fenomeni di trasporto

### 6.1 Introduzione

Nei precedenti Capitoli abbiamo descritto e discusso le proprietà elettroniche, studiando l'equazione stazionaria di Schroedinger in presenza di equilibrio termodinamico. Tuttavia, un numero di importanti fenomeni, come il trasporto elettrico, sono basati sul moto degli elettroni la cui descrizione va oltre la trattazione stazionaria.

Questo Capitolo si occupa di descrivere il moto degli elettroni nelle bande quando sono presenti campi elettromagnetici esterni e generalmente quando le funzioni d'onda non sono necessariamente di tipo stazionario. Sappiamo infatti che le funzioni di Bloch sono stazionarie ed estese su tutto il cristallo, ma per trattare il trasporto abbiamo bisogno di descrivere l'elettrone come una particella localizzata che si sposta da un posto ad un altro. Vogliamo, in altre parole, scrivere delle funzioni d'onda **non** stazionarie. Questo problema è, in generale, estremamente complicato, ma può essere semplificato utilizzando l'**approssimazione semiclassica**, cioè considerando l'elettrone come un pacchetto d'onda e interpretando la sua posizione come il valore medio dell'operatore  $\mathbf{r}$  sul pacchetto.

Descriveremo tale approssimazione nella prima parte del Capitolo, mentre nella seconda parte la applicheremo calcolando la conducibilità elettrica nei metalli.

### 6.2 Approssimazione Semiclassica

Vi ricordo che le funzioni d'onda di Bloch soddisfano l'equazione stazionaria di Schroedinger

$$H\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \text{con} \quad H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right]$$

con energia di banda  $E_n(\mathbf{k})$ . Sappiamo che la loro dipendenza temporale è:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(\mathbf{k})t}\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{1}{\hbar}E_n(\mathbf{k})t]}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

In generale però le funzioni d'onda non sono necessariamente stazionarie e risolvono l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H\Phi(\mathbf{r}, t).$$

Noi tratteremo una particolare classe di soluzioni non stazionarie utilizzando il formalismo del pacchetto d'onda, che voi conoscete dalla meccanica quantistica per una particella libera. Vi ricordo l'idea principale. Si tratta di considerare una funzione d'onda che non abbia più un vettore d'onda  $\mathbf{k}$  completamente definito (altrimenti sarebbe estesa ovunque), ma con una indeterminazione  $\Delta\mathbf{k}$ , in modo che ci sia una localizzazione nello spazio. Nel caso di particella libera si sovrappongono onde piane. Nel nostro caso, in presenza di un reticolo cristallino, abbiamo le onde di Bloch, al posto delle onde piane e quindi il primo passo è quello di scrivere un pacchetto d'onda come sovrapposizione di funzioni d'onda di Bloch:

$$\Phi_n(\mathbf{r}, t) = \int A(\mathbf{k})\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)d\mathbf{k} = \int A(\mathbf{k})u_{n,k}(\mathbf{r})e^{i[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{1}{\hbar}E_n(\mathbf{k})t]} d\mathbf{k}. \quad (6.2.1)$$

Ci limiteremo a sovrapporre onde di Bloch, relative alla stessa banda  $n$ , nell'ipotesi di non avere processi che possano creare transizioni interbanda.

Sceglieremo la funzione  $A(\mathbf{k})$ , che modula l'inviluppo del pacchetto d'onda, localizzata attorno ad un generico valore  $\mathbf{k}_0$  con una larghezza  $\Delta\mathbf{k}$ , come mostrato in Figura.

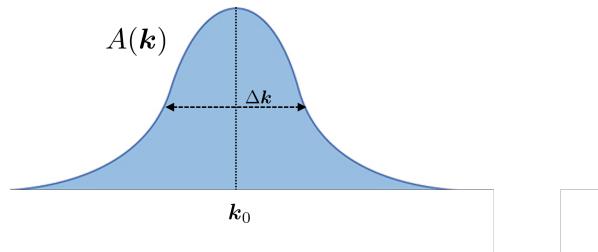


Figura 6.1: Forma della funzione  $A(\mathbf{k})$ .

Vogliamo creare un pacchetto che abbia ancora una buona risoluzione sul vettore d'onda dell'elettrone rispetto alle dimensioni della prima zona di Brillouin. Vogliamo cioè

$$(\Delta\mathbf{k})_i \ll 1/a,$$

ovvero molto minore del passo del reticolo reciproco. Inoltre, sappiamo, dal principio di indeterminazione, che la dimensione del pacchetto  $(\Delta\mathbf{r})$  è limitata nello spazio da:

$$(\Delta\mathbf{k})_i(\Delta\mathbf{r})_i \geq 1/2$$

ne segue che, essendo  $(\Delta\mathbf{k})_i \ll 1/a$  si avrà:  $(\Delta\mathbf{r})_i \gg a$ .

Quindi, avremo un elettrone con momento vicino a  $\mathbf{k}_0$  e localizzato nello spazio in una regione  $\Delta\mathbf{r}_i$  molto maggiore del passo reticolare ma pur sempre molto minore del volume totale del cristallo.

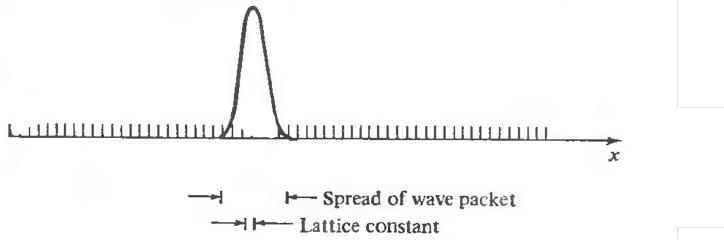


Figura 6.2: Forma spaziale del pacchetto. Più esteso del passo reticolare, ma localizzato rispetto alla dimensione del cristallo.

### 6.2.1 Velocità di gruppo

Dalla forma del pacchetto di Bloch in Eq.(6.2.1) vediamo che la dipendenza temporale è racchiusa nel termine esponenziale:

$$e^{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{\hbar} E_n(\mathbf{k}) t]}$$

In questo caso l'energia di banda  $E_n(\mathbf{k})$  rappresenta la relazione di dispersione del pacchetto, denotata solitamente con  $\omega(\mathbf{k})$ . Sappiamo dalle conoscenze quantistiche sul moto di un pacchetto di particella libera - con vettore d'onda  $\mathbf{k}$  localizzato attorno al valore  $\mathbf{k}_0$  - che il moto traslazionale del baricentro del pacchetto è descritto dalla **velocità di gruppo**  $\mathbf{v}_g(\mathbf{k}_0)$  legata alla relazione di dispersione da:

$$\mathbf{v}_g(\mathbf{k}_0) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \quad (6.2.2)$$

Questo concetto di velocità di gruppo si applica anche al caso di un pacchetto dato da sovrapposizione di onde di Bloch con dispersione  $E_n(\mathbf{k})$ . Avremo quindi che la velocità di gruppo  $\mathbf{v}_g^{(n)}(\mathbf{k}_0)$  del pacchetto è data da:

$$\mathbf{v}_g^{(n)}(\mathbf{k}_0) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}. \quad (6.2.3)$$

In generale quindi, nella trattazione semiclassica si identifica la velocità di gruppo  $\mathbf{v}_g^{(n)}(\mathbf{k})$  con la velocità dell'elettrone. Di conseguenza l'elettrone viene descritto come una particella la cui posizione media  $\mathbf{r}$  è ottenuta dall'evoluzione temporale

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \mathbf{v}_g(\mathbf{k}(t))$$

Notiamo che in assenza di forze esterne il vettore d'onda  $\mathbf{k}$  è un buon numero quantico e quindi non varia nel tempo, per cui in questo caso la legge oraria sarà semplicemente:  $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \mathbf{v}_g^{(n)}(\mathbf{k})t$ , che rappresenta il moto uniforme della particella con velocità  $\mathbf{v}_g^{(n)}(\mathbf{k})$ .

### 6.2.2 Dinamica in presenza di campi esterni

Finora non abbiamo considerato la presenza di forze esterne. Ora ci chiediamo come vari la dinamica dell'elettrone in presenza di campi esterni, tipicamente campi elettrici o magnetici. Sceglieremo sempre campi non troppo intensi in modo da evitare transizioni interbanda, visto che abbiamo costruito il pacchetto usando solo una banda. In caso contrario occorre creare pacchetti sovrapponendo più bande.

L'approssimazione semiclassica tratta campi esterni **lentamente variabili** nello spazio rispetto alla tipica estensione del pacchetto e quindi, per quanto detto prima, ancora più lenti rispetto al reticolo cristallino. Infatti, in questo limite è possibile trattare i loro effetti in termini solo di ordinarie forze classiche che agiscono sull'elettrone visto come pacchetto. E' così consistente assumere anche che la forma funzionale della banda  $E_n(\mathbf{k})$  non sia alterata dalla loro presenza. Come vedremo tra poco, chi sarà modificato da queste forze classiche è il vettore d'onda  $\mathbf{k}$  del pacchetto che non sarà più costante.

Notare che per campi rapidamente variabili, l'approssimazione semiclassica non è più valida ed è necessaria una trattazione quantistica, con il campo esterno presente fin dall'inizio, nell'Hamiltoniana totale del sistema. Questo ad esempio è stato fatto per il potenziale cristallino, che effettivamente ha una variazione su scala del passo reticolare, e non è stato possibile trattarlo in approssimazione semiclassica.

Proseguiamo con la trattazione semiclassica e vediamo come il vettore d'onda  $\mathbf{k}$  vari sotto l'azione di campi esterni. Per semplicità considererò un campo elettrico  $\mathcal{E}$  uniforme e statico. La forza classica esercitata sull'elettrone è:  $\mathbf{F}_{est} = -e\mathcal{E}$ . Quindi, il lavoro fatto dal campo  $\mathcal{E}$  sull'elettrone in un intervallo di tempo  $dt$  è:

$$dW = \mathbf{F}_{est} \cdot d\mathbf{r} = -e\mathcal{E} \cdot d\mathbf{r} = -e\mathcal{E} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} dt = -e\mathcal{E} \cdot \mathbf{v}_g^{(n)}(\mathbf{k}) dt.$$

In generale, il lavoro  $dW$  può anche scriversi come variazione di energia:

$$dW = \frac{dE_n(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} \cdot d\mathbf{k} = \hbar \mathbf{v}_g^{(n)}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k}$$

Per confronto delle due equazioni otteniamo la variazione nel tempo del vettore d'onda:

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} (-e\mathcal{E}) = \frac{1}{\hbar} \mathbf{F}_{ext} \quad (6.2.4)$$

Quindi, in presenza di forze esterne il vettore d'onda varia nel tempo secondo la legge appena scritta.

Vorrei farvi notare, senza dimostrarlo, che l'evoluzione (6.2.4), seppur derivata con un campo elettrico uniforme e statico, è valida anche per campi elettrici e magnetici, lentamente variabili nello spazio e dipendenti dal tempo. Avremo in generale:

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{-e}{\hbar} [\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_g^{(n)}(\mathbf{k}) \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] . \quad (6.2.5)$$

### Riassumendo:

data la banda  $n$ -esima del solido,  $E_n(\mathbf{k})$ , rappresentiamo un elettrone come un pacchetto di onde di Bloch. L'approssimazione semiclassica descrive l'elettrone come una particella con posizione  $\mathbf{r}$  (posizione media del pacchetto) e vettore d'onda  $\mathbf{k}$ . L'evoluzione nel tempo della posizione e del vettore d'onda seguono le leggi del moto classiche:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{r}}{dt} &= \mathbf{v}_g^{(n)}(\mathbf{k}(t)) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \\ \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \mathbf{F}_{ext}.\end{aligned}\quad (6.2.6)$$

Utilizzando le condizioni iniziali e conoscendo  $\mathbf{F}_{ext}$  è possibile risolvere il sistema (6.2.6) e risalire alla legge oraria  $\mathbf{r}(t)$  dell'elettrone.

### 6.2.3 Tensore di Massa Efficace

Nel Capitolo 4 (Sec 4.2.1) abbiamo introdotto il concetto di massa efficace come coefficiente del secondo ordine dell'espansione di una banda  $E_n(\mathbf{k})$ . Lo riscrivo per chiarezza:

$$\left( \frac{1}{m^*(\mathbf{k})} \right)_{i,j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (6.2.7)$$

Ora vorrei usarlo anche nella dinamica semiclassica per l'elettrone. Vedremo infatti che il tensore inverso di massa efficace ci permette di scrivere una equazione del moto per l'elettrone "analoga" a quella standard della legge di Newton  $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$ .

Per esporlo, riprendiamo la definizione della velocità di gruppo esplicitandone la componente  $i$ -esima (ometto per semplicità di notazione l'indice  $g$ )

$$\mathbf{v}_i^{(n)}(t) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k}(t))}{\partial \mathbf{k}_i},$$

da cui possiamo introdurre l'accelerazione

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial E(\mathbf{k}(t))}{\partial \mathbf{k}_i}$$

Quest'ultima espressione può essere riscritta anche nel seguente modo:

$$\frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial E(\mathbf{k}(t))}{\partial \mathbf{k}_i} = \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 E(\mathbf{k}(t))}{\partial \mathbf{k}_i \partial \mathbf{k}_j} \frac{d\mathbf{k}_j}{dt}.$$

Usiamo ora quanto ottenuto in precedenza nell'evoluzione (6.2.6):  $d\mathbf{k}_j/dt = \frac{1}{\hbar} (\mathbf{F}_{ext})_j$ . Possiamo così riscrivere l'espressione per l'accelerazione introducendo proprio il tensore inverso di massa efficace:

$$\mathbf{a}_i(t) = \sum_{j=1}^3 \left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij} (\mathbf{F}_{ext})_j.$$

Questa è la generalizzazione della seconda legge della dinamica di Newton  $\mathbf{a} = \dot{\mathbf{v}} = \frac{\mathbf{F}}{m}$  nel caso di moti elettronici semiclassici nei solidi.

### Esempio di bande isotrope quadratiche

Nel caso di bande della forma:

$$E(\mathbf{k}) = A|\mathbf{k}|^2 = A(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2),$$

il tensore di massa efficace è diagonale:  $m_{ij}^* = m^* \delta_{ij}$ , e quindi  $\mathbf{F} = m^* \mathbf{a}$ . Il moto dell'elettrone è proprio il moto "classico" con una rinormalizzazione della massa dovuta alla presenza del reticolo cristallino.

**Esercizio 6.1**

Si consideri un solido unidimensionale di passo  $a$  con una banda tipo tight-binding del tipo

$$E(k) = E_0 - 2\gamma \cos(ka).$$

Trovare la legge oraria dell'elettrone quando è soggetto ad un campo elettrico  $\mathcal{E}$  costante nello spazio e nel tempo in direzione del reticolo cristallino. Si tratti l'elettrone in approssimazione semiclassica supponendo che a  $t = 0$  sia  $k(t = 0) = 0$ .

**Esercizio 6.2**

Dimostrare che la carica della lacuna è opposta a quella dell'elettrone. Si utilizzi l'approccio semiclassico in presenza di un campo elettrico statico  $\mathbf{E}$ .

## 6.3 Trasporto elettrico nei solidi

Fino a questo punto ci siamo occupati di descrivere, nell'approssimazione semiclassica, la dinamica di un elettrone soggetto a campi esterni. Per completare il quadro occorre però tenere conto che nel solido sono sempre presenti diverse sorgenti di scattering che influenzano il moto elettronico. Per dare una valutazione della corrente elettronica e più in generale della descrizione del fuori equilibrio è quindi necessario trattare anche la presenza di questi scattering.

### 6.3.1 Sorgenti di scattering

Abbiamo visto che le soluzioni di Bloch sono onde che si estendono su tutto il cristallo. In esse, il potenziale cristallino ideale è già stato preso in considerazione. Esistono però delle perturbazioni a questa situazione, che eliminano l'invarianza per traslazioni sul reticolo. Per gli elettroni nei solidi, sono principalmente dovute a:

- impurezze fisse nello spazio e presenti nel reticolo. Queste possono essere di vario tipo ad esempio vacanze, sostituzionali, interstiziali, etc.;
- fononi, cioè le oscillazioni degli ioni del reticolo attorno alla loro posizione di equilibrio;
- gli stessi elettroni. L'interazione coulombiana tra elettroni, è anche una sorgente di scattering.

Notiamo che tra questi scattering il primo è descritto da un potenziale statico, e quindi può produrre **solo scattering elastico**; gli altri due, invece, generano **scattering anelastico** con variazione di energia da parte dell'elettrone che subisce lo scattering.

Senza entrare nella loro valutazione esplicita vi dico che tali processi non sono tutti ugualmente dominanti ad una data temperatura. Per esempio a basse temperature  $T \rightarrow 0$ , sono dominanti le impurezze, mentre ad alte  $T$ , come temperatura ambiente, sono dominanti i fononi.

La presenza di un processo di scattering introduce un tempo caratteristico, detto  $\tau$ , che rappresenta il tempo medio tra un evento di scattering e il successivo. Più forte è lo scattering più piccolo è  $\tau$ , in assenza di scattering  $\tau = \infty$ . La sua valutazione microscopica dipende dal particolare tipo di scattering e dal solido in questione. Nel seguito non entreremo nel dettaglio di questo conto assumendo di avere per un dato processo di scattering un tempo  $\tau$  noto<sup>1</sup>.

Lo scopo è quello di descrivere la dinamica elettronica in presenza di campi esterni, quindi **fuori equilibrio**, considerando anche gli effetti degli scattering. Con fuori equilibrio, intendo che la probabilità, per un elettrone, di occupare uno stato ad energia  $E(\mathbf{k})$ , **non è più** la distribuzione di Fermi all'equilibrio

$$f_0(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + e^{\beta[E(\mathbf{k}) - \mu]}}$$

---

<sup>1</sup>Chi fosse interessato ad approfondire questo argomento può far riferimento al Libro "Solid State Physics" di H. Ibach e H. Luth, Springer, Fourth Edition, Capitolo 9, Sec.2 e 4.

L'indice 0 vi ricorda che siamo all'equilibrio termodinamico. Trovare la nuova funzione che sostituisca  $f_0(\mathbf{k})$  è un problema molto complicato. Questo fu affrontato da Boltzmann nel regime semiclassico, mentre in quello quantistico non approssimato è ancora un problema aperto. Noi non entreremo nel dettaglio di questa parte<sup>1</sup> e considereremo solo un esempio che, come vedremo, darà nel regime semiclassico una forma alla nuova funzione di Fermi fuori equilibrio e alla conducibilità elettrica.

### 6.3.2 Conducibilità elettrica nei metalli

Come esempio di fuori equilibrio calcoleremo la conducibilità elettrica  $\sigma$  in un metallo, introducendo un campo elettrico esterno statico e omogeneo  $\mathbf{E}$ . Lo supponiamo anche di bassa intensità in modo da considerarlo una piccola perturbazione.

Avendo un metallo, tratteremo solo gli elettroni presenti nella banda di conduzione  $E_c(\mathbf{k})$ . Se immersiamo il materiale in un campo elettrico  $\mathbf{E}$ , indurremo una densità di corrente  $\mathbf{J}$  che nel caso isotropo, è parallela al campo. Come già discusso nel Capitolo 3 definiamo conducibilità elettrica la risposta in corrente al campo, cioè:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (6.3.1)$$

Il nostro scopo sarà calcolare  $\mathbf{J}$  e quindi  $\sigma$ . Tale densità di corrente è spesso chiamata **di deriva** per ricordare che il flusso di elettroni si muove sotto l'influenza del campo  $\mathbf{E}$ .

Iniziamo scrivendo il contributo alla densità di corrente dato dal singolo elettrone presente nella banda  $E_c(\mathbf{k})$ , questo sarà:

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}) = -\frac{e}{V} \mathbf{v}_g(\mathbf{k})$$

dove  $V$  è il volume del solido e  $\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k})/\hbar$  la velocità di gruppo dell'elettrone nella banda  $E_c(\mathbf{k})$ . Per ottenere la densità di corrente totale  $\mathbf{J}$  dobbiamo sommare sui vettori  $\mathbf{k}$  occupati da elettroni. Quindi, in generale abbiamo:

$$\mathbf{J} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{J}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) = -\frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_g(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}).$$

Ho indicato con  $f(\mathbf{k})$  la probabilità di occupazione fuori equilibrio dello stato  $\mathbf{k}$ . Il fattore 2 è dovuto alla degenerazione dello spin. All'equilibrio termodinamico tale funzione è la funzione di Fermi  $f_0(\mathbf{k})$ , mentre in presenza di campi esterni **dobbiamo trovarla!**

Iniziamo con dimostrare che all'equilibrio termodinamico (cioè con  $\mathbf{E} = 0$ ) la densità totale di corrente è nulla. Infatti, in questo caso abbiamo:

$$\mathbf{J}_0 = -\frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_g(\mathbf{k}) f_0(\mathbf{k})$$

ma, essendo  $f_0(-\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k})$  e  $E_c(\mathbf{k}) = E_c(-\mathbf{k})$  (da cui  $\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}_g(-\mathbf{k})$ ), si ha:

$$\mathbf{J}_0 = \mathbf{0},$$

come dovevamo aspettarci, non c'è corrente senza un campo elettrico.

Ora accendiamo il campo elettrico  $\mathbf{E}$  e consideriamo, in approssimazione semiclassica, l'evoluzione temporale del vettore d'onda  $\mathbf{k}$ . Questa nel caso di campo elettrico statico risulta:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E}$$

da cui si ottiene:

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t.$$

Tale espressione da un aumento indefinito del vettore d'onda all'aumentare del tempo. Con l'inevitabile crescita nel tempo della corrente. Tuttavia, come già detto, dobbiamo anche includere la presenza di eventi di scattering che come vedremo sono proprio i responsabili della stazionarietà del processo e della resistività del metallo.

Introduciamo quindi lo scattering, considerando un unico tempo caratteristico  $\tau$ . A causa dello scattering il momento  $\mathbf{k}$  aumenterà in media solo nell'intervallo  $\tau$  che separa una collisione dall'altra. Dopo tale tempo infatti il processo si randomizza impedendo un ulteriore aumento di  $\mathbf{k}$ . Quindi, ogni vettore d'onda sarà in media spostato di:

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}\tau$$

Notare che questo è uno spostamento **uguale** per tutti i vettori d'onda.

L'approssimazione che risulta ragionevole, nel caso di campi deboli, è supporre che la funzione di Fermi non sia modificata rispetto a quella di equilibrio **a parte** tenere conto dello shift  $\delta\mathbf{k}$  dei momenti  $\mathbf{k}$ . Quindi, la **distribuzione stazionaria fuori equilibrio** sarà la funzione di Fermi decentrata rispetto all'origine come mostrata schematicamente in Figura:

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k} - \delta\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + e^{\beta[E_c(\mathbf{k}-\delta\mathbf{k})-\mu]}} \quad (6.3.2)$$

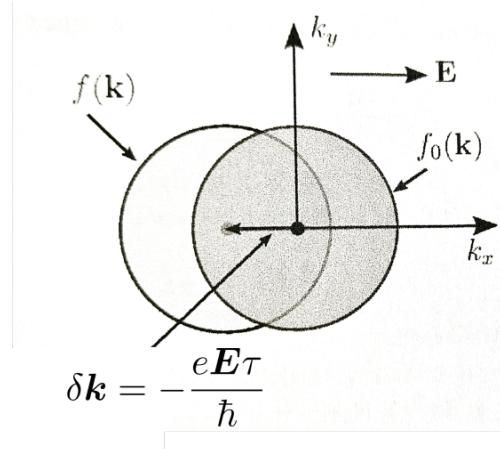


Figura 6.3: Rappresentazione schematica della sfera di Fermi  $f(\mathbf{k})$ , a  $T = 0$  e in presenza di un campo esterno statico  $\mathbf{E}$ , spostata rispetto a quella di equilibrio  $f_0(\mathbf{k})$ . Per evidenziare lo spostamento si è aumentato il valore di  $\delta\mathbf{k}$  rispetto alle dimensioni della sfera di Fermi.

Vi faccio notare che questa espressione può essere ricavata in maniera più rigorosa utilizzando l'approccio formale dell'equazione di Boltzmann<sup>1</sup>.

La densità di corrente da calcolare sarà:

$$\mathbf{J} = -\frac{2e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_g(\mathbf{k}) f_0(\mathbf{k} - \delta\mathbf{k}). \quad (6.3.3)$$

Per proseguire e semplificare il conto, approssimiamo la banda di conduzione attorno al suo minimo con forma isotropa parabolica:

$$E_c(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_c^*}$$

con  $m_c^*$  massa efficace. Questa è una rappresentazione ragionevole per bande che hanno gli stati occupati abbastanza vicino al minimo. Inserendo la forma della banda nella velocità di gruppo (6.2.2), si ha:

$$\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_c^*}$$

che rappresenta la velocità di una particella libera con massa rinormalizzata. Inserendola nella densità di corrente (6.3.3) si ottiene:

$$\mathbf{J} = -\frac{2e\hbar}{m_c^* V} \sum_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{k} - \delta\mathbf{k}) \mathbf{k}.$$

Operiamo ora la sostituzione  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \delta\mathbf{k}$ :

$$\mathbf{J} = -\frac{2e\hbar}{m_c^* V} \sum_{\mathbf{k}'} f_0(\mathbf{k}') (\mathbf{k}' + \delta\mathbf{k}) = -\frac{2e\hbar}{m_c^* V} \left[ \sum_{\mathbf{k}'} f_0(\mathbf{k}') \cancel{\mathbf{k}'}^0 + \sum_{\mathbf{k}'} f_0(\mathbf{k}') \delta\mathbf{k} \right],$$

dove la prima somma si annulla perché corrisponde alla densità di corrente  $\mathbf{J}_0 = 0$ . Riscriviamo il secondo termine come:

$$\mathbf{J} = -\delta\mathbf{k} \frac{e\hbar}{m_c^* V} 2 \sum_{\mathbf{k}'} f_0(\mathbf{k}').$$

Notiamo che  $2 \sum_{\mathbf{k}'} f_0(\mathbf{k}') = N_e$  (con  $N_e$  numero totale di elettroni in banda di conduzione).

Inserendo ora la forma di  $\delta\mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}\tau$ , otteniamo la densità di corrente:

$$\mathbf{J} = \frac{e^2 \tau}{m_c^* V} \frac{N_e}{V} \mathbf{E} = \frac{ne^2 \tau}{m_c^*} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E},$$

con  $n$  la densità di elettroni in banda di conduzione. E' immediato quindi ricavare la conducibilità, data da:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m_c^*}, \quad (6.3.4)$$

che è nota come **conducibilità di Drude** nel modello di Sommerfeld. Da questa relazione si ottiene direttamente anche la resistività che lega  $\mathbf{J} = \rho \mathbf{E}$ :

$$\rho = \frac{m_c^*}{ne^2\tau}$$

### Dipendenza dalla temperatura

Come sappiamo dai dati sperimentali sui metalli, la conducibilità e resistività variano cambiando la temperatura. In particolare la resistività aumenta aumentando  $T$  (e ovviamente la conducibilità diminuisce). Vi mostro, in Figura 6.4, la resistenza del Sodio al variare della temperatura per tre diverse concentrazioni di impurezze. Più elevata è la concentrazione, più alta è la resistività.

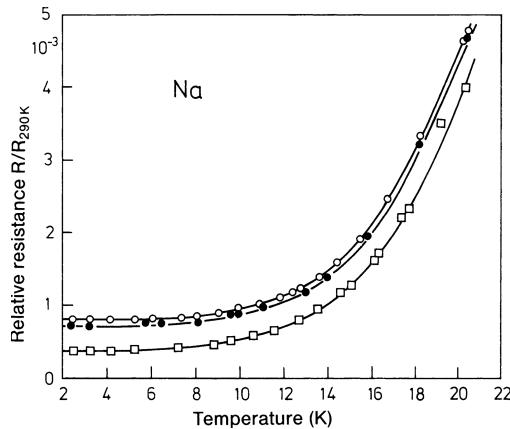


Figura 6.4: Andamento della resistenza elettrica del Sodio in funzione della temperatura per tre diverse concentrazioni di impurezze: il pallino bianco ha la concentrazione più alta, il quadrato quella che più bassa

Tenendo conto che nei metalli la concentrazione  $n$  degli elettroni in banda di conduzione è indipendente dalla temperatura (sono già tantissimi a  $T = 0$ ), tale andamento è dovuto solo alla dipendenza dalla temperatura del tempo caratteristico, cioè abbiamo un  $\tau(T)$ . Inoltre va detto che al variare della temperatura cambia quale processo sia dominante. Ad esempio, per  $T \rightarrow 0$  dominano le impurezze con  $\tau = \text{costante}$ , e quindi  $\rho = \text{costante}$  mentre a temperatura ambiente sono dominanti i fononi con  $\tau \propto T^{-1}$  e quindi  $\rho \propto T$ . Per darvi un'idea a  $T = 300\text{K}$  il valore è circa  $\tau(300\text{K}) \approx 10^{-14}\text{s}$ , un tempo molto piccolo, che comporta per l'elettrone un continuo scattering!

In maniera più quantitativa (che non dimostreremo), si vede che in presenza di più processi, quali quelli dovuti a impurezze, elettroni o fononi il  $\tau$  è dato da

$$\tau^{-1} = \sum_i (\tau_i)^{-1}$$

con  $\tau_i$  il tempo caratteristico dell' $i$ -esimo processo. Da qui si vede che il processo dominante è quello con il tempo più piccolo. Questa relazione è nota come **regola di Matthissen**<sup>1</sup>.

# Capitolo 7

## Semiconduttori fuori equilibrio

### 7.1 Introduzione

In questo Capitolo ci occuperemo di proprietà fuori equilibrio nei semiconduttori. Ci focalizzeremo sui semiconduttori per la loro rilevanza strategica nelle odierne tecnologie elettroniche tutte basate proprio su dispositivi a semiconduttore. In particolare, descriveremo:

- le correnti elettriche nei semiconduttori, introducendo le correnti di deriva e diffusione;
- i processi di generazione e ricombinazione e l'equazione di continuità della carica;

### 7.2 Correnti elettriche nei semiconduttori

#### 7.2.1 Correnti di deriva

Abbiamo visto, nel precedente Capitolo, che in presenza di un campo elettrico  $\mathbf{E}$  gli elettroni di un metallo in banda di conduzione con concentrazione  $n$ , generano una densità di corrente di deriva data da:

$$\mathbf{J}^{(der)} = \sigma \mathbf{E}, \quad \text{con conducibilità elettrica} \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}. \quad (7.2.1)$$

Ora estendiamo tale risultato al caso di un semiconduttore.

Vi faccio notare che per un metallo essendoci tantissimi elettroni in conduzione (tipico valore di concentrazione  $n \approx 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ) è irrilevante considerare le poche lacune in banda di valenza. Invece, come abbiamo già visto, per un semiconduttore occorre considerare sia la concentrazione  $n$  di elettroni in banda di conduzione sia la concentrazione  $p$  di lacune in valenza. Vi ricordo inoltre che abbiamo dimostrato che la lacuna ha una **carica opposta** a quella dell'elettrone

$$e_h = -e_e = e > 0.$$

Quanto visto nel Capitolo precedente può riassumersi dicendo che la presenza di un campo

elettrico unita ai processi di scattering può essere tenuta in conto spostando i vettori d'onda  $\mathbf{k}$  degli elettroni, dentro la distribuzione di Fermi.

Tale risultato è generale per campi elettrici moderati, e si applica anche ai semiconduttori seppure per loro il potenziale chimico è nel gap e non come per i metalli in banda di conduzione. Consideriamo anche qui un modello di bande isotrope, tenendo conto che ora abbiamo:

- due diversi tipi di portatori, elettroni  $n$  in conduzione e lacune  $p$  in valenza;
- due masse differenti  $m_c^* > 0$  per gli elettroni e  $m_v^* > 0$  per le lacune;
- due tempi di rilassamento  $\tau_p$  e  $\tau_n$  (in generale sono diversi).

Possiamo perciò utilizzare l'espressione (7.2.1) estendendola a questi due diversi tipi di cariche mobili. Scrivo quindi i loro contributi separatamente. Avremo:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_n^{(der)} &= \sigma_n \mathbf{E}, & \sigma_n &= \frac{ne^2\tau_n}{m_c^*}, & \text{per elettroni in conduzione} \\ \mathbf{J}_p^{(der)} &= \sigma_p \mathbf{E}, & \sigma_p &= \frac{pe^2\tau_p}{m_v^*}, & \text{per lacune in valenza.} \end{aligned} \quad (7.2.2)$$

Notate che le conducibilità  $\sigma_n$  e  $\sigma_p$  dipendono dalla carica al quadrato e quindi sono sempre positive. Questo significa che dato un campo elettrico  $\mathbf{E}$  le correnti di deriva degli elettroni e delle lacune **vanno entrambe nella direzione del campo!** Questo non stupisce perché gli elettroni vanno in senso opposto al campo ma, essendo negativi, la loro corrente cambia di segno. Il contributo complessivo alla densità di corrente di deriva sarà:

$$\mathbf{J}^{(der)} = \mathbf{J}_n^{(der)} + \mathbf{J}_p^{(der)} = (\sigma_n + \sigma_p) \mathbf{E}$$

### Mobilità.

Spesso si introduce il concetto di mobilità per evidenziare nelle correnti di deriva, le densità di carica  $n$  o  $p$ . Si definiscono **mobilità**<sup>1</sup> le quantità (ricordate che  $e > 0$ ):

$$\mu_n \equiv \frac{e\tau_n}{m_c^*}, \quad \mu_p \equiv \frac{e\tau_p}{m_v^*}.$$

Utilizzando queste definizioni, le densità di corrente si possono scrivere anche come:

$$\mathbf{J}_n^{(der)} = ne\mu_n \mathbf{E}, \quad \mathbf{J}_p^{(der)} = pe\mu_p \mathbf{E}$$

Come vedete questa scrittura evidenzia la proporzionalità delle correnti con le concentrazioni dei portatori.

Riassumendoabbiamo che gli elettroni in banda di conduzione e le lacune in banda di valenza:

---

<sup>1</sup>Attenzione a non fare confusione con il potenziale chimico che è scritto con lo stesso simbolo.

- hanno carica opposta;
- sotto l'azione di un campo elettrico  $\mathbf{E}$  si muovono in verso opposto;
- il loro contributo alla corrente di deriva è concorde.

## 7.2.2 Correnti di diffusione

In generale, in condizioni di fuori equilibrio (prodotte ad esempio con campi esterni applicati, radiazioni elettromagnetiche, iniezione o estrazione di cariche attraverso collegamenti con batterie, gradienti di temperatura, etc...) le densità di elettroni e lacune dipenderanno dalla posizione e dal tempo. Nel seguito le denotiamo come  $n(\mathbf{r}, t)$  e  $p(\mathbf{r}, t)$ , e manteniamo la notazione di  $n_0$  e  $p_0$  per quelle di equilibrio. Tali concentrazioni, essendo in generale fuori equilibrio, **NON** verificheranno più la legge di azione delle masse, trovata per distribuzioni all'equilibrio:  $n_0 p_0 = n_i^2$ .

Quando le concentrazioni dei portatori non sono uniformi nello spazio, presentano un gradiente diverso da zero  $\nabla n(\mathbf{r}, t) \neq 0$ ,  $\nabla p(\mathbf{r}, t) \neq 0$ . Sappiamo sperimentalmente che in presenza di un gradiente di concentrazione si induce un movimento delle particelle che tendono ad andare nella zona di minore concentrazione con un flusso proporzionale al gradiente della concentrazione. Questo fenomeno, del tutto generale è regolato dalla legge di Fick e può essere spiegato in maniera rigorosa dall'approccio semiclassico di Boltzmann.

Secondo la legge di Fick, in presenza di una densità di particelle  $\rho(\mathbf{r}, t)$  non costante nello spazio, esiste un flusso di particelle  $\mathbf{j}^{(diff)}(\mathbf{r}, t)$  dato da

$$\mathbf{j}^{(diff)}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla \rho(\mathbf{r}, t).$$

Le particelle diffondono dalla zona a maggior concentrazione verso quella a minore concentrazione, per riequilibrarne la distribuzione (questo spiega il segno meno). Il coefficiente di proporzionalità,  $D$ , è chiamato **coefficiente di diffusione**. Notate che tale flusso è presente anche per particelle non cariche, basta che esista un gradiente di concentrazione.

Nel nostro caso, avendo particelle cariche (sia positive che negative), i flussi diffusivi generano densità di correnti diffuse. Esse sono:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_n^{(diff)}(\mathbf{r}, t) &= -e \mathbf{j}_n^{(diff)}(\mathbf{r}, t) = e D_n \nabla n(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{J}_p^{(diff)}(\mathbf{r}, t) &= e \mathbf{j}_p^{(diff)}(\mathbf{r}, t) = -e D_p \nabla p(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (7.2.3)$$

## 7.2.3 Correnti totali

Se teniamo conto di tutti i contributi di corrente presenti nel semiconduttore possiamo definire una densità di corrente complessiva  $\mathbf{J}_n$ , data dagli elettroni in banda di conduzione, e una  $\mathbf{J}_p$ , data delle lacune in banda di valenza. Usando i corrispettivi contributi di deriva e di diffusione abbiamo:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_n(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{J}_n^{(der)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}_n^{(diff)}(\mathbf{r}, t) = en(\mathbf{r}, t)\mu_n \mathbf{E} + e D_n \nabla n(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{J}_p(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{J}_p^{(der)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}_p^{(diff)}(\mathbf{r}, t) = ep(\mathbf{r}, t)\mu_p \mathbf{E} - e D_p \nabla p(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Vi faccio notare che nei metalli si considera solamente il contributo di deriva degli elettroni di conduzione, trascurando sempre quello di diffusione oltre alle due correnti date dalle lacune. Il motivo sta nuovamente nel fatto che la concentrazione degli elettroni in conduzione è così elevata da poter trascurare gli effetti diffusivi. Invece, nei semiconduttori, come vedremo, è necessario considerare tutti e quattro i contributi.

La densità di corrente **totale**  $\mathbf{J}$  nel semiconduttore sarà quindi data dalla somma di questi termini:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}_n(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}_p(\mathbf{r}, t).$$

Chiudo questa parte con un ultimo commento sui coefficienti di diffusione  $D$  e di mobilità  $\mu$ . E' possibile dimostrare (noi non lo faremo<sup>2</sup>) che essi sono collegati da una relazione nota come relazione di Einstein che nel caso di semiconduttori, nel regime non degenere, vale:

$$eD_n = \mu_n k_B T, \quad eD_p = \mu_p k_B T.$$

### 7.2.4 Equazione di continuità e processi di generazione e ricombinazione

Nella teoria del trasporto l'equazione di continuità assicura che il flusso di particelle attraverso una superficie chiusa bilanci il cambio di portatori all'interno della superficie.

Vi ricordo che dato un fluido con densità di particelle  $\rho(\mathbf{r}, t)$  e flusso di particelle  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ , l'equazione di continuità, in assenza di fenomeni che varino il numero totale di particelle, è:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (7.2.4)$$

Ora il nostro scopo è generalizzare questa equazione al caso di un semiconduttore. Dovremo esplicitare questa equazione sia per gli elettroni, che per le lacune tenendo però conto che il numero di elettroni e di lacune **varia nel tempo**. Come esempio, mostrato in Figura 7.1, pensiamo alla promozione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. Questo processo genera una nuova coppia elettrone-lacuna. Il numero di elettroni in conduzione e lacune in valenza è quindi cambiato! Analogamente possiamo pensare ad una ricombinazione cioè un elettrone che dalla conduzione salta alla valenza. Così si distrugge una coppia elettrone-lacuna.

---

<sup>2</sup>La relazione di Einstein segue dall'imporre che le correnti di deriva e di diffusione si devono annullare all'equilibrio termodinamico separatamente per elettroni e lacune. Chi fosse interessato a più dettagli guardi il libro "Solid State Physics" H. Ibach, H. Luth, seconda edizione, Cap. 12.6.

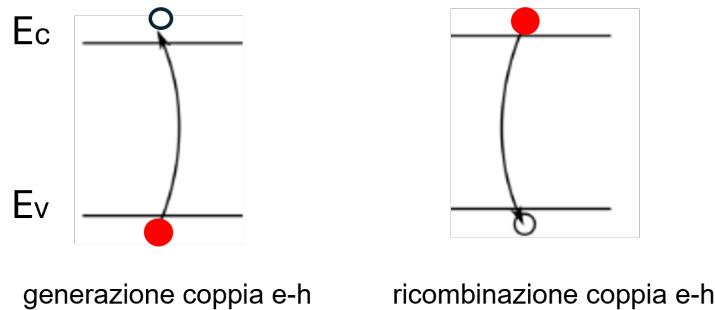


Figura 7.1: Esempio di processo di generazione e ricombinazione di una coppia elettronelacuna (e-h) tra la banda di valenza e quella di conduzione.

In generale i processi che variano elettroni o lacune (a volte anche separatamente) accadono per diversi motivi ad esempio:

- creazione o distruzione di coppie e-h interbanda (quello appena descritto sopra); Possono essere indotte da fenomeni termici o da sorgenti esterne (come fotoni);
- transizioni di elettroni o lacune verso o da livelli di impurezze presenti nel semiconduttore drogato;
- iniezione o estrazione di portatori ad esempio tramite elettrodi.

Nel seguito considereremo solo il caso, per noi di interesse, di un semiconduttore **drogato e nel regime di saturazione**. Qui i processi avvengono solo tra la banda di conduzione e quella di valenza e coinvolgono **solo coppie e-h** e non portatori singoli.

Per proseguire in maniera più quantitativa indichiamo con:

- $G_{eh}(\mathbf{r}, t)$  la densità di elettroni (lacune) che vengono generati in banda di conduzione (valenza) per unità di tempo;
- $R_{eh}(\mathbf{r}, t)$  la densità di elettroni (lacune) che vengono sottratti dalla banda di conduzione (valenza) per unità di tempo.

Tenendo conto di questi processi, scriviamo **separatamente** le equazioni di continuità per la densità di elettroni in banda di conduzione e per le lacune in valenza:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_n(\mathbf{r}, t) &= [G_{eh}(\mathbf{r}, t) - R_{eh}(\mathbf{r}, t)] \\ \frac{\partial p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_p(\mathbf{r}, t) &= [G_{eh}(\mathbf{r}, t) - R_{eh}(\mathbf{r}, t)]. \end{aligned} \quad (7.2.5)$$

Ora, riesprimiamo queste equazioni usando le densità di correnti  $\mathbf{J}_{n/p} = \mp e \mathbf{j}_{n/p}$ , moltiplicando per  $\mp e$  le equazioni sopra:

$$\begin{aligned} -e \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_n(\mathbf{r}, t) &= -e[G_{eh}(\mathbf{r}, t) - R_{eh}(\mathbf{r}, t)] \\ e \frac{\partial p(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_p(\mathbf{r}, t) &= +e[G_{eh}(\mathbf{r}, t) - R_{eh}(\mathbf{r}, t)]. \end{aligned} \quad (7.2.6)$$

Queste equazioni generalizzano l'equazione di continuità al caso dei semiconduttori con numero di elettroni e lacune variabile. Notate che se sommiamo le due equazioni sopra otteniamo:

$$e \left( \frac{\partial}{\partial t} (p(\mathbf{r}, t) - n(\mathbf{r}, t)) \right) + \nabla \cdot (\mathbf{J}_p(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}_n(\mathbf{r}, t)) = 0.$$

Questa è l'usuale equazione di continuità con densità di carica totale  $Q(\mathbf{r}, t) = e(p(\mathbf{r}, t) - n(\mathbf{r}, t))$  e densità di corrente totale  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}_n(\mathbf{r}, t) + \mathbf{J}_p(\mathbf{r}, t)$ :

$$e \frac{\partial}{\partial t} Q(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0.$$

In questa equazione si sono cancellati i termini di generazione e ricombinazione, questo non stupisce visto che abbiamo considerato sempre generazione di coppie.

### Commento su equilibrio termodinamico.

Chiudo con un breve commento sui processi che intervengono se ci troviamo all'equilibrio termodinamico. Qui sappiamo che le distribuzioni dei portatori sono uniformi e costanti nel tempo dati da  $n_0$  e  $p_0$  con  $n_0 p_0 = n_i^2$  e non ci sono correnti  $\mathbf{J}_n = \mathbf{J}_p = 0$ . Questo comporta, guardando la (7.2.6) che esistono sempre i processi di generazione e ricombinazione ma essi hanno una totale compensazione, cioè  $G_{eh}^{(0)} = R_{eh}^{(0)}$  **indipendenti dal tempo e dallo spazio**.

**Esercizio 7.1**

Si consideri un semiconduttore tetravalente con rapporto tra la massa delle lacune in valenza e quella degli elettroni in conduzione dato da  $m_v^*/m_c^* = 4$ . Il semiconduttore è drogato con impurezze trivalenti di concentrazione  $n_{imp} = 5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .

Sapendo che a  $T = 300 \text{ K}$  tutte le impurezze sono ionizzate e che a quella temperatura le concentrazioni intrinseche dei portatori valgono:  $n_{intr} = 10^{16} \text{ m}^{-3}$  si calcoli il rapporto dei valori delle resistività tra il caso intrinseco e quello drogato. Si supponga un unico tempo di rilassamento.

**Esercizio 7.2**

Si consideri un semiconduttore tetravalente. Lo si descriva con il modello a due bande tenendo conto che la massa efficace,  $m_c$ , degli elettroni in banda di conduzione e la massa efficace delle lacune,  $m_v$ , in banda di valenza sono legate dalla relazione  $m_v = 2m_c$ . Si scelga come zero di energia la cima della banda di valenza. A  $T = 300K$  il semiconduttore viene drogato con impurezze di Arsenico in modo non uniforme con profilo  $n_{imp}(x) = n_0 e^{-\gamma x}$ , ( $x > 0$ ) mantenendo sempre  $n_{imp}(x) \gg n_i$ , dove  $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , rappresenta la concentrazione intrinseca del semiconduttore a  $T = 300 \text{ K}$ .

Supponendo che il semiconduttore sia nel regime di saturazione e mantenuto in equilibrio termodinamico:

- (a) si scriva l'espressione della corrente di diffusione per gli elettroni in banda di conduzione.
- (b) Quanto vale la corrente di deriva degli elettroni?
- (c) Quanto vale il campo elettrico interno?



# Capitolo 8

## Giunzione pn

### 8.1 Introduzione

In questo Capitolo utilizzeremo tutte le conoscenze finora acquisite sui semiconduttori per analizzare una giunzione *pn* ottenuta drogando un semiconduttore in regioni differenti con accettori o donori. La scelta di studiare questo sistema è legata alla sua importanza nel campo dei dispositivi a semiconduttore che governano tutta la nostra tecnologia elettronica. La giunzione *pn* infatti, chiamata anche diodo, è l'elemento costitutivo dei vari dispositivi, basti pensare al transistor, generalizzazione del diodo con due giunzioni tipo *pnp* o *npn*, oppure ai LED (light emitting diode) fatti proprio con giunzioni *pn*.

### 8.2 Giunzione pn all'equilibrio

Partiremo, in questa Sezione, descrivendo la giunzione *pn* all'equilibrio, cioè non collegata ad una batteria esterna. Considereremo giunzioni realizzate con lo stesso semiconduttore, dette omo-giunzioni, e assumeremo un salto netto del drogaggio all'interfaccia posta in  $x = 0$  (giunzione ideale).

Il semiconduttore per  $x < 0$  è drogato in modo uniforme con accettori (tipo *p*) di densità  $\mathbf{n}_A$ , e per  $x > 0$  con donori (tipo *n*), di densità  $\mathbf{n}_D$ . Analizzeremo la giunzione nel regime in cui viene solitamente utilizzata, cioè con il semiconduttore **non degenere e in regime di saturazione**. Vogliamo infatti dei dispositivi che operino a temperatura ambiente, regime in cui il semiconduttore drogato è tipicamente in saturazione.

In Figura 8.1 ho rappresentato schematicamente il profilo delle bande relativo a questa giunzione **prima di mettere in contatto la parte drogata *n* con quella drogata *p***.

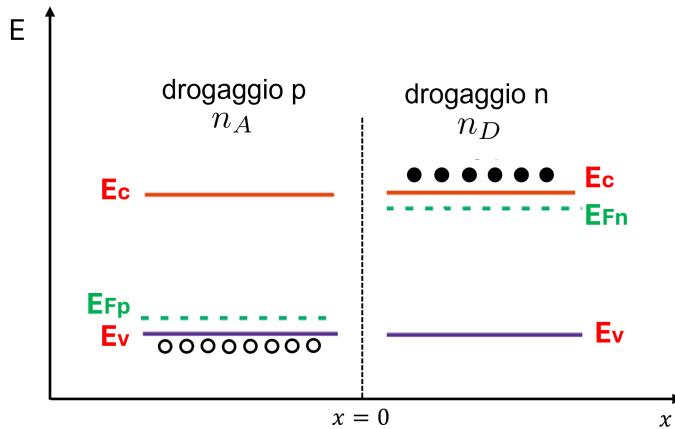


Figura 8.1: Schema della giunzione *pn* **prima di mettere in contatto le due parti**. La parte drogata *p* è a sinistra con  $x < 0$ , quella drogata *n* a destra con  $x > 0$ . L’interfaccia è in  $x = 0$ .

Sono riportati il fondo della banda di conduzione  $E_c$  e la cima della banda di valenza  $E_v$ , i due potenziali chimici  $E_{Fn}$  e  $E_{Fp}$ ,<sup>1</sup> al variare della posizione  $x$ . Il piano a  $x = 0$  è l’interfaccia che separa la parte *p* da quella *n*.

Vi ricordo ora alcuni risultati che abbiamo ottenuto nel regime di saturazione.

### Per la parte drogata *n*

- i portatori maggioritari sono gli elettroni in conduzione con densità  $n_{n0} = n_D$ , immersi in un background di ioni **fissi** carichi positivamente,  $n_D^+ \approx n_D$ .
- i minoritari (trascurabili) sono le lacune con  $p_{n0} = n_i^2/n_D$ .
- il potenziale chimico  $E_{Fn}$  è nel gap poco sotto il livello delle impurezze  $E_d$  e vale:  $E_{Fn} = E_c - k_B T \ln (\mathcal{N}_{eff}/n_D)$ .

### Per la parte drogata *p*

- i portatori maggioritari sono le lacune in valenza con densità  $p_{p0} = n_A$ , immerse in un background di ioni **fissi** carichi negativamente,  $n_A^- \approx n_A$ .
- i minoritari (trascurabili) sono gli elettroni dati da  $n_{p0} = n_i^2/n_A$ .
- il potenziale chimico  $E_{Fp}$  è nel gap poco sopra i livello delle impurezze  $E_a$  e vale:  $E_{Fp} = E_v + k_B T \ln (\mathcal{P}_{eff}/n_A)$ .

Notiamo che prima del contatto i due potenziali chimici  $E_{Fp}$  e  $E_{Fn}$  sono molto diversi fra loro. Questo comporta, quando mettiamo in contatto le due parti una situazione iniziale di **fuori equilibrio**. Infatti sappiamo che un sistema all’equilibrio ha sempre **un unico potenziale chimico uniforme**. Vediamo quindi come la giunzione una volta in contatto raggiunga questo equilibrio.

<sup>1</sup>In questo Capitolo scriveremo i potenziali chimici, finora denotati con  $\mu$ , come energie di Fermi  $E_F$ , in modo da uniformarci con l’usuale nomenclatura per evitare confusioni con la scrittura delle mobilità che vengono anche indicate con la lettera  $\mu$ .

### 8.2.1 Correnti di deriva e diffusione al contatto

La situazione sopra descritta mostra la presenza di un forte gradiente delle densità di portatori attorno all'interfaccia in  $x = 0$ : infatti portatori che da una parte sono maggioritari, dall'altra sono minoritari. Non appena le due regioni entrano in contatto, i forti gradienti generano uno spostamento di cariche con correnti di diffusione. Come mostrato in Figura 8.2 ci saranno due correnti di diffusione:

$$\mathbf{J}_n^{(diff)}(x) = eD_n \frac{dn(x)}{dx},$$

data da elettroni che fluiscono dalla zona  $n$  (alta concentrazione) alla regione  $p$  (bassa concentrazione). Trattandosi di elettroni, la densità di corrente di diffusione generata andrà in direzione opposta, cioè **dalla regione  $p$  alla regione  $n$** . Avremo anche

$$\mathbf{J}_p^{(diff)}(x) = -eD_p \frac{dp(x)}{dx},$$

data dalle lacune che fluiscono dalla zona  $p$  (alta concentrazione) alla zona  $n$  (bassa concentrazione). Conseguentemente, essendo esse di carica positiva, la loro densità di corrente è concorde al moto e va **dalla regione  $p$  alla regione  $n$** .

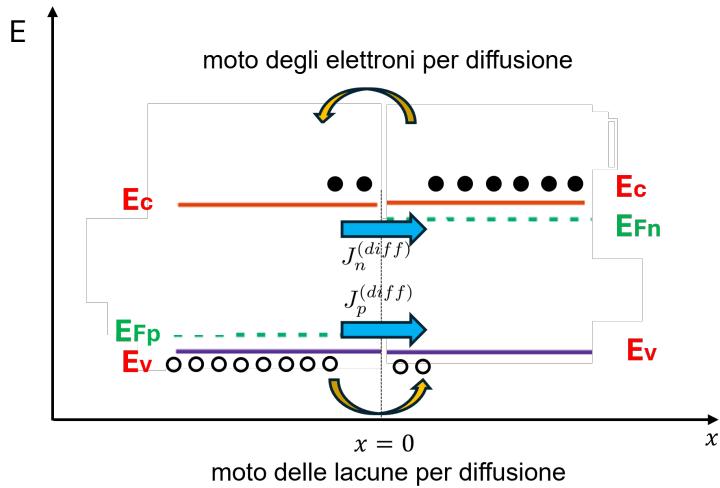


Figura 8.2: Moto dei portatori e relative correnti di deriva.

Quindi entrambe le correnti di diffusione hanno senso concorde nel verso di  $x$ .

Tuttavia, esse non possono rinforzarsi indefinitamente perché si creano altre correnti a loro opposte. Vediamo perché.

Quando i portatori maggioritari diffondono, avremo che gli elettroni passando nella zona  $p$  si ricombineranno con le molte lacune in valenza, analogamente le lacune che passano nella zona  $n$  si ricombineranno con i molti elettroni di conduzione, come mostrato in Figura 8.3. Questo comporta che nell'intorno di  $x = 0$  ci sarà una regione in cui gli elettroni e le lacune sono praticamente assenti. Tuttavia avremo lì, sempre presenti, gli ioni **fissi** delle impurità che ora non saranno più compensati dai portatori mobili. Questo creerà, nell'intorno di  $x = 0$ , una densità di carica  $\rho(x)$  con valore positivo nella regione  $n$  e negativo nella

regione  $p$ . La regione in cui si accumula questa carica spaziale è detta **regione di carica spaziale o di svuotamento**. Le lunghezze  $d_n$  e  $d_p$  danno la dimensione di questa regione. Le calcoleremo tra poco.

In Figura 8.4 rappresentiamo questa densità assumendo che i portatori liberi  $n$  e  $p$  siano nulli in quella regione (**totale svuotamento**). Avremo quindi:

$$\rho(x) = \begin{cases} +en_D & 0 < x < d_n \\ -en_A & -d_p < x < 0 \end{cases} \quad (8.2.1)$$

Tale densità di carica genererà un campo elettrico **interno  $E$** , la cui direzione va dalla zona  $n$  alla zona  $p$ .

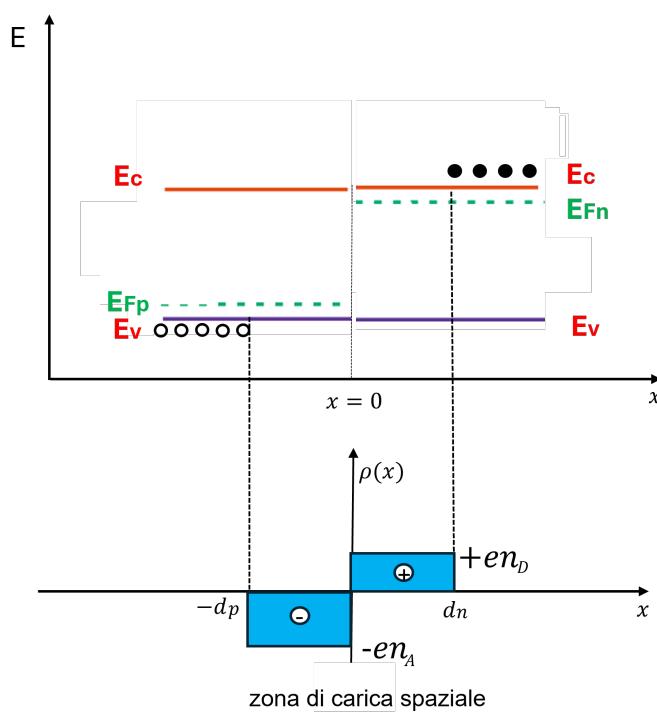


Figura 8.3: Rappresentazione della regione di densità di carica spaziale in cui sono praticamente assenti i portatori liberi (elettroni e lacune).

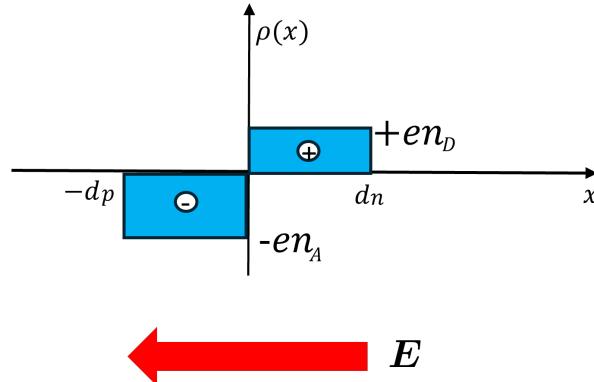


Figura 8.4: Rappresentazione della densità di carica e del campo  $\mathbf{E}$  nella regione di svuotamento.

Ora ricordiamoci che in presenza di un campo elettrico  $\mathbf{E}$  si generano sempre correnti di deriva. In particolare: gli elettroni si muoveranno per **deriva**, in direzione opposta al campo, cioè dalla regione  $p$  alla regione  $n$  con una corrente

$$\mathbf{J}_n^{(der)}(x) = \sigma_n \mathbf{E}(x)$$

concorde al campo  $\mathbf{E}(x)$ . Le lacune, invece, si muoveranno per **deriva**, in direzione concorde al campo elettrico, cioè dalla regione  $n$  alla regione  $p$ , con una corrente

$$\mathbf{J}_p^{(der)}(x) = \sigma_p \mathbf{E}(x)$$

concorde con il campo  $\mathbf{E}(x)$ .

Avremo quindi in totale due densità di correnti di diffusione verso destra e due di deriva verso sinistra, come schematicamente rappresentate in Figura 8.5.

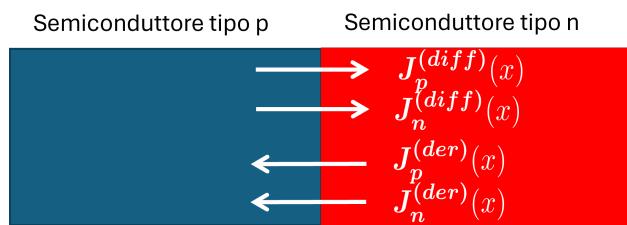


Figura 8.5: Rappresentazione della densità di correnti nella regione di svuotamento.

Vi ricordo che la giunzione non è collegata ad una batteria e quindi, una volta messe in comunicazione le due parti, dopo un transiente, dovrà raggiungere l'equilibrio termodinamico. Questo implica che le correnti di diffusione e di deriva, saranno diverse da zero nella regione di carica spaziale, ma dovranno **compensarsi completamente** in modo che la corrente totale per ciascun portatore sia **nulla** (non c'è accumulo né di elettroni, né di lacune). Avremo cioè:

$$\mathbf{J}_n = \mathbf{J}_n^{(der)}(x) + \mathbf{J}_n^{(diff)}(x) = 0, \quad \mathbf{J}_p = \mathbf{J}_p^{(der)}(x) + \mathbf{J}_p^{(diff)}(x) = 0. \quad (8.2.2)$$

Detto in altre parole, all'equilibrio, il potenziale chimico sarà **uniforme in tutto il campione** e quindi non potrà circolare alcuna corrente totale per ciascun portatore.

### 8.2.2 Potenziale elettrico interno e zona di svuotamento

Entriamo ora più nel dettaglio di cosa succede nella regione di svuotamento. In particolare calcoleremo il campo elettrico interno  $E(x)$  e il relativo potenziale elettrico interno  $\Phi(x)$  generato dalla distribuzione di densità di carica spaziale  $\rho(x)$ , in (8.2.1), e ridisegnata nella Figura qui sotto (Pannello (a)). Sottolineo che il potenziale  $\Phi(x)$  **non** è dovuto alla presenza di potenziali esterni, tipo quelli presenti con batterie, ma è un potenziale intrinseco inevitabilmente presente per mantenere l'equilibrio termodinamico.

Sappiamo che in elettrostatica il potenziale elettrico, generato da una densità di carica, è ottenibile attraverso l'equazione di Poisson, qui espressa nel nostro caso unidimensionale:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon},$$

con  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  la costante dielettrica del semiconduttore.

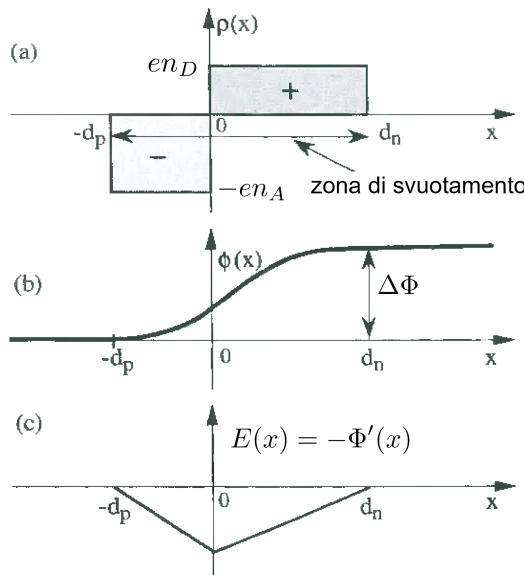


Figura 8.6: Andamenti (a) della densità di carica, (b) del potenziale elettrico  $\Phi(x)$  con variazione totale  $\Delta\Phi$  (c) del campo elettrico  $E(x)$ .

Per risolvere Poisson, imponiamo le seguenti condizioni al contorno:

$$\begin{cases} \Phi(x \geq d_n) = \text{costante} = \Delta\Phi \\ \Phi(x \leq -d_p) = \text{costante} = 0, \end{cases}$$

dette dal fatto che al di fuori della regione di carica spaziale il semiconduttore è omogeneo e neutro e quindi il campo elettrico sarà nullo, con il potenziale costante. Ho scelto come zero di energia il valore del potenziale per  $x \leq -d_p$ , mentre il valore per  $x \geq d_n$ , che ho chiamato  $\Delta\Phi$ , andrà calcolato imponendo l'equilibrio termodinamico (lo faremo nella prossima sottosezione).

Inoltre dobbiamo imporre la continuità del potenziale  $\Phi(x)$  e della sua derivata  $\Phi'(x)$  (cioè il campo elettrico) in  $x = 0$ . Così facendo si risolve facilmente l'equazione di Poisson, vi scrivo direttamente il risultato:

$$\Phi(x) = \begin{cases} \Delta\Phi & x \geq d_n \\ \Delta\Phi - (\frac{en_D}{2\varepsilon})(x - d_n)^2 & 0 \leq x \leq d_n \\ (\frac{en_A}{2\varepsilon})(x + d_p)^2 & -d_p \leq x \leq 0 \\ 0 & x \leq -d_p \end{cases}$$

con le larghezze  $d_n$  e  $d_p$  date da:

$$d_n = \left[ \frac{n_A}{n_D n_A + n_D} \frac{1}{e} \frac{2\varepsilon\Delta\Phi}{e} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad d_p = \left[ \frac{n_D}{n_A n_A + n_D} \frac{1}{e} \frac{2\varepsilon\Delta\Phi}{e} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Notate che tutte le quantità scritte sopra dipendono solo dal salto  $\Delta\Phi$  del potenziale.

L'andamento di  $\Phi(x)$  è rappresentato in Figura 8.6 - Pannello (b), il corrispondente campo elettrico  $E(x)$  è nel Pannello (c).

Per avere un'idea della dimensione della regione di carica spaziale scriviamo la sua estensione totale:

$$w = d_n + d_p = \left[ \left( \frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_D} \right) \frac{2\varepsilon\Delta\Phi}{e} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (8.2.3)$$

Tipici valori di  $w$ , per drogaggi  $n_A = n_D = 10^{22}\text{m}^{-3}$ , sono  $w \approx 5000\text{\AA}$ . Questo mostra che il potenziale  $\Phi(x)$  varia su scale molto più estese del passo reticolare del cristallo che invece è dell'ordine degli  $\text{\AA}$ .

### 8.2.3 Piegamento delle bande

In questa parte determineremo il salto del potenziale  $\Delta\Phi$  e la nuova forma delle bande.

Abbiamo appena visto come la variazione del potenziale  $\Phi(x)$  sia molto lenta rispetto al passo reticolare. Questo ci consente di trattare il moto dei portatori liberi in approssimazione semiclassica, discussa nel Capitolo 6. In tale approssimazione possiamo tenere conto del potenziale  $\Phi$  aggiungendo alle bande elettroniche il termine di energia potenziale classica vista dall'elettrone e data da  $-e\Phi(x)$ . Le bande quindi si sposteranno **rigidamente** al variare di  $x$  della quantità  $-e\Phi(x)$ . Scriviamo come si sposta il fondo della banda di conduzione e la cima della banda di valenza (gli altri valori delle due bande seguono rigidamente). Avremo:

$$\begin{aligned} E_c(x) &= E_c - e\Phi(x) \\ E_v(x) &= E_v - e\Phi(x) \end{aligned} \quad (8.2.4)$$

Il profilo delle bande non è più costante al variare di  $x$ ! In Figura 8.7 riporto il tipico andamento di  $E_c(x)$  ed  $E_v(x)$

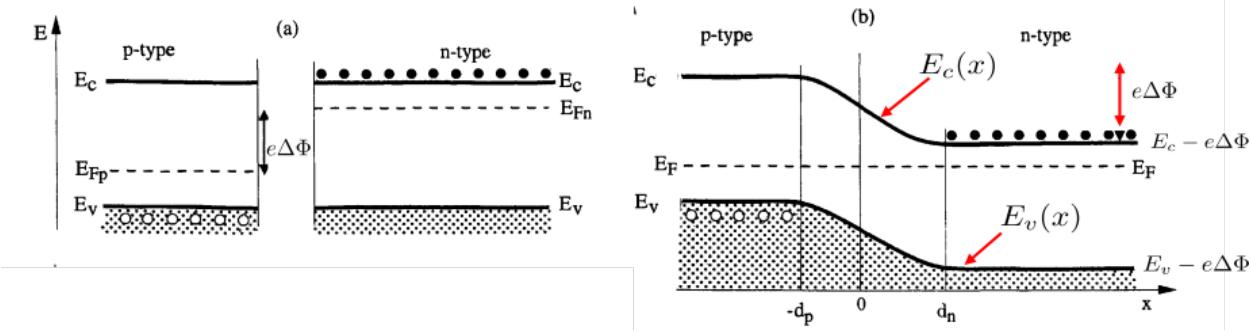


Figura 8.7: Profilo delle bande  $E_c(x)$  e  $E_v(x)$  per (a) giunzione non in contatto; (b) giunzione in contatto.

E' evidente, dall'espressione (8.2.4), che lo spostamento mantiene costante la distanza tra le due bande data sempre dal gap:  $E_c(x) - E_v(x) = E_g$ . Inoltre si vede dal Pannello (b) come passando dalla zona *p* alla zona *n* le posizioni della banda di conduzione e di valenza sono traslate in basso. Visto che abbiamo scelto lo zero del potenziale  $\Phi(x)$  per  $x \leq -d_p$  possiamo dire che abbiamo rigidamente tirato in giù tutte le energie del lato *n* di una quantità  $e\Delta\Phi$ , lasciando fisso il lato *p* per  $x \leq -d_p$ .

Ora essendo all'equilibrio termodinamico imponiamo un unico potenziale chimico di equilibrio **costante** in tutta la giunzione. Lo chiamiamo  $E_F$ .

Teniamo conto che trattandosi di una traslazione rigida, fuori dalla regione di carica spaziale, avremo che la distanza tra il nuovo potenziale chimico  $E_F$  e i fondi delle bande di conduzione e le cime di quelle di valenza devono rimanere uguali a quelle prima del contatto. Siccome non abbiamo spostato la parte *p* questo implica che:

$$E_F = E_{Fp} = E_{Fn} - e\Delta\Phi \quad \Rightarrow \quad e\Delta\Phi = E_{Fn} - E_{Fp}. \quad (8.2.5)$$

Abbiamo così trovato il valore del salto  $\Delta\Phi$ , infatti se usiamo quest'ultima relazione e le forme di  $E_{Fn}$ ,  $E_{Fp}$  in regime di saturazione, scritte in precedenza otteniamo:

$$e\Delta\Phi = E_c - E_v + k_B T \ln \left( \frac{n_D n_A}{N_{eff} P_{eff}} \right) = E_g + k_B T \ln \left( \frac{n_D n_A}{N_{eff} P_{eff}} \right). \quad (8.2.6)$$

Ricordando ora l'espressione della concentrazione intrinseca  $n_i$ :

$$(n_0^i)^2 = N_{eff} P_{eff} e^{-E_g/(k_B T)},$$

possiamo riscrivere la caduta  $\Delta\Phi$  anche come:

$$e\Delta\Phi = k_B T \ln \left( \frac{n_D n_A}{(n_0^i)^2} \right). \quad (8.2.7)$$

Chiudo questa parte con un commento sulle correnti di deriva e di diffusione alla luce del piegamento delle bande. Vedremo che ci servirà anche per la giunzione polarizzata. Considererò gli elettroni di conduzione, ma analoghi ragionamenti possono essere fatti per le lacune.

Iniziamo con la **corrente di diffusione** data dagli elettroni maggioritari che dalla zona  $n$  vanno nella  $p$ . Come mostrato nel Pannello (b) della Figura 8.7, gli elettroni, per passare nella zona  $p$ , devono superare la barriera di energia potenziale data da  $e\Delta\Phi$ . Vi ricordo che la probabilità di occupazione degli elettroni in banda di conduzione per semiconduttori non degeneri è data dalla distribuzione di Boltzmann  $\propto e^{-\beta E}$ . Gli elettroni in questione, nel lato  $n$ , saranno quindi quelli presenti nella coda delle energie più alte della banda con una probabilità di occupazione che contiene anche il fattore  $e^{-e\beta\Delta\Phi}$ .

Consideriamo ora la **corrente di deriva** data dagli elettroni nella zona  $p$ . Essendo qui minoritari, sono molto pochi, tuttavia quando si trovano nella regione attorno alla giunzione vedono un'energia potenziale in discesa e quindi pur essendo pochi passano direttamente dall'altro lato creando così il contributo della corrente di deriva.

All'equilibrio questi due tipi di correnti continuano a scorrere ma **si compensano completamente**.

### 8.3 Giunzione pn polarizzata

In questa Sezione ci occuperemo di descrivere il comportamento della giunzione *pn* quando è collegata ad una batteria esterna con caduta di potenziale  $V$ . In questo caso l'equilibrio termico è distrutto e nella giunzione circolerà una corrente stazionaria  $I(V)$ , che sarà funzione del potenziale esterno applicato.

Per chiarezza, vi anticipo subito l'andamento della caratteristica corrente-voltaggio del diodo. Iniziamo quindi a definire come collegare il dispositivo alla batteria esterna.

#### Polarizzazione della giunzione

Come mostrato in Figura 8.8, esistono due possibili modi di collegare una batteria. Possiamo avere:

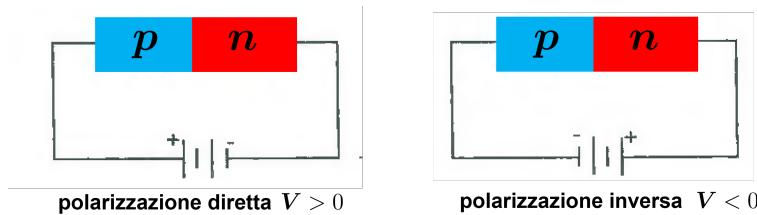


Figura 8.8: Possibili polarizzazioni della giunzione.

- **polarizzazione diretta**: l'elettrodo positivo è collegato alla regione *p*, quello negativo alla regione *n*, con  $V > 0$ ;
- **polarizzazione inversa**: l'elettrodo positivo è collegato alla regione *n*, e quello negativo alla regione *p*, con  $V < 0$ .

Come mostreremo, in presenza di tali polarizzazioni, la corrente del diodo risulta essere:

$$I(V) = I_S [e^{(eV/k_B T)} - 1], \quad (8.3.1)$$

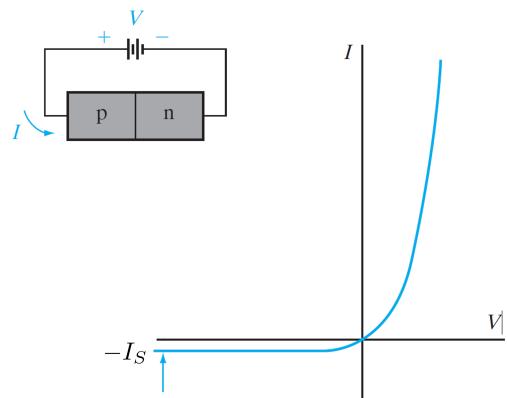


Figura 8.9: Caratteristica  $I(V)$  di un diodo.

dove  $I_S$  è chiamata corrente inversa di saturazione, per diodi di piccole dimensioni, ha valori tipici dell'ordine di  $10^{-15}\text{A}$ . Come potete vedere  $I(V)$  è completamente diversa a seconda del segno di  $V$ . Per  $V > 0$  aumenta esponenzialmente all'aumentare del voltaggio, mentre per  $V < 0$  tende al valore di saturazione  $-I_S$  (vedere anche Figura 8.9). Notate come questo andamento devii dalla tipica legge di Ohm  $I(V) = V/R$  in cui la corrente è dispari  $I(V) = -I(-V)$ . Infatti nel diodo si ha  $I(V > 0) \ggg -I(V < 0)$ .

Abbiamo quindi un dispositivo che è un ottimo conduttore, se polarizzato positivamente, e un pessimo conduttore se polarizzato negativamente: una valvola elettronica! Tale fenomeno è chiamato **rettificazione** e sta alla base del funzionamento di molti dispositivi a semiconduttore ed è quindi cruciale per le applicazioni tecnologiche.

Nel seguito, per non appesantire troppo questa parte, presenterò solo una descrizione qualitativa di come ottenere  $I(V)$ , senza entrare nel dettaglio dei calcoli che risultano molto laboriosi<sup>2</sup>.

### 8.3.1 Voltaggi all'interno della giunzione

Vi ricordo che già all'equilibrio termodinamico è presente il potenziale elettrico interno  $\Phi(x)$ . Ora, in aggiunta a  $\Phi(x)$ , dobbiamo anche tenere conto del potenziale esterno  $V$  dovuto al collegamento con la batteria e di come esso si distribuisca all'interno della giunzione.

Assumeremo che tutta la caduta del potenziale esterno avvenga nella regione di svuotamento attorno all'interfaccia, come mostrato nella Figura 8.10. Questa è un'approssimazione molto



Figura 8.10: Variazione all'interno della giunzione del potenziale  $V$ . Sinistra: polarizzazione diretta  $V > 0$ ; destra: polarizzazione inversa  $V < 0$ .

ragionevole perché la regione di carica spaziale presenta una resistenza molto più alta rispetto alle parti esterne. Infatti in essa, differentemente dalle altre parti, che sono neutre, sono quasi del tutto assenti i portatori liberi con quindi un'alta resistenza (vi ricordo che la resistività  $\rho$  è proporzionale all'inverso delle concentrazioni dei portatori  $\rho \propto 1/n$ ).

Per determinare quindi il potenziale complessivo sommiamo l'andamento del potenziale esterno con quello interno  $\Phi(x)$ , disegnato in Fig. 8.6. Tenendo conto che, per entrambi, le variazioni sono solo nella zona di svuotamento possiamo disegnarne uno schema che riporto in Figura 8.11. Come possiamo vedere, a seconda della polarizzazione, la barriera complessiva di potenziale è:

- **ridotta**  $\Delta\Phi \rightarrow (\Delta\Phi - V)$  per polarizzazione diretta  $V > 0$ ;
- **aumentata**  $\Delta\Phi \rightarrow \Delta\Phi - V = \Delta\Phi + |V|$  per polarizzazione inversa  $V < 0$ .

<sup>2</sup>Chi fosse interessato ad approfondire questo argomento può far riferimento al Libro "Solid State Physics" di G. Grosso e G. Pastori, Elsevier, Second Edition, Capitolo 14, Sec.2.

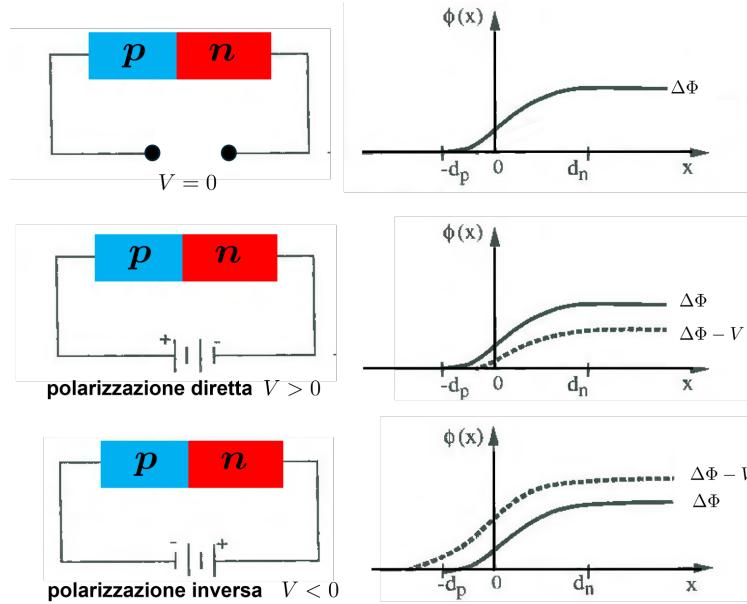


Figura 8.11: Sinistra: polarizzazioni del diodo. Destra: con tratteggio è disegnato il profilo del nuovo potenziale, la linea dritta rappresenta il caso non polarizzato.

Ci sono importanti implicazioni dovute alla presenza di questo nuovo potenziale complessivo, che ora commenterò.

### Variazione della regione di carica spaziale e nuovo profilo bande

La prima riguarda il cambio delle larghezze della regione di svuotamento nel caso polarizzato. Per determinare le nuove  $d_p$ ,  $d_n$  possiamo utilizzare le stesse formule trovate per il caso di equilibrio, sostituendo però il potenziale nuovo. Avremo quindi:

$$d_n = \left[ \frac{n_A}{n_D} \frac{1}{n_A + n_D} \frac{2\epsilon(\Delta\Phi - V)}{e} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad d_p = \left[ \frac{n_D}{n_A} \frac{1}{n_A + n_D} \frac{2\epsilon(\Delta\Phi - V)}{e} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8.3.2)$$

Notate che queste espressioni erano state ricavate nel regime di totale svuotamento, cioè assenza di portatori liberi (caso di diodo ideale). Per poterle continuare ad utilizzare anche qui è necessario imporre la condizione di bassa iniezione  $V < \Delta\Phi$  in modo da poter assumere ancora il totale svuotamento. Peraltro, come potete vedere per  $V > \Delta\Phi$  le precedenti larghezze non sono neanche matematicamente ben definite.

Inoltre, la presenza del nuovo potenziale modificherà anche il profilo delle bande. Come mostrato in Figura 8.12 il salto tra la zona  $p$  e la zona  $n$  è **diminuito** [ $e\Delta\Phi \rightarrow e(\Delta\Phi - V)$ ] per  $V > 0$ , o **aumentato** [ $e\Delta\Phi \rightarrow e(\Delta\Phi + |V|)$ ] per  $V < 0$ .

### Descrizione qualitativa della corrente $I(V)$

Per capire qualitativamente l'andamento rettificante della corrente  $I(V)$  consideriamo i flussi degli elettroni in banda di conduzione (analoghi ragionamenti valgono per le lacune in valenza). Avremo sempre due contributi di corrente quello di diffusione  $I_n^{(diff)}(V) > 0$  e quello di

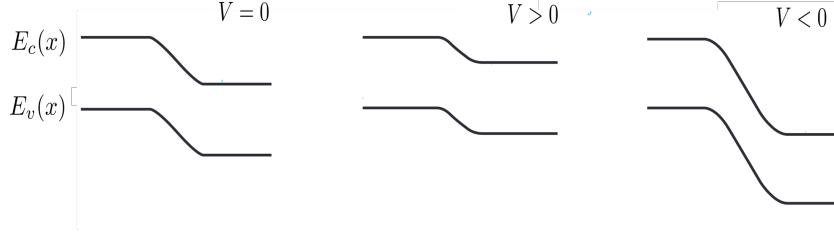


Figura 8.12: Piegamento del fondo della banda di conduzione  $E_c(x)$  e della cima della banda di valenza  $E_v(x)$  per un diodo. Sinistra: non polarizzato  $V = 0$ ; centro: polarizzazione diretta  $V > 0$ ; destra: polarizzazione inversa  $V < 0$ .

deriva  $I_n^{(der)}(V) < 0$ . Vi ricordo che in assenza della batteria le due correnti si compensano esattamente:

$$I_n^{(der)}(V = 0) = -I_n^{(diff)}(V = 0). \quad (8.3.3)$$

Vediamo ora cosa succede se mettiamo  $V \neq 0$ .

- Ci sarà una corrente di diffusione  $I_n^{(diff)}(V) > 0$ , data dagli elettroni maggioritari che vanno dalla regione  $n$  alla regione  $p$ . In questa direzione, come già discusso per il caso non polarizzato, gli elettroni devono superare una barriera di potenziale, che però, nel caso polarizzato è variata. Gli elettroni in questione saranno quelli con una probabilità di occupazione modificata rispetto al caso non polarizzato:

$$e^{-e\beta\Delta\Phi} \rightarrow e^{-e\beta(\Delta\Phi-V)},$$

e che ora è fortemente dipendente dal potenziale esterno  $V$ . Quindi con  $V \neq 0$  c'è una variazione di corrente, rispetto al caso non polarizzato, data da:

$$I_n^{(diff)}(V) = I_n^{(diff)}(V = 0)e^{\beta eV}. \quad (8.3.4)$$

Notate che questa scrittura vale indipendentemente dal segno di  $V$ , per cui per polarizzazione diretta  $V > 0$  la corrente diffusiva aumenta esponenzialmente, mentre per polarizzazione inversa  $V < 0$  diminuisce drasticamente. D'altra parte in quest'ultimo caso gli elettroni maggioritari per diffondere nella zona  $p$  devono superare una barriera molto più alta!

- In verso opposto, invece, ci sarà una corrente di deriva  $I_n^{(der)}(V) < 0$ , data dagli elettroni minoritari che vanno dalla regione  $p$  alla regione  $n$ . Essi vedranno allora un potenziale in discesa. Quindi, in presenza di una regione di carica spaziale piccola e con un piccolo tasso di ricombinazione, tutti gli elettroni, che si trovano nella regione  $p$  di carica spaziale, saranno sempre trascinati verso la zona  $n$ , abbastanza indipendentemente da quanto più o meno profonda sia la discesa del potenziale.

In altre parole è una buona approssimazione assumere che la corrente di deriva non sia particolarmente modificata dalla presenza del potenziale esterno  $V$ . Per cui avremo:

$$I_n^{(der)}(V) \approx I_n^{(der)}(V = 0). \quad (8.3.5)$$

Vi ricordo ora che il contributo totale alla corrente dei portatori  $n$  è dato da

$$I_n(V) = I_n^{(diff)}(V) + I_n^{(der)}(V),$$

quindi, sostituendo le relazioni (8.3.3), (8.3.4) e (8.3.5), otteniamo:

$$I_n(V) = I_n^{(diff)}(V=0)e^{eV/k_B T} + I_n^{(der)}(V=0) = I_n^{(diff)}(V=0) [e^{eV/k_B T} - 1]. \quad (8.3.6)$$

Analoghi ragionamenti possono essere fatti per i contributi alla corrente da parte delle lacune<sup>3</sup>. La corrente totale del diodo sarà quindi:

$$I(V) = I_n(V) + I_p(V) = I_S [e^{(eV/k_B T)} - 1]. \quad (8.3.7)$$

Questa è esattamente la forma della caratteristica di un diodo - Eq. (8.3.1) - con l'identificazione della corrente di saturazione:

$$I_S \equiv I_n^{(diff)}(V=0) + I_p^{(diff)}(V=0).$$

Come vi ho anticipato non entreremo nel dettaglio, molto più complicato di calcolare esplicitamente il valore di  $I_S$ .

Concludo dandovi dei valori caratteristici di una giunzione  $pn$  al Silicio di area  $A$  (il piano dell'interfaccia).

$$A = 10^{-4} \text{ cm}^2, T = 300 \text{ K}, n_D = 10^{21} \text{ m}^{-3}, n_A = 10^{23} \text{ m}^{-3}, n_0^i = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}, I_S = 5 \cdot 10^{-15} \text{ A}$$

Calcoliamo ora la corrente del diodo per  $V = \pm 0.5$  V, usando l'espressione del diodo (8.3.7):

$$I(V = 0.5V) \simeq 10^{-6} \text{ A} \quad I(V = -0.5V) \simeq -5 \cdot 10^{-15} \text{ A}.$$

Ci sono 9 ordini di grandezza di differenza tra il valore per polarizzazione diretta rispetto a quello in inversa!

---

<sup>3</sup>Ricordate che per le lacune le energie vanno cambiate di segno! Cioè, ciò che per gli elettroni sembra una barriera di potenziale, per le lacune diventa una discesa e viceversa.

# Capitolo 9

## Proprietà magnetiche nei solidi: prima parte

### 9.1 Introduzione

Questo Capitolo è il primo di due Capitoli dedicati al magnetismo nella materia. Affronteremo questo argomento da un punto di vista microscopico con una trattazione quantistica, che risulta appropriata per descrivere le proprietà magnetiche. Questo è un argomento molto vasto, noi ne affronteremo solo alcuni aspetti che risultano però cruciali per la sua comprensione. Tratteremo le proprietà magnetiche di sistemi localizzati, come atomi, ioni o reticolati di spin che ben descrivono il caso di solidi isolanti. In particolare ne calcoleremo le risposte diamagnetiche e paramagnetiche. Successivamente, nel prossimo Capitolo studieremo gli effetti magnetici collettivi discutendo il ferromagnetismo e l'origine microscopica di questa importante transizione di fase. Data la vastità dell'argomento, non discuteremo invece i contributi al magnetismo dati dagli elettroni di conduzione nei metalli<sup>1</sup>.

Vi faccio notare che continuerò ad usare le unità di misura nel Sistema Internazionale. Sottolineo questo punto perché occorre fare attenzione nel leggere i libri sul magnetismo visto che molti di essi utilizzano il sistema CGS, in cui spesso le definizioni utilizzate sono differenti. In aggiunta, la trattazione quantistica non riguarderà i campi magnetici applicati che saranno sempre trattati come campi classici.

### 9.2 Richiami di elettromagnetismo classico

Prima di addentrarci nella descrizione microscopica e quantistica del magnetismo nella materia, vi richiamo in questa Sezione alcuni aspetti di fisica classica relativi ai campi magnetici **statici** nella materia.

Il punto chiave della magnetostatica classica, in presenza di un materiale, è quello di determinare come venga influenzato il vettore di induzione magnetica  $\mathbf{B}$  a causa della presenza del solido. Vi ricordo che  $\mathbf{B}$  è il campo che agisce sulle particelle ed ha la proprietà di essere un vettore **sempre** a divergenza nulla

---

<sup>1</sup>Chi fosse interessato a leggere qualcosa su questo argomento può far riferimento al libro di G.Grosso, G. Pastori, "Solid State Physics", Cap. 15

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0,$$

che risente di **tutte** le densità di correnti presenti:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_{tot},$$

dove  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Vs/Am è la permeabilità magnetica nel vuoto.

Per quanto riguarda le proprietà magnetiche, ricordiamoci che un solido consiste di un largo numero di atomi che generano un momento magnetico complessivo  $\mathcal{M}$ . Tale momento definisce il vettore densità di magnetizzazione  $\mathbf{M}$  dato da:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathcal{M}}{V},$$

con  $V$  volume del solido. Notate che  $\mathbf{M}$  esiste solo all'interno del materiale ed è sempre nullo nel vuoto. Possiamo ora rappresentare la densità di magnetizzazione  $\mathbf{M}$  in termini di una densità di corrente atomica legata  $\mathbf{J}_{leg}$ . La relazione è data da:

$$\mathbf{J}_{leg} = \nabla \times \mathbf{M}. \quad (9.2.1)$$

In aggiunta a tale densità di corrente microscopica ci possono essere ulteriori correnti libere di conduzione che chiamiamo  $\mathbf{J}_{lib}$ , dovute tipicamente alla presenza di circuiti. E' uso introdurre il campo magnetico  $\mathbf{H}$  come il campo associato a queste correnti libere, decisamente più accessibili per misure sperimentali. Avremo quindi:

$$\mathbf{J}_{lib} = \nabla \times \mathbf{H} \quad (9.2.2)$$

In generale avremo perciò una densità di corrente totale data da

$$\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{J}_{lib} + \mathbf{J}_{leg}, \quad (9.2.3)$$

per cui l'induzione magnetica  $\mathbf{B}$  verificherà l'equazione di Maxwell:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{J}_{lib} + \mathbf{J}_{leg}).$$

Tenendo conto delle relazioni scritte sopra possiamo direttamente legare il campo  $\mathbf{B}$  agli altri due:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (9.2.4)$$

Notate che nel vuoto  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{H}$  sono direttamente proporzionali:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H},$$

mentre nella materia occorre tenere anche conto dei contributi dovuti alla magnetizzazione.

Vi faccio ancora alcune considerazioni generali.

(-) Ricordando che  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  dalle precedenti definizioni si ottiene anche che:

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = -\nabla \cdot \mathbf{M}.$$

quindi  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{M}$  non sono necessariamente vettori a divergenza nulla.

(-) Notate che dalla (9.2.2) segue che  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{M}$  hanno la stessa unità di misura, nel S.I., data da A/m, mentre l'unità di misura del campo B è il Tesla (T).

(-) Nella descrizione macroscopica dell'elettromagnetismo i campi magnetici e la magnetizzazione sono considerati in approssimazione continua cioè mediandoli su scale di lunghezze molto maggiori di quelle atomiche. Sono comunque dei vettori che dipendono dalla posizione:  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ , anche se nelle equazioni scritte sopra per semplicità è stata omessa tale dipendenza.

### 9.2.1 Suscettività magnetica

Vediamo ora come classificare la risposta di un materiale soggetto ad un campo esterno. La magnetizzazione è creata in risposta ad un campo esterno  $\mathbf{H}$ . Per materiali isotropi e lineari  $\mathbf{M}$  ha la stessa direzione del campo, con una legge di tipo lineare:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}. \quad (9.2.5)$$

La grandezza  $\chi$  è chiamata **suscettività magnetica** ed è una quantità adimensionata indipendente da  $\mathbf{H}$ .

Nel caso di mezzi sempre lineari ma anisotropi, la suscettività diventa un tensore  $\chi_{i,j}$  definito dalla relazione:

$$\mathbf{M}_i = \chi_{ij} \mathbf{H}_j \quad (9.2.6)$$

In caso di non linearità del materiale, occorre introdurre la **suscettività differenziale** definita come:

$$\chi_{ij}(\mathbf{H}) = \frac{\partial \mathbf{M}_i}{\partial \mathbf{H}_j}, \quad (9.2.7)$$

in generale dipendente da  $\mathbf{H}$ . Vedremo, nel corso di questo Capitolo, diversi esempi di andamenti della suscettività magnetica, incluso quello relativo ai materiali ferromagnetici che presentano una magnetizzazione spontanea in assenza di un campo esterno.

Al momento, in maniera del tutto generale, possiamo notare come il segno della suscettività magnetica distingua due risposte completamente diverse. Per  $\chi < 0$  la magnetizzazione è opposta al campo applicato, mentre per  $\chi > 0$  è concorde. Per questo i materiali si classificano in due diverse categorie a seconda del segno di  $\chi$ . Avremo:

- i **diamagneti** con  $\chi < 0$ . Sono materiali con una debole risposta antiparallela al campo esterno, tipicamente hanno valori di  $\chi$  molti piccoli<sup>2</sup>  $|\chi| < 10^{-5}$ . Vedremo che il dia-

---

<sup>2</sup>Fanno eccezione, come vedremo, i superconduttori che invece sono dei diamagnetici perfetti con  $\chi = -1$ , ma questo argomento lo affronteremo nel Capitolo della supercondutività.

magnetismo è una proprietà presente in **tutti** i materiali, ma è osservabile solo quando non è sovrastata da altri effetti come il paramagnetismo. Si osserva che la suscettività diamagnetica è con buona approssimazione indipendente dalla temperatura.

Alcuni esempi di materiali puramente diamagnetici sono gli ioni alcalini, alcuni metalli come l'argento e l'oro, i gas nobili. Vi do alcuni valori tipici:  $\chi_{Ag} = -2.4 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{NaCl} = -1.4 \cdot 10^{-5}$ ,  $\chi_{He} = -10^{-9}$ ,  $\chi_{H_2O} = -9 \cdot 10^{-5}$ ,

- i **paramagneti** con  $\chi > 0$ . I materiali paramagnetici hanno una risposta parallela al campo. I tipici valori della suscettività sono compresi nell'intervallo  $[10^{-6}, 10^{-3}]$ . Come vedremo, il paramagnetismo è dovuto alla presenza, nel materiale, di momenti magnetici permanenti che si orientano parallelamente al campo applicato. Quest'orientazione è fortemente influenzata dalle fluttuazioni termiche, e quindi la suscettività dipenderà dalla temperatura. In assenza di campo magnetico tali momenti sono orientati in modo disordinato e non possono generare una magnetizzazione complessiva.

Esempi di paramagneti sono i metalli alcalini, i metalli di terre rare con shell  $4f$  parzialmente occupate, l'allumino. Vi do alcuni valori tipici:  $\chi_{Al} = 2.2 \cdot 10^{-5}$ ,  $\chi_{Pd} = 8.2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\chi_{Na} = 7.3 \cdot 10^{-6}$ .

Nella classe dei paramagneti troviamo anche una sottoclasse di materiali che esibiscono effetti collettivi, dovuti ad una forte interazione tra i loro momenti permanenti. Ci sono ad esempio i **ferromagneti** che, sotto una temperatura critica, hanno una magnetizzazione non nulla in assenza di campi esterni. Tutti i loro momenti magnetici sono ordinati nella stessa direzione. Altri, come gli **antiferromagneti**, che sotto la loro temperatura critica, hanno un'orientazione dei loro momenti magnetici data in verso alternato. In questo caso, pur essendo fortemente interagenti, la loro magnetizzazione complessiva in assenza di campo magnetico esterno sarà nulla. Ho riportato in Figura 9.1 i due andamenti.

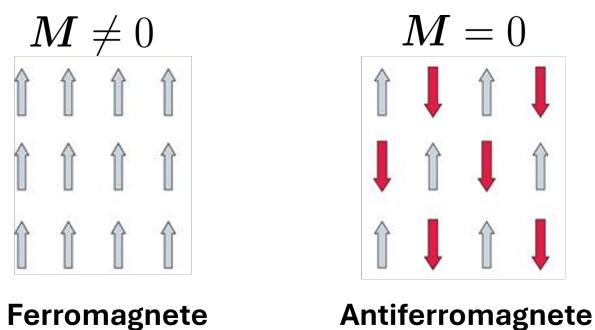


Figura 9.1: Rappresentazione schematica della magnetizzazione di un ferromagnete e di un antiferromagnete.

Questi materiali esibiscono delle vere transizioni di fase per cui sotto la loro temperatura critica sono governati da fenomeni dettati da un ordine magnetico collettivo. Al di sopra delle rispettive temperature critiche invece diventano dei paramagneti. Non mi soffermo in questa parte a discutere questi materiali perché li affronteremo successivamente.

Per darvi un'idea del comportamento magnetico dei vari elementi vi mostro in Figura 9.2 la tavola periodica in cui si evidenziano le diverse proprietà magnetiche degli elementi.

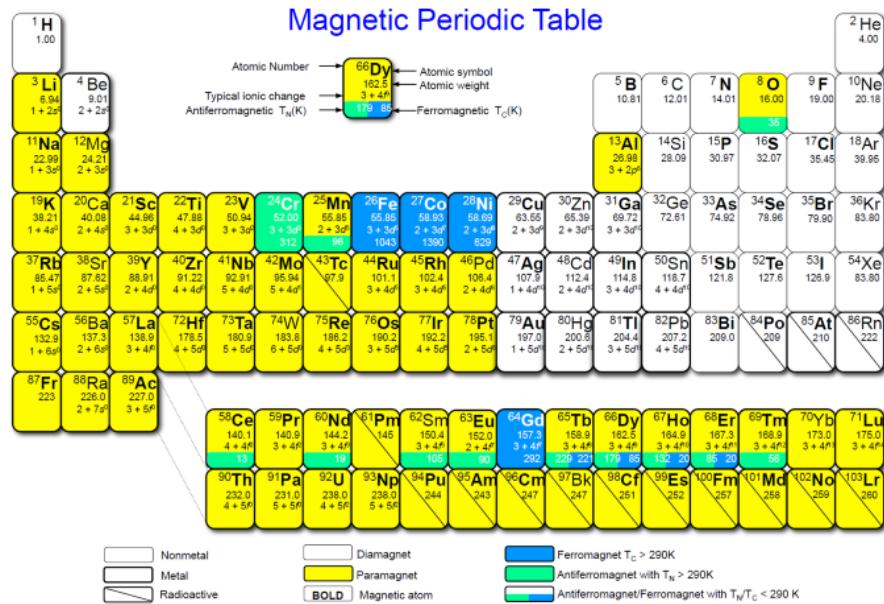


Figura 9.2: Elementi della tavola periodica con diverse proprietà magnetiche.

## 9.3 Teoria quantistica del magnetismo atomico

In questa Sezione rivisiterò la teoria del magnetismo atomico. Calcoleremo la risposta magnetica di un atomo in presenza di un campo magnetico esterno applicato. Quanto ottenuto sarà direttamente applicabile ai solidi isolanti che sono ben rappresentati in termini delle proprietà dei loro singoli atomi, semplicemente moltiplicando la risposta di un singolo atomo per il numero totale degli atomi.

### 9.3.1 Espressione statistica quantistica della magnetizzazione

Prima di iniziare questa discussione è necessario chiarire come rappresentare quantisticamente l'operatore vettore di magnetizzazione e come calcolare il suo valore medio quando il sistema si trova all'equilibrio termodinamico. Dedicherò questa parte a discutere questo argomento.

Per esprimere nella trattazione quantistica la forma dell'operatore di densità di magnetizzazione,  $\mathbf{M}$ , ricordo che in presenza di un campo di induzione magnetica  $\mathbf{B}$  esiste sempre una densità di energia associata data dall'accoppiamento tra  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{B}$ :

$$\mathcal{U} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} \quad (9.3.1)$$

Quindi, introducendo l'Hamiltoniana complessiva  $\mathcal{H}(\mathbf{B})$  del sistema (per ora non specificata, ma in presenza anche del campo  $\mathbf{B}$ ) definiamo l'operatore densità di magnetizzazione come:

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{B})}{\partial \mathbf{B}}. \quad (9.3.2)$$

Notate che, in questo Capitolo, utilizzerò come simbolo dell'Hamiltoniana la forma in corsivo ( $\mathcal{H}$ ) per non fare confusione con il campo magnetico  $\mathbf{H}$ .

Per valutare la magnetizzazione occorrerà calcolarne il suo valor medio. Per far ciò è sempre necessario specificare lo stato quantistico su cui eseguire la media. Per quanto riguarda il nostro caso, la tipica situazione è quella di avere il sistema in equilibrio termodinamico **in presenza anche del campo magnetico  $\mathbf{B}$** . In questo caso sappiamo come esprimere la media di un generico operatore  $A$ , essa è:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z(\mathbf{B})} \text{Tr} [e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{B})} A], \quad (9.3.3)$$

dove  $Z(\mathbf{B})$  è la **funzione di ripartizione** del sistema in presenza del campo magnetico  $\mathbf{B}$ , definita come:

$$Z(\mathbf{B}) = \text{Tr} [e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{B})}]. \quad (9.3.4)$$

Applichiamo ora la media (9.3.3) all'operatore di magnetizzazione, espresso nella (9.3.2)

$$\langle \mathbf{M} \rangle = -\frac{1}{V Z(\mathbf{B})} \text{Tr} \left[ e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{B})} \left( \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{B})}{\partial \mathbf{B}} \right) \right], \quad (9.3.5)$$

questa può essere facilmente riscritta nel seguente modo:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \frac{1}{V \beta} \frac{1}{Z(\mathbf{B})} \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \text{Tr} [e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{B})}] = \frac{k_B T}{V} \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \ln Z(\mathbf{B}). \quad (9.3.6)$$

Ricordiamo ora che l'energia libera  $F$  è definita come:

$$F = -k_B T \ln Z \quad (9.3.7)$$

e quindi, inserendo la (9.3.7) nell'espressione del valore medio (9.3.6) si ha anche la scrittura in termini della energia libera:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial F(\mathbf{B})}{\partial \mathbf{B}}. \quad (9.3.8)$$

### Espressione di $\mathbf{M}$ per $T \rightarrow 0$

Introduciamo gli autostati ortonormali,  $|n\rangle$ , di  $\mathcal{H}$  che soddisfano:

$$\mathcal{H}|n\rangle = E_n |n\rangle$$

con  $E_n$  i corrispondenti autovalori ( $n \geq 0$ ). Dalla definizione (9.3.4) della funzione di ripartizione  $Z(\mathbf{B})$ , possiamo esprimere direttamente la traccia utilizzando questi autostati. Otteniamo:

$$Z(\mathbf{B}) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n(\mathbf{B})} = e^{-\beta E_0(\mathbf{B})} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta [E_n(\mathbf{B}) - E_0(\mathbf{B})]}. \quad (9.3.9)$$

dove, nella seconda espressione, ho estratto il termine relativo allo stato fondamentale con energia  $E_0$ . Notiamo ora che a basse temperature  $T \rightarrow 0$ , avremo  $\beta \rightarrow \infty$  e quindi essendo sempre  $E_n(\mathbf{B}) > E_0(\mathbf{B})$  nella somma contribuirà principalmente lo stato a energia più bassa dato da  $n = 0$ :

$$T \rightarrow 0 \implies Z(\mathbf{B}) \approx e^{-\beta E_0(\mathbf{B})} \quad (9.3.10)$$

Da questa relazione possiamo estrarre la scrittura del valore medio della magnetizzazione per  $T \rightarrow 0$ . Usando infatti la definizione (9.3.6) si ha:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(\mathbf{B})}{\partial \mathbf{B}}, \quad \text{per } T \rightarrow 0. \quad (9.3.11)$$

### 9.3.2 Hamiltoniana atomica in presenza di un campo magnetico

Entriamo ora nel dettaglio specificando la forma dell'Hamiltoniana. Come vi ho detto, considereremo per ora un singolo atomo in presenza di un campo magnetico. Trattandosi di un singolo atomo prenderemo come campo magnetico applicato quello esterno con quindi  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ . Iniziamo ricordando la forma dell'Hamiltoniana atomica  $\mathcal{H}_0$  con  $N_e$  elettroni, a  $\mathbf{B} = 0$ . Questa è data da:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (9.3.12)$$

Il primo termine è l'energia cinetica degli elettroni, il secondo è l'energia coulombiana di interazione tra l'elettrone e il nucleo, l'ultimo rappresenta la repulsione coulombiana tra gli elettroni. Per il momento non introduco correzioni relativistiche come l'interazione spin-orbita. Inseriamo ora un campo magnetico esterno  $\mathbf{B}$ , uniforme e statico. Lo descriveremo utilizzando anche il potenziale vettore  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , ricordando che  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ .

Scriviamo quindi la forma dell'Hamiltoniana in presenza del campo magnetico:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2m_e} \left[ \mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + g_s \mu_B \mathbf{B} \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{s}_i. \quad (9.3.13)$$

Vi ricordo che essendoci un potenziale vettore occorre trasformare l'impulso  $\mathbf{p}_i$  utilizzando l'impulso generalizzato:  $\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ . Questo affinché l'Hamiltoniana sia invariante per trasformazioni di gauge del potenziale vettore. In aggiunta associato ad ogni elettrone, esiste, un momento magnetico di spin

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \mu_B \mathbf{s},$$

che si accoppia con il campo  $\mathbf{B}$  e questo è l'ultimo termine scritto nell'Hamiltoniana. Il vettore  $\mathbf{s}$  (adimensionato) è lo spin dell'elettrone in unità di  $\hbar$ ,  $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$  è il magnetone

di Bohr e  $g_s$  è il fattore giromagnetico che d'ora innanzi considereremo uguale a 2 trascurando effetti relativistici.

Per proseguire, sfruttando la libertà della scelta di gauge per  $\mathbf{A}$  scegliamo il gauge simmetrico:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{r}}{2}.$$

Questo è utile perché comporta  $\nabla \mathbf{A} = 0 \implies \mathbf{A}\mathbf{p} = \mathbf{p}\mathbf{A}$  cioè la commutazione con l'operatore impulso  $\mathbf{p}$ .

Analizziamo ora uno dei pezzi del termine cinetico dove compare il potenziale vettore  $\mathbf{A}$ . Sfruttando la commutatività tra  $\mathbf{p}$  ed  $\mathbf{A}$ , si ha:

$$[\mathbf{p} + e\mathbf{A}]^2 = \mathbf{p}^2 + 2e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + e^2\mathbf{A}^2$$

Se ora inseriamo la forma simmetrica del potenziale vettore nel termine misto otteniamo:

$$2e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = e(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} = e(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B} = e\hbar\mathbf{l} \cdot \mathbf{B},$$

dove ho definito il momento angolare del singolo elettrone in unità  $\hbar$ :

$$\hbar\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

con  $\mathbf{l}$  quantità adimensionata. Dopo queste considerazioni possiamo riscrivere l'Hamiltoniana atomica in forma più compatta

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 = \mathcal{H}_0 + \Delta\mathcal{H}(\mathbf{B}). \quad (9.3.14)$$

In questa scrittura ho introdotto il momento **totale** angolare orbitale,  $\mathbf{L}$  e quello di spin,  $\mathbf{S}$ , definiti come:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{s}_i. \quad (9.3.15)$$

Vediamo che il termine  $\Delta\mathcal{H}(\mathbf{B})$  aggiunto all'Hamiltoniana atomica  $\mathcal{H}_0$  imperturbata consta di due termini:

- $\Delta\mathcal{H}^{(P)} = \mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$ , lineare in  $\mathbf{B}$  che vedremo dare il contributo paramagnetico dominante, quando esiste;
- $\Delta\mathcal{H}^{(D)} = \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2$ , quadratico in  $\mathbf{B}^2$ , definito positivo, che da il contributo diamagnetico.

Nel seguito considereremo alcuni esempi tipici da cui estrarre l'andamento della magnetizzazione. L'approccio che seguiremo, che emerge anche dai tipici parametri sperimentali

utilizzati, sarà quello di trattare la parte  $\Delta\mathcal{H}(\mathbf{B})$ , come perturbativa rispetto alla parte atomistica  $\mathcal{H}_0$ . In quest'ottica determineremo come l'energia  $E_0$  dello stato fondamentale di  $\mathcal{H}_0$  sia modificata dalla presenza di  $\Delta\mathcal{H}(\mathbf{B})$ :

$$E_0 \rightarrow E_0 + \Delta E_0(\mathbf{B}).$$

La correzione al primo ordine nel campo  $\mathbf{B}$  è data dal termine paramagnetico<sup>3</sup>:

$$\Delta E_0^{(P)}(\mathbf{B}) = \mu_B \langle \Psi_0 | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | \Psi_0 \rangle \cdot \mathbf{B} \equiv -\boldsymbol{\mu}_{at} \cdot \mathbf{B}. \quad (9.3.16)$$

Questo contributo, detto di Zeeman, quando è diverso da zero, sarà sempre dominante rispetto ai termini successivi proporzionali almeno a  $\mathbf{B}^2$ . Lo studieremo in dettaglio fra poco, dalla sua forma comunque già si vede che, se esiste, fornisce un momento permanente all'atomo  $\boldsymbol{\mu}_{at} = -\mu_B \langle \Psi_0 | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | \Psi_0 \rangle$ .

Nel seguito per dare delle stime quantitative scelgo il campo  $\mathbf{B}$  lungo la direzione  $\mathbf{z}$  con  $\mathbf{B} = B(0, 0, 1)$ .

### Diamagnetismo in atomi a shell chiusa

In questa parte analizzerò il contributo diamagnetico che riscriviamo con il campo  $\mathbf{B}$  lungo  $\mathbf{z}$ :

$$\Delta\mathcal{H}^{(D)} = \frac{e^2}{8m_e} \sum_{i=1}^{N_e} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \sum_{i=1}^{N_e} (x_i^2 + y_i^2).$$

Vi faccio notare che questo termine è **presente sempre** in tutti gli atomi, tuttavia essendo proporzionale a  $B^2$ , non sarà mai il dominante a meno che il contributo lineare paramagnetico non sia nullo. Per questo motivo, per darne una sua valutazione mi metterò nella condizione ottimale in cui sia il solo presente.

Questa situazione si verifica, per esempio, negli atomi o ioni a shell chiusa. Infatti se ho una configurazione a shell chiusa, lo stato fondamentale dell'atomo  $|\Psi_0\rangle$  **non** è degenero, (se lo fosse la shell non sarebbe chiusa), con una energia  $E_0$  ben separata dagli stati eccitati, in modo tale che le fluttuazioni termiche, anche a temperatura ambiente, non producano transizioni verso di loro. Notate che per una shell chiusa, che è a simmetria sferica, si ha:

$$\mathbf{L}|\Psi_0\rangle = 0, \quad \mathbf{S}|\Psi_0\rangle = 0$$

che è anche la condizione necessaria per non avere degenerazione. Detto in altre parole, ricordo che l'operatore  $\mathbf{L}^2$  ha autovalori  $L(L+1)$  che sono  $2L+1$  volte degeneri per via di  $L_z$ , quindi l'unico modo per non avere degenerazione è porre  $L = 0$  con un unico  $L_z = 0$  (stesso argomento vale per l'operatore  $\mathbf{S}^2$ ). Una shell chiusa quindi non può avere il contributo paramagnetico perché il suo elemento di matrice è nullo:  $\langle \Psi_0 | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | \Psi_0 \rangle = 0$ <sup>4</sup>. Perciò

---

<sup>3</sup>Notate che se lo stato fondamentale  $E_0$  è degenero, come spesso accade, lo stato  $|\Psi_0\rangle$ , deve essere scelto in modo da diagonalizzare  $\Delta\mathcal{H}^{(P)}$ . Vedremo più in dettaglio questo punto successivamente.

<sup>4</sup>Lo è pure il suo sviluppo al secondo ordine essendoci sempre  $\langle \Psi_0 | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | = 0$

scriviamo l'unica correzione che rimane, data dal termine diamagnetico  $\Delta E_0^{(D)}(B)$ . Questa si ottiene dall'espansione al primo ordine  $\Delta \mathcal{H}^{(D)}$  proporzionale quindi a  $B^2$ :

$$\Delta E_0^{(D)}(B) = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^{N_e} (x_i^2 + y_i^2) | \Psi_0 \rangle \quad (9.3.17)$$

Calcoliamo ora la densità di magnetizzazione indotta da questo termine. Vi ricordo la scrittura della magnetizzazione, quando interviene solo lo stato fondamentale (Eq. (9.3.11))

$$M_{at} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(E_0 + \Delta E_0^{(D)}(B))}{\partial B} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Delta E_0^{(D)}(B)}{\partial B},$$

Otteniamo quindi:

$$M_{at} = -\frac{1}{V} \frac{e^2}{4m_e} \langle \Psi_0 | \sum_i^{N_e} (x_i^2 + y_i^2) | \Psi_0 \rangle B,$$

dove ho messo il pedice *at* per ricordare che si tratta del contributo del singolo atomo. Dal-l'andamento della densità di magnetizzazione discende direttamente la suscettività magnetica  $\chi_{at}$  definita, nel caso qui lineare, come:

$$\chi_{at} = \frac{M_{at}}{H} = \frac{\mu_0 M_{at}}{B} = -\frac{e^2 \mu_0}{4m_e} \frac{1}{V} \langle \Psi_0 | \sum_i^{N_e} (x_i^2 + y_i^2) | \Psi_0 \rangle.$$

Da questa espressione possiamo quindi dire che il comportamento diamagnetico porta **sempre** ad una **suscettività negativa**. Quanto ottenuto è la risposta diamagnetica di un singolo atomo, tuttavia questa descrive bene anche la risposta di un solido formato da un numero  $N_{at}$  di atomi, quando essi possono essere trattati come indipendenti fra loro. In questo caso infatti la suscettività magnetica totale sarà data da:

$$\chi = N_{at} \chi_{at} = -\frac{e^2 \mu_0}{4m_e} \frac{N_{at}}{V} \langle \Psi_0 | \sum_i^{N_e} (x_i^2 + y_i^2) | \Psi_0 \rangle. \quad (9.3.18)$$

Questa in letteratura è conosciuta come suscettibilità diamagnetica di Larmor. Descrive molto bene la risposta magnetica di solidi di gas nobile, o cristalli ionici di alogenuri alcalini.

Chiudo questa parte dandone una stima. Per atomi a shell chiusa la funzione d'onda fondamentale è sferica, per cui:

$$\langle \Psi_0 | x_i^2 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | y_i^2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{3} \langle \Psi_0 | r_i^2 | \Psi_0 \rangle$$

Inoltre, supponiamo che questa media sia uguale per tutti gli elettroni. Otteniamo così:

$$\langle \Psi_0 | \sum_i^{N_e} (x_i^2 + y_i^2) | \Psi_0 \rangle \simeq \frac{2}{3} N_e \langle \psi_0 | r^2 | \psi_0 \rangle \simeq \frac{2}{3} N_e a_B^2,$$

dove nell'ultima uguaglianza ho approssimato  $\langle r^2 \rangle \approx a_B^2$ , con  $a_B = 0.56\text{\AA}$  il raggio di Bohr. Sostituendo il tutto nell'espressione (9.3.18) arriviamo all'espressione per la suscettività:

$$\chi = -\frac{e^2 \mu_0}{6m_e} \frac{N_{at}}{V} N_e a_B^2. \quad (9.3.19)$$

Per valutarla consideriamo, come esempio, il cristallo composto da ioni di Sodio  $Na^+$ , con:

$$N_e = 10, \quad \frac{N_{at}}{V} = \frac{1}{\Omega} = \frac{2}{a^3}, \quad a = 3.6\text{\AA}, \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}, \quad m_e = 10^{-30} \text{ kg}$$

dove  $\Omega$  è il volume della cella primitiva del reticolo bcc. Sostituendo tali valori otteniamo:

$$\chi \simeq -6 \cdot 10^{-6},$$

come preannunciato decisamente molto piccola!

## Paramagnetismo

Mettiamoci ora nella situazione più comune di atomi che hanno delle shell non completamente occupate. In questo caso lo stato fondamentale  $E_0$  è **degenero** e il contributo magnetico dominante è quello paramagnetico, lineare nel campo magnetico  $B$ .

Prima di proseguire vi richiamo rapidamente alcuni risultati di meccanica quantistica atomistica. Per descrivere gli stati elettronici di un atomo si utilizzano i numeri quantici associati ai momenti angolari totali che sono: il momento angolare totale orbitale  $\mathbf{L}$ ; il momento angolare totale di spin  $\mathbf{S}$  e il momento angolare totale  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ .

Nel caso realistico in cui si considerino l'interazione Coulombiana tra gli elettroni e quella di spin-orbita, gli stati elettronici scelti sono gli autostati degli operatori  $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z$  perché essi ancora commutano con l'Hamiltoniana complessiva atomica. I loro autovalori sono dati da:

$$\mathbf{L}^2 \rightarrow L(L+1); \quad \mathbf{S}^2 \rightarrow S(S+1); \quad \mathbf{J}^2 \rightarrow J(J+1); \quad J_z \rightarrow J_z,$$

con  $|L - S| \leq J \leq L + S$ . Tale base è tipicamente indicata con il simbolo  $|LSJJ_z\rangle$ .

Lo stato fondamentale atomico ha associato un ben definito valore dei numeri quantici  $L, S, J$ , con  $J$  che molto spesso è diverso da zero  $J \neq 0$ . In questo caso (che è quello che ci interessa) lo stato fondamentale è degenero per via dei possibili valori che può ancora assumere l'operatore  $J_z$ , il cui autovalore varia da  $-J \leq J_z \leq J$ . Vi ricordo che tale degenerazione è presente perché non è stata rimossa né dall'interazione Coulombiana né da quella di spin orbita. Come vedremo, tale degenerazione sarà proprio rimossa, dal termine paramagnetico di Zeeman.

Per sintetizzare possiamo dire che lo stato fondamentale atomico è definito dai 3 numeri quantici  $L, S$  e  $J$  ed è  $2J + 1$ -volte degenero. Ovviamente sapere quali siano esattamente i valori di questi numeri quantici è molto complicato. A tutt'oggi, a parte approcci fenomenologici, l'unica strada è quella di una diagonalizzazione esatta dei livelli attraverso calcoli numerici. Noi non affronteremo questo argomento, ci basta sapere che esiste un set definito  $L, S, J$  che identifica lo stato fondamentale.

Date queste premesse siamo ora in grado di esplicitare e calcolare la variazione  $\Delta E_0^{(P)}(\mathbf{B}) = \mu_B \langle \Psi_0 | (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})_z | \Psi_0 \rangle \cdot B$  del livello energetico fondamentale imperturbato  $E_0$ . Come sapete occorrerà lavorare nel sottospazio  $2J + 1$ -volte degenero e calcolare gli elementi di matrice:

$$\langle LSJJ_z | (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})_z | LSJJ'_z \rangle \tag{9.3.20}$$

Per valutarli possiamo utilizzare il teorema di Wigner-Eckart, che avrete visto nell'insegnamento di meccanica quantistica e che permette di calcolare valori medi di momenti angolari rispetto al momento angolare totale. Declinato nel nostro caso si ha la seguente uguaglianza:

$$\langle LSJJ_z | (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) | LSJJ'_z \rangle = g(L, S, J) \langle LSJJ_z | \mathbf{J} | LSJJ'_z \rangle.$$

Il coefficiente di proporzionalità  $g(L, S, J)$  è detto **fattore di Landé** ed è dato da:

$$g(L, S, J) = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)},$$

lo chiameremo  $g$ . Il contributo paramagnetico può quindi essere scritto come:

$$\Delta E_0^{(P)}(B) = g\mu_B B \langle LSJJ_z | J_z | LSJJ'_z \rangle = g\mu_B B J_z \delta_{J_z, J'_z}. \quad (9.3.21)$$

Il livello energetico fondamentale imperturbato  $E_0(J)$  è perciò separato in  $2J + 1$  livelli dati da:

$$E_{J_z}(B) = E_0(J) + g\mu_B B J_z,$$

come mostrato in Figura. Osserviamo quindi che il termine paramagnetico ha eliminato la degenerazione in  $J_z$ , questo è noto come **effetto Zeeman**.

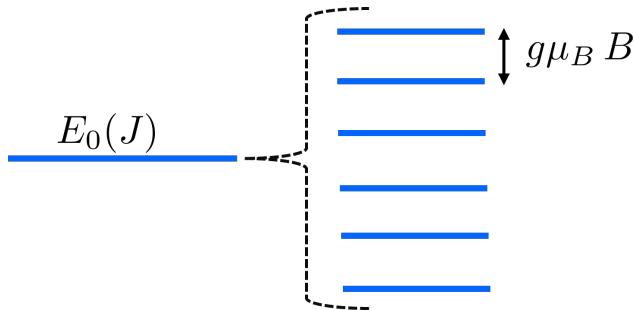


Figura 9.3: Effetto Zeeman: rimozione della degenerazione dello stato fondamentale  $E_0(J)$  in presenza di un campo magnetico.

La separazione  $\Delta$  tra i nuovi livelli è data da  $\Delta = g\mu_B B$ . Per darvi una stima del suo valore scelgo un campo magnetico elevato  $B = 1T$ , ricordando che  $\mu_B \approx 9.3 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$  con  $g$  ordine uno, abbiamo  $\Delta \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ . Decisamente un valore molto piccolo rispetto alla distanza con gli stati eccitati atomici che è dell'ordine di  $\approx 10^{-2} - 10^{-1} \text{ eV}$ . Tutto ciò è in accordo con l'approccio perturbativo sul termine Zeeman, trattato come il più piccolo.

Calcoliamo ora esplicitamente la magnetizzazione. Partiamo dalla funzione di ripartizione  $Z_{at}$ , che sappiamo essere espressa come:

$$Z_{at}(B) = \sum_n e^{-E_n(B)/(k_B T)},$$

con  $E_n$  i livelli energetici anche in presenza del campo magnetico. A priori, per calcolarla, occorrerebbe sommare su tutti gli  $E_n$ , tuttavia è una buona approssimazione considerare solo quei valori di  $E_n$  che siano inferiori all'eccitazione termica:  $E_n < k_B T$ , gli altri infatti contano poco nell'esponenziale.

Nel nostro caso, occorre tenere conto che l'energia termica  $k_B T$  può essere  $k_B T > \Delta$  (vi ricordo che a  $T = 300$  si ha  $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ ), mentre in generale le temperature in gioco non consentono transizione sugli stati eccitati atomici. Quindi possiamo calcolare  $Z_{at}$  mettendo solo il set degli stati Zeeman. Avremo quindi:

$$Z_{at}(B) = \sum_{J_z=-J}^J e^{-[E_0(J)+g\mu_B B J_z]/(k_B T)}.$$

Nel seguito, per eseguire il calcolo diretto, tratterò solo il caso di  $J = \frac{1}{2}$ , per cui  $J_z = \pm 1/2$ . Questo per esempio corrisponde al caso  $L = 0$  ed  $S = 1/2$ <sup>5</sup>. Otteniamo così:

$$Z_{at}(B) = 2e^{-\frac{E_0(J)}{k_B T}} \cosh \left[ \frac{g\mu_B B}{2k_B T} \right]. \quad (9.3.22)$$

Vi ricordo ora la relazione, che abbiamo dimostrato, tra la densità di magnetizzazione del singolo atomo e la sua funzione di ripartizione, ve la riscrivo:

$$M_{at} = \frac{k_B T}{V} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_{at}(B). \quad (9.3.23)$$

Possiamo quindi scrivere direttamente la densità di magnetizzazione totale del solido composto da  $N_{at}$  atomi come  $M = N_{at} M_{at}$  e usando le espressioni sopra arriviamo al risultato finale:

$$M = \frac{N_{at} k_B T}{V} \frac{\partial}{\partial B} \ln \cosh \left[ \frac{g\mu_B B}{2k_B T} \right] = \frac{N_{at} g\mu_B}{2V} \tanh \left[ \frac{g\mu_B B}{2k_B T} \right]. \quad (9.3.24)$$

Possiamo riscriverla in modo più compatto come

$$M = M_s \tanh \left[ \frac{g\mu_B B}{2k_B T} \right], \quad (9.3.25)$$

dove ho definito la densità di magnetizzazione di saturazione come:

$$M_s = \frac{N_{at} g\mu_B}{2V}.$$

In Figura 9.4 vi mostro l'andamento della densità magnetizzazione in funzione del campo magnetico. Possiamo vedere che per  $B = 0$  la magnetizzazione è nulla, mentre ad alti  $M$  raggiunge la magnetizzazione massima  $M_s$  di saturazione. Qui tutti i momenti magnetici atomici sono allineati.

---

<sup>5</sup>Chi fosse interessato a vedere il caso più generale può guardare: G.Grosso, G. Pastori, "Solid State Physics", Cap. 16.3

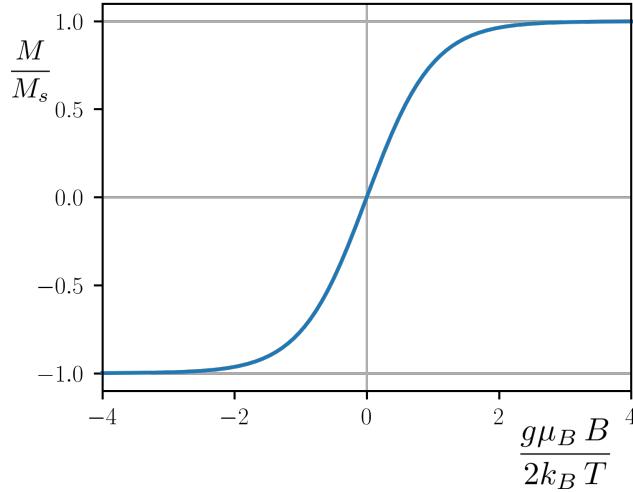


Figura 9.4: Densità di magnetizzazione di un paramagnete in funzione del campo magnetico  $B$ .

Vi faccio notare che per campi  $B < 1T$ , che sono poi quelli usati nelle misure sperimentali, si ha che  $g\mu_B B \ll k_B T$  per temperature superiori al Kelvin ( $T > 1K$ ). Questo significa che in condizioni standard possiamo espandere nella magnetizzazione (9.3.25) la tangente iperbolica, per bassi argomenti, ottenendo la così detta **legge di Curie** con un andamento lineare nel campo  $B$ :

$$M \simeq M_s \frac{g\mu_B B}{2k_B T}.$$

Da qui si ricava anche direttamente la suscettività magnetica di Curie:

$$\chi = \frac{M\mu_0}{B} = M_s \left( \frac{g\mu_B}{2} \right) \frac{\mu_0}{k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (9.3.26)$$

dove ho introdotto la costante di Curie:

$$C = M_s \left( \frac{g\mu_B}{2} \right) \frac{\mu_0}{k_B} = \frac{N_{at}}{V} \frac{\mu_0}{k_B} \left( \frac{g\mu_B}{2} \right)^2. \quad (9.3.27)$$

Concludo dando una stima del valore di  $\chi$ . Consideriamo i seguenti parametri:

$$\frac{N_{at}}{V} = \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{a^3}, \quad a = 3\text{\AA}, \quad g = 2, \quad k_B T = 25\text{meV}, \quad \mu_B = 9.3 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

Inserendo tali valori nella suscettività appena ottenuta, abbiamo:  $\chi \simeq 2 \cdot 10^{-3}$ , decisamente maggiore del contributo diamagnetico e in accordo con le osservazioni sperimentali.

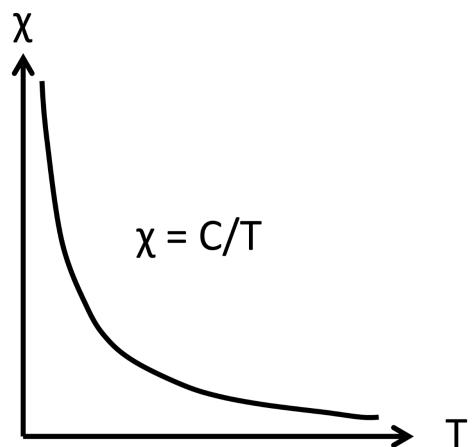


Figura 9.5: Suscettività magnetica al variare della temperatura nella legge di Curie. Andamento valido per temperature che soddisfano  $k_B T \gg g\mu_B B$ .

# Capitolo 10

## Proprietà magnetiche nei solidi: ferromagnetismo

### 10.1 Introduzione

Nel Capitolo precedente abbiamo discusso il fenomeno del paramagnetismo, legato alla presenza di momenti magnetici atomici permanenti che possono allinearsi in presenza di un campo magnetico esterno. Quanto finora calcolato ha dato dei valori della suscettività molto modesti non creando mai una magnetizzazione spontanea in assenza di campo magnetico applicato.

Tuttavia, come è noto, alcuni materiali paramagnetici sotto una certa temperatura critica  $T_c$  presentano i loro momenti magnetici allineati in un'unica direzione anche in assenza del campo  $B$ . Il nostro scopo sarà comprendere questo fenomeno chiamato **ferromagnetismo**, e capire il meccanismo di accoppiamento tra i momenti magnetici che è responsabile di tale ordine magnetico. Tra i vari modelli microscopici di accoppiamento tra momenti localizzati ci focalizzeremo sull'Hamiltoniana di spin proposta da Heisenberg perché nella sua semplicità spiega molto bene l'origine elettrostatica dell'interazione tra momenti localizzati.

Vi mostro in Figura 10.1 la temperatura critica di alcuni ferromagneti includendo anche alcune leghe. Come potete vedere la temperatura critica è piuttosto elevata, in generale ben sopra la temperatura ambiente. Nel pannello di destra, invece, è mostrato l'andamento della magnetizzazione spontanea del Nickel in assenza di un campo esterno  $B_{esterno} = 0$ . Per  $T \rightarrow 0$  tutti i momenti sono allineati dando il valore massimo alla magnetizzazione, con una piccola dipendenza da  $T$ , mentre per  $T \rightarrow T_c^-$  c'è un brusco calo di  $M$ , tipico delle transizioni di fase, fino a che  $M = 0$  per  $T \geq T_c$ .

### 10.2 Modello fenomenologico di Weiss

Prima di addentrarci nella descrizione microscopica del meccanismo che sta alla base del ferromagnetismo, vi presento un approccio fenomenologico proposto da Weiss nel 1907 che darà una prima rappresentazione, seppure non microscopica, di come poter generare una magnetizzazione spontanea.

sostanze	$T_c$ (K)
Sostanze ferromagnetiche	
Fe	1043
Co	1394
Ni	631
Gd	293
Dy	85
EuO	77
EuS	16.5
MnAs	318
$\text{Cu}_2\text{MnAl}$	630

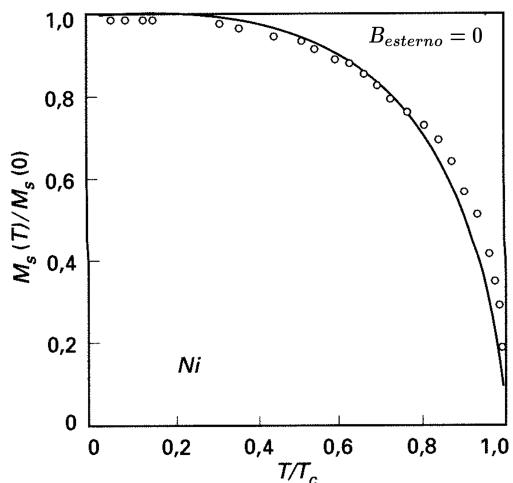


Figura 10.1: A sinistra: alcune temperature critiche di materiali ferromagnetici. A destra: andamento della magnetizzazione spontanea del Nickel in funzione della temperatura.

Consideriamo un cristallo di volume  $V$  con  $N_{at}$  atomi dotati di un momento magnetico permanente. Ricordo quanto trovato per la magnetizzazione di un paramagnete in (9.3.24), in cui per semplicità, assumeremo  $J = 1/2$  e  $g = 2$ :

$$M = \frac{N_{at}}{V} \mu_B \tanh \left[ \frac{\mu_B B}{k_B T} \right]. \quad (10.2.1)$$

Weiss suppose che il campo magnetico  $B$  che agisce sui momenti magnetici sia un campo dato, oltre che dal campo magnetico esterno, anche da un campo efficace interno dovuto all'interazione fra i momenti magnetici proporzionale alla magnetizzazione stessa:

$$B = B_{ext} + \lambda \mu_0 M$$

Il termine  $\lambda \mu_0 M$  rappresenta i possibili effetti cooperativi legati alla magnetizzazione. La costante di accoppiamento  $\lambda$  è al momento trattata come un parametro fenomenologico, ne daremo un'interpretazione microscopica quando affronteremo l'Hamiltoniana di Heisenberg. Nel seguito assumeremo  $\lambda > 0$  che come vedremo descriverà un ferromagnete. Fatta questa assunzione, la (10.2.1) diventa:

$$M = M_s \tanh \left[ \frac{\mu_B (B_{ext} + \lambda \mu_0 M)}{k_B T} \right],$$

dove abbiamo rintrodotto la magnetizzazione di saturazione:

$$M_s = \frac{N_{at}}{V} \mu_B$$

Per proseguire, è conveniente passare a variabili adimensionate definendo la magnetizzazione normalizzata:

$$m = \frac{M}{M_s}$$

In questo modo possiamo riscrivere l'equazione sopra come:

$$m = \tanh \left[ \frac{\mu_B B_{ext}}{k_B T} + \frac{T_c}{T} m \right], \quad \text{con} \quad T_c = \frac{\mu_B \lambda \mu_0}{k_B} M_s = \lambda \frac{N_{at} \mu_B^2}{V k_B} \mu_0, \quad (10.2.2)$$

nell'espressione sopra ho definito la temperatura  $T_c$ , che vedremo essere proprio la temperatura critica di transizione.

### Magnetizzazione spontanea a $B_{est} = 0$

Il nostro scopo sarà quello di studiare l'equazione trascendente (10.2.2) in assenza di campo ( $B_{est} = 0$ ), per vedere se è possibile avere un magnetizzazione spontanea. L'equazione, in questo caso, si riduce a:

$$m = \tanh \left[ \frac{T_c}{T} m \right].$$

Vediamo subito che è sempre presente la soluzione  $m = 0$ , il punto è vedere se al variare della temperatura è possibile avere anche una soluzione con  $m \neq 0$ . Per questo, possiamo studiare le soluzioni graficamente, disegnando separatamente il membro di destra e quello di sinistra e guardando le loro intersezioni. La nostra incognita è la magnetizzazione  $m$ .

In Figura 10.2 è mostrata la retta  $y = m$  e la funzione  $y = \tanh \left[ \frac{T_c}{T} m \right]$ , quest'ultima è disegnata per tre valori caratteristici di temperatura:  $T < T_c$  (linea continua),  $T = T_c$  (linea tratto-punto),  $T > T_c$  (linea punteggiata). Vi ricordo che  $\tanh(x) \approx x$  per  $x \rightarrow 0$ .

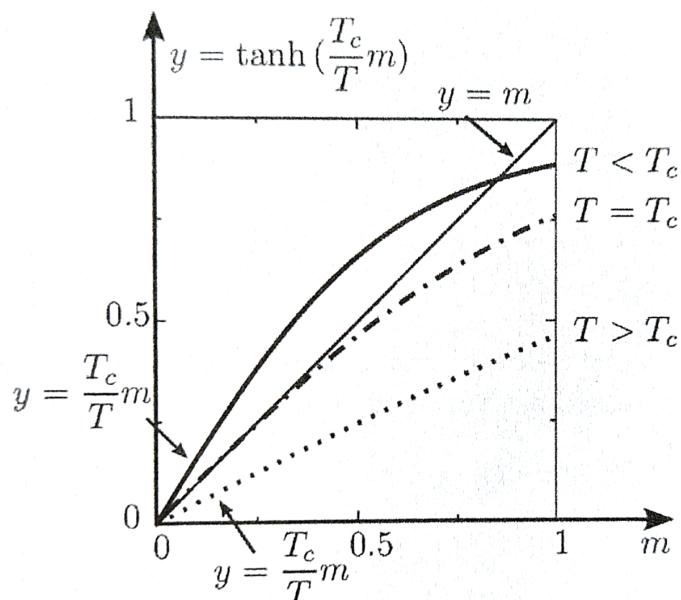


Figura 10.2: Risoluzione grafica dell'equazione trascendente  $m = \tanh \left[ \frac{T_c}{T} m \right]$  per la magnetizzazione spontanea di Weiss.

Dal grafico è chiaro che per  $T \geq T_c$ , si ha solo la soluzione  $m = 0$ , mentre per  $T < T_c$  abbiamo anche la soluzione non triviale con  $m(T) \neq 0$ . Questa è proprio la magnetizzazione spontanea che volevamo ottenere e, come si può vedere dipende dalla temperatura. Il suo tipico andamento è mostrato in Figura 10.3.

La magnetizzazione varia da  $m = 1$  e quindi  $M = M_s$ , a  $T = 0$  fino ad annullarsi per  $T \geq T_c$ . Nel linguaggio delle transizioni di fase, la magnetizzazione è il **parametro d'ordine** della transizione, (denominazione introdotta da Landau) è cioè il parametro fisico che è non nullo al di sotto di  $T_c$  e nullo al di sopra. Il parametro d'ordine esibisce così un comportamento completamente diverso nelle due fasi, quella paramagnetica ( $m = 0$ ) e quella ferromagnetica ( $m \neq 0$ ).

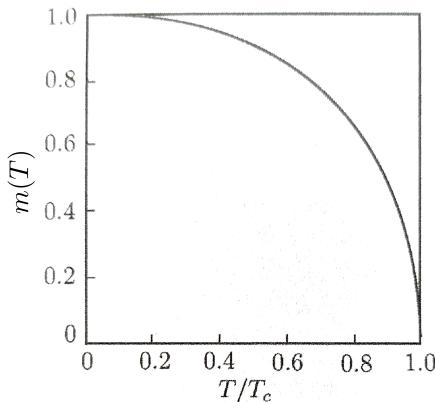


Figura 10.3: Andamento della magnetizzazione spontanea  $m(T)$  in funzione di  $T/T_c$ .

Vediamo ora più nel dettaglio gli andamenti di  $m(T)$  per  $T \rightarrow 0$  e per  $T \rightarrow T_c^-$ .

### Andamento a basse temperature ( $T \rightarrow 0$ )

Riprendiamo l'equazione trascendente e utilizziamo lo sviluppo asintotico della tangente iperbolica valido per  $T \rightarrow 0$ :  $\tanh x \approx 1 - 2e^{-2x}$  per  $x \rightarrow \infty$ . Avremo:

$$m = \tanh \left[ \frac{T_c}{T} m \right] \implies m \approx 1 - 2e^{-2(T_c/T)m} \approx 1 - 2e^{-2(T_c/T)}, \quad (10.2.3)$$

quindi in questa teoria fenomenologica, detta di campo medio, la magnetizzazione spontanea devia dal suo valore di saturazione per un termine di tipo esponenziale. In realtà questo andamento andrà corretto andando oltre questo modello di campo medio.

### Andamento vicino al punto critico $T \rightarrow T_c^-$

Ora consideriamo il limite  $T \rightarrow T_c^-$ , per ricavare come la magnetizzazione si annulla in prossimità del punto critico. In questo caso usiamo l'espansione della  $\tanh(x)$  per  $x \rightarrow 0$ , visto che  $m(T \rightarrow T_c^-) \rightarrow 0$ :

$$\tanh x \xrightarrow{x \rightarrow 0} x - \frac{x^3}{3}$$

avremo quindi per  $T \rightarrow T_c^-$ :

$$m = \tanh\left[\frac{T_c}{T}m\right] \implies m = \frac{T_c m}{T} - \frac{1}{3}\left(\frac{T_c m}{T}\right)^3. \quad (10.2.4)$$

Questa equazione è facilmente risolubile e fornisce la seguente soluzione per  $T \rightarrow T_c^-$ :

$$m^2(T \rightarrow T_c^-) = 3 \frac{T_c - T}{T_c}. \quad (10.2.5)$$

Otteniamo così l'andamento attorno al punto critico della magnetizzazione:

$$m(T \rightarrow T_c^-) \propto (T_c - T)^\beta, \quad \text{con } \beta = \frac{1}{2}.$$

Come possiamo vedere la magnetizzazione tende a zero in modo continuo con una legge di potenza il cui esponente è  $\beta = 1/2$ , chiamato **esponente critico** della magnetizzazione<sup>1</sup>. Tipicamente attorno al punto critico le quantità fisiche si comportano con andamenti tipo leggi di potenza il cui esponente definisce l'indice critico della grandezza fisica in esame e varia a seconda della transizione di fase considerata.

### Suscettività magnetica nel modello di Weiss

Vediamo ora di completare il quadro e calcolare l'andamento della suscettività magnetica in funzione della temperatura, nel limite di campi magnetici esterni finiti ma piccoli,  $B_{ext} \rightarrow 0$ . Considereremo il caso più semplice di temperature  $T > T_c$ , cioè temperature per cui a campi esterni nulli non si ha magnetizzazione ( $m(B_{ext} = 0) = 0$ ).

Ripartiamo dall'equazione per la magnetizzazione anche in presenza del campo esterno:

$$m = \tanh\left[\frac{\mu_B B_{ext}}{k_B T} + \frac{T_c}{T}m\right]. \quad (10.2.6)$$

Per piccoli campi esterni, essendo a  $T > T_c$ , anche la magnetizzazione  $m$  sarà piccola e quindi l'argomento della tangente iperbolica è piccolo e possiamo espanderlo:

$$m = \tanh\left[\frac{\mu_B B_{ext}}{k_B T} + \frac{T_c}{T}m\right] \approx \frac{\mu_B B_{ext}}{k_B T} + \frac{T_c}{T}m. \quad (10.2.7)$$

Si ottiene così l'espressione della magnetizzazione in funzione del campo esterno:

$$m = \frac{\mu_B}{k_B(T - T_c)} B_{est} \quad (10.2.8)$$

Da questo andamento lineare, possiamo direttamente calcolare la suscettività magnetica usando la sua definizione nel regime lineare. Vi ricordo che:

---

<sup>1</sup>Attenzione a non confondere questo indice  $\beta$  con l'inverso della temperatura  $1/(k_B T)$

$$\chi = \frac{M}{H_{est}} = \frac{\mu_0 M}{B_{est}} = \mu_0 M_s \frac{m}{B_{est}}, \quad \text{con} \quad M_s = \mu_B \frac{N_{at}}{V} \quad (10.2.9)$$

Inserendo ora l'espressione (10.2.8) per  $m$  otteniamo:

$$\chi = \frac{\mu_B \mu_0 M_s}{k_B(T - T_c)} = \frac{C}{T - T_c}, \quad C = \frac{N_{at}}{V} \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B}. \quad (10.2.10)$$

Notate che la costante  $C$  è la stessa costante trovata per la legge di Curie di un paramagnete a  $J = 1/2$  con  $g = 2$  (si veda l' Eq. (9.3.27)). L'andamento (10.2.10) appena ottenuto per la  $\chi$  è chiamato **legge di Curie-Weiss**.

Il punto importante da sottolineare è che la suscettività, in funzione della temperatura, ha una divergenza quando ci si avvicina alla transizione per  $T \rightarrow T_c^+$ . Possiamo così determinare l'esponente critico, chiamato in questo caso  $\gamma$ , e definito come  $\chi(T \rightarrow T_c^+) \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ . Infatti dalla Eq. (10.2.10) abbiamo che

$$\chi(T \rightarrow T_c^+) \propto (T - T_c)^{-1}, \quad \text{con} \quad \gamma = 1.$$

Vi ricordo che questo risultato è valido nel regime di alte temperature con  $T > T_c$ , non svolgeremo il conto nel limite opposto con  $T < T_c$ , in cui occorre un pò più di attenzione perché in questo caso  $m(B_{est} = 0) \neq 0$ . Vi riporto per completezza solo il risultato finale con l'andamento della suscettività magnetica attorno al punto critico<sup>2</sup>:

$$\chi(T \rightarrow T_c^-) \approx \frac{1}{2} \frac{C}{T_c - T} \propto (T_c - T)^{-1}$$

Possiamo quindi sintetizzare l'andamento della  $\chi$  attorno al punto critico come:

$$\chi(T \rightarrow T_c^+) \propto |T - T_c|^{-\gamma}, \quad \text{con un unico esponente critico : } \gamma = 1.$$

### Stima fenomenologica della costante di accoppiamento $\lambda$ e del campo efficace

Il modello di Weiss, essendo fenomenologico, non consente una determinazione microscopica della costante  $\lambda$  di accoppiamento. Possiamo però stimare il suo valore utilizzando la definizione della temperatura critica scritta in Eq.(10.2.2), unita al suo valore sperimentale. Abbiamo infatti definito  $T_c$  come:

$$T_c = \lambda \frac{N_{at} \mu_B^2}{V k_B} \mu_0, \quad (10.2.11)$$

da cui otteniamo:

$$\lambda = k_B T_c \frac{V}{N_{at}} \frac{1}{\mu_0 \mu_B^2}. \quad (10.2.12)$$

---

<sup>2</sup>Chi fosse interessato a vedere tutto il conto può far riferimento al Libro "Solid State Physics" di G. Grosso e G. Pastori, Elsevier, Second Edition, Capitolo 17.1.

Possiamo ora utilizzare i valori sperimentalati ottenuti per le tipiche temperature critiche, attorno ai  $1000K$  e stimare  $\lambda$ . Consideriamo quindi i seguenti parametri:

$$k_B T_c = 100 \text{ meV}, \quad \frac{V}{N_{at}} = \Omega_c = (2 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3, \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}, \quad \mu_B = 9.3 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

da cui otteniamo l'ordine di grandezza della costante di accoppiamento:

$$\lambda \approx 10^3.$$

Vi faccio notare che questo valore è estremamente alto per essere spiegato in termini di una interazione classica tra due momenti di dipolo. Senza svolgere il conto vi dico che la tipica energia classica di interazione  $\mathcal{U}_{dip-dip}$  tra due momenti di dipolo messi ad una distanza l'uno dall'altro uguale a quella tipica di un passo reticolare ( $\text{ordine} \simeq 10^{-10} \text{ m}$ ) vale:

$$\mathcal{U}_{dip-dip} \simeq 10^{-23} \text{ J}.$$

Questa corrisponderebbe a temperature critiche  $T_c = \mathcal{U}_{dip-dip}/k_B$  di circa  $1\text{K}$ , con una corrispondente costante di accoppiamento  $\lambda_{dip-dip} \approx 1$ . Ci sono tre ordini di grandezza in meno rispetto ai valori sperimentalati! Non ci sono altre interazioni magnetiche classiche che possano spiegare valori con  $\lambda \approx 10^3$ . Vedremo nelle prossime Sezioni che occorrerà un approccio totalmente quantistico per risolvere questo problema, ottenendo un valore di  $\lambda$  in accordo con i dati sperimentali.

Concludo dando anche una stima del campo magnetico interno efficace indotto dalla presenza dell'accoppiamento  $\lambda$ . Vi ricordo che il punto di partenza del modello di Weiss è stato quello di supporre che gli atomi risentano, oltre al campo magnetico esterno, anche di un campo interno efficace dato da

$$B_{int} = \lambda \mu_0 M.$$

Mettiamoci nel caso ottimale di una magnetizzazione spontanea massima, cioè quella di saturazione con  $m = 1$  e quindi con  $M = M_s = \mu_B N_{at}/V$ . Avremo così un campo interno massimo dato da:

$$B_{int}^{max} = \lambda \mu_0 M_s = \lambda \mu_0 \mu_B \frac{N_{at}}{V}.$$

Inserendo i valori ottenuti sopra per la stima di  $\lambda$  si ottiene:

$$B_{int}^{max} \simeq 1700T.$$

Un campo efficace estremamente intenso! Va notato che questo è un campo efficace non un reale campo magnetico. Vedremo, nella prossima Sezione, che tale campo efficace è in realtà dovuto a forze elettrostatiche e non magnetiche. Infatti, come abbiamo detto i possibili

campi magnetici prodotti da dipoli magnetici hanno al più una costante  $\lambda \approx 1$  e quindi sono al più dell'ordine del Tesla e non spiegano l'effetto.

### Limiti del modello di Weiss

L'approccio di Weiss al ferromagnetismo, seppure fenomenologico, getta una luce sull'andamento della transizione ferromagnetica. Tuttavia, essendo una teoria essenzialmente di campo medio (il perché lo vedremo meglio più avanti) presenta diverse inadeguatezze, che elenco per completezza qui di seguito.

- Non fornisce una giustificazione microscopica di chi sia la causa dell'accoppiamento tra i dipoli magnetici, né perché la costante  $\lambda$ , ottenuta inserendo i valori sperimentali di  $T_c$ , sia così alta.
- Per  $T \rightarrow 0$ , il modello predice una deviazione di  $M$  da  $M_s$  di tipo esponenziale, mentre sperimentalmente si osserva un andamento dato da una legge di potenza, ad esempio tipo  $T^{3/2}$  per ferromagneti in 3D.
- Attorno al punto critico, ovvero per  $T \simeq T_c$ , gli esponenti predetti per la magnetizzazione e suscettività non sono in accordo con i valori sperimentali. Per esempio per il Ferro gli esponenti critici misurati per  $M \propto (T_c - T)^\beta$  e  $\chi \propto |T_c - T|^{-\gamma}$  versus quelli del modello di Weiss sono:

$$\text{Ferro con misura sperimentale : } \beta = 0.39 \quad \gamma = 1.33$$

$$\text{Ferro da Weiss : } \beta = 0.5 \quad \gamma = 1$$

- La teoria non spiega l'effetto della dimensionalità del sistema sulla transizione di fase. Cioè prevede sempre una transizione di fase. Sappiamo però che in una dimensione non ci sono transizioni di fase magnetiche.
- La trattazione precedente spiega il ferromagnetismo per sistemi localizzati su siti reticolari, come ad esempio per metalli di terre rare con bande  $f$  molto strette. Invece, non può essere utilizzata per sistemi in cui il ferromagnetismo è dovuto ad elettroni di conduzione itineranti come nei metalli di transizione ad esempio il Ferro.

### Ordine della transizione ferromagnetica

Notiamo che la magnetizzazione spontanea a  $B_{est} = 0$  è continua per  $T \rightarrow T_c$ , mentre la suscettività (sua derivata) diverge. Questo classifica la transizione di fase ferromagnetica a campo nullo come una transizione di fase del secondo ordine. Infatti, secondo l'usuale classificazione delle transizioni di fase l'ordine di una transizione è l'ordine della derivata dell'energia libera più bassa che presenta una discontinuità o una divergenza. Essendo la magnetizzazione la derivata prima dell'energia libera, il primo differenziale che nel nostro caso diverge è il secondo. Torneremo più in dettaglio su questo argomento alla fine di questo Capitolo.

### 10.3 Teoria microscopica: interazione di scambio

In questa parte descriveremo una particolare interazione, proposta da Heisenberg circa 25 anni dopo il modello di Weiss, per spiegare il meccanismo elettrostatico che sta alla base della transizione di fase ferromagnetica. Come vedremo, questa descrizione si basa completamente sulla meccanica quantistica e l'interazione, chiamata **interazione di scambio**, è dovuta all'influenza reciproca tra gli spin degli elettroni e il principio di esclusione di Pauli. Per mostrare come sorge tale termine farò un esempio.

Consideriamo il caso di due elettroni all'interno di un atomo (numero atomico  $z$ ) che stanno su due orbitali degeneri, relativi ad esempio ad una shell atomica incompleta. Li chiamiamo  $\varphi_a(\mathbf{r})$  e  $\varphi_b(\mathbf{r})$ . Scriviamo l'Hamiltoniana atomica relativa a questi orbitali per ora nella descrizione tipo "idrogenoide", cioè senza considerare l'interazione Coulombiana fra gli elettroni:

$$\mathcal{H}_{at}^{(0)} = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_e} - \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1|} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_e} - \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_2|} = \mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r}_1) + \mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r}_2). \quad (10.3.1)$$

Ho indicato con  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  i vettori posizione dei due elettroni. Le funzioni  $\varphi_a(\mathbf{r})$  e  $\varphi_b(\mathbf{r})$  sono due autofunzioni ortonormali e degeneri dell'Hamiltoniana di singolo elettrone  $\mathcal{H}^{(0)}$  con autovalore, che chiamiamo  $E_0$ :

$$\mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r})\varphi_a(\mathbf{r}) = E_0\varphi_a(\mathbf{r}), \quad \mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r})\varphi_b(\mathbf{r}) = E_0\varphi_b(\mathbf{r}).$$

Scriviamo ora la funzione d'onda complessiva  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  relativa ai 2 elettroni. Vi ricordo che le possibili combinazioni dei due orbitali devono tenere conto anche dello spin e complessivamente la funzione  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  deve essere antisimmetrica per scambio dei due elettroni. Indico con  $\alpha, \beta$  le autofunzioni dello spin per l'elettrone. In unità  $\hbar$  si ha:

$$\begin{cases} s_z\alpha = +\frac{1}{2}\alpha \\ s_z\beta = -\frac{1}{2}\beta \end{cases}$$

Allora, la funzione complessiva sarà di due tipi. Indicando con  $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$  abbiamo:  $\Psi_S$  detta di singoletto ( $S = 0$ ), antisimmetrica nella parte di spin con parte radiale simmetrica, oppure  $\Psi_T$  detta di tripletto ( $S = 1$ ), simmetrica nello scambio di spin, con parte radiale antisimmetrica:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)] \cdot \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] & S_z = 0 \\ \beta(1)\beta(2) & S_z = -1 \end{cases}$$

Al momento queste due possibili combinazioni risultano fra loro degeneri, con energia complessiva pari a (ricordo che le autofunzioni per come sono scritte sono già normalizzate):

$$E_S^{(0)} = \langle \Psi_S | \mathcal{H}_{at}^{(0)} | \Psi_S \rangle = 2E_0, \quad E_T^{(0)} = \langle \Psi_T | \mathcal{H}_{at}^{(0)} | \Psi_T \rangle = 2E_0.$$

In realtà l'Hamiltoniana complessiva del sistema a due elettroni deve comprendere anche il termine di mutua interazione Coulombiana. Scriviamo quindi l'Hamiltoniana totale:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r}_1) + \mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r}_1) + \mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{r}_2) + \mathcal{H}_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (10.3.2)$$

Ora possiamo rivalutare i valori delle nuove energie di singoletto e tripletto tenendo conto di questo termine aggiuntivo. Lo facciamo considerando uno sviluppo perturbativo al primo ordine in  $\mathcal{H}_{int}$ . Avremo:

$$\begin{aligned} E_S &= E_S^{(0)} + \langle \Psi_S | \mathcal{H}_{int} | \Psi_S \rangle = 2E_0 + \langle \Psi_S | \mathcal{H}_{int} | \Psi_S \rangle \\ E_T &= E_T^{(0)} + \langle \Psi_T | \mathcal{H}_{int} | \Psi_T \rangle = 2E_0 + \langle \Psi_T | \mathcal{H}_{int} | \Psi_T \rangle. \end{aligned} \quad (10.3.3)$$

Utilizziamo ora le funzioni dello stato di singoletto e tripletto per esplicitare la correzione dovuta al pezzo interagente, dopo alcuni passaggi algebrici otteniamo:

$$\begin{aligned} E_S &= 2E_0 + C + J, \\ E_T &= 2E_0 + C - J, \end{aligned} \quad (10.3.4)$$

dove ho definito:

$$\begin{aligned} C &= \iint \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ J &= \iint \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (10.3.5)$$

Il termine  $C$  è chiamato **integrale diretto** e può essere scritto come l'usuale interazione Coulombiana classica di tipo densità-densità. Infatti, introducendo le densità elettroniche per ciascun orbitale:

$$\begin{cases} \rho_a(\mathbf{r}) = \varphi_a^*(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) \\ \rho_b(\mathbf{r}) = \varphi_b^*(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) \end{cases}$$

assume la scrittura standard:

$$C = \iint \rho_a(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho_b(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Il termine  $J$  è chiamato **integrale di scambio** e rappresenta il termine di interazione Coulombiana su una distribuzione data da una "densità di scambio", del tipo:

$$\rho_{sca}(\mathbf{r}) = \varphi_a^*(\mathbf{r})\varphi_b(\mathbf{r}).$$

$J$  può infatti essere scritto come:

$$J = \iint \rho_{sca}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho_{sca}^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

e non ha alcun corrispettivo classico. Vi faccio notare che se avessimo scelto, **incuranti della statistica fermionica**, una funzione d'onda elettronica di semplice prodotto:  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)$ , riconsiderando nuovamente la media del termine di interazione avremmo avuto  $J = 0$  con il solo pezzo diretto  $C \neq 0$ . Possiamo dire che il termine di scambio  $J$  è puramente quantistico, tiene conto dell'antisimmetrizzazione della funzione d'onda unita allo spin ed è proprio esso che rompe la degenerazione tra l'energia di singoletto e quella di tripletto. Abbiamo infatti che:

$$E_S - E_T = 2J. \quad (10.3.6)$$

Ne segue quindi che lo stato fondamentale, energeticamente più basso, dipenderà dal segno dell'integrale di scambio:

- se  $\boxed{\mathbf{J} > 0} \implies E_S > E_T$  e quindi **lo stato fondamentale è il tripletto**, in questo caso gli spin sono paralleli con un ordine **ferromagnetico**;
- se  $\boxed{\mathbf{J} < 0} \implies E_T > E_S$  e quindi **lo stato fondamentale è il singoletto**, in questo caso gli spin sono antiparalleli con un ordine **antiferromagnetico**.

Siamo giunti all'importante risultato per cui la presenza della variabile di spin, unita al principio di esclusione di Pauli genera una interazione di scambio che discrimina tra due funzioni d'onda con spin totale  $S = 0$  o  $S = 1$ . E' come se avessimo mimato una interazione tra gli spin! Anche se di per sé la forma dell'interazione Coulombiana **non** vede lo spin.

Il termine di scambio  $J$  diventa quindi una quantità essenziale per spiegare il fenomeno di una interazione collettiva tra momenti magnetici. Va osservato che in generale non è sempre possibile determinare il segno di  $J$ . Questo è possibile solo in casi particolari. Per esempio, nel nostro caso di due elettroni appartenenti allo stesso atomo, si ha  $J > 0$ .

Per chiarezza lo dimostro qui sotto. Consideriamo la trasformata di Fourier del termine Coulombiano:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{4\pi}{|\mathbf{k}|^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{k}.$$

Se ora inseriamo questa espressione nella forma (10.3.5) per  $J$  otteniamo:

$$J = \frac{e^2}{\varepsilon_0} \int \frac{|A(\mathbf{k})|^2}{|\mathbf{k}|^2} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

con:

$$A(\mathbf{k}) = \int \varphi_a^*(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

da cui si vede facilmente che  $J$  è definito positivo.

Possiamo quindi dire che, per elettroni nello stesso atomo e nella stessa shell degenere, **il tripletto è lo stato fondamentale**. Questo, inoltre, spiega la prima regola fenomenologica di Hund usata per il riempimento degli orbitali. Infatti secondo tale regola una shell è riempita cercando di massimizzare lo spin totale  $S$  degli elettroni nella shell (gli elettroni si dispongono se possibile con spin paralleli). Questo però era solo un esempio, è possibile avere anche situazioni in cui si ha  $J < 0$ , per esempio per due elettroni condivisi nella molecola di  $H_2$ .

Chiudo questa parte con un commento sul valore tipico di  $J$ . Siccome  $J$  è direttamente legato termine di interazione Coulombiana, i suoi valori sono di natura elettrostatica, e sono dell'ordine di  $10 - 100$  meV, diversi ordine di grandezza più grandi della tipica interazione magnetica tra dipoli. Questo, come vedremo, spiega i valori elevati della costante di accoppiamento  $\lambda \approx 10^2 - 10^3$ .

## 10.4 Hamiltoniana di Heisenberg

Possiamo riassumere quanto visto nella parte precedente dicendo che la globale antisimmetrizzazione della funzione d'onda elettronica, unita alla presenza di interazione Coulombiana, genera una **interazione efficace tra gli spin** degli elettroni. L'idea principale di Heisenberg fu quindi quella di considerare solo una Hamiltoniana di interazione spin-spin, il cui spettro energetico potesse mimare quello molto più complicato degli elettroni negli atomi, che ovviamente vedono anche la parte spaziale.

### 10.4.1 Caso a due elettroni

Facendo riferimento di nuovo al nostro esempio di due elettroni, l'obiettivo è quello di esprimere la differenza tra l'energia di singoletto e quella di tripletto in termini solo di una interazione spin-spin. Prima di scrivere l'Hamiltoniana proposta da Heisenberg vi ricordo alcuni risultati standard sullo spin.

Chiamiamo:  $\mathbf{s}_1$  lo spin dell'elettrone 1      e       $\mathbf{s}_2$  lo spin dell'elettrone 2.

L'autostato di  $\mathbf{s}_1^2$  (lo stesso vale per  $\mathbf{s}_2^2$ ) è:

$$\mathbf{s}_1^2|s_1; s_{1;z}\rangle = s_1(s_1 + 1)|s_1; s_{1;z}\rangle = \frac{3}{4}|s_1; s_{1;z}\rangle.$$

Inoltre, conosciamo gli autovalori dello spin totale  $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ . Indicando infatti con  $|\chi_0\rangle$  lo stato di singoletto e con  $|\chi_1\rangle$  quello di tripletto, si ha:

$$\mathbf{S}^2|\chi_0\rangle = S(S+1)|\chi_0\rangle = 0|\chi_0\rangle, \quad \mathbf{S}^2|\chi_1\rangle = S(S+1)|\chi_1\rangle = 2|\chi_1\rangle, \quad \mathbf{s}_{1,2}^2|\chi_{0,1}\rangle = \frac{3}{4}|\chi_{0,1}\rangle.$$

Quindi, usando la relazione:  $\mathbf{S}^2 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ , possiamo rappresentare il termine di accoppiamento  $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$  come:

$$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2}[\mathbf{S}^2 - \mathbf{s}_1^2 - \mathbf{s}_2^2]$$

e vedere che gli stati di singoletto e tripletto sono suoi autovettori. Infatti, mettendo insieme le varie relazioni sopra otteniamo:

$$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 |\chi_0\rangle = -\frac{3}{4}|\chi_0\rangle, \quad \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 |\chi_1\rangle = \frac{1}{4}|\chi_1\rangle. \quad (10.4.1)$$

Da queste ultime due equazioni si vede chiaramente che l'operatore di accoppiamento spin-spin  $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ , discrimina la funzione di singoletto da quella di tripletto.

La proposta di Heisenberg fu quindi una Hamiltoniana efficace del tipo:

$$\mathcal{H}_{eff} = A + B \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

con i coefficienti  $A$  e  $B$  da determinare imponendo che:

$$\mathcal{H}_{eff}|\chi_0\rangle = E_S|\chi_0\rangle, \quad \mathcal{H}_{eff}|\chi_1\rangle = E_T|\chi_1\rangle \quad (10.4.2)$$

dove le energie  $E_{S,T}$  sono gli autovalori dei 2 elettroni nell'atomo ottenuti nella Eq. (10.3.4) e che vi riporto qui:

$$E_S = 2E_0 + C + J, \quad E_T = 2E_0 + C - J. \quad (10.4.3)$$

Dall'azione dell'operatore  $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$  in Eq. (10.4.1) otteniamo subito le seguenti espressioni:

$$H_{eff}|\chi_0\rangle = (A - \frac{3}{4}B)|\chi_0\rangle, \quad H_{eff}|\chi_1\rangle = (A + \frac{1}{4}B)|\chi_1\rangle. \quad (10.4.4)$$

Ora, per confronto con le (10.4.2) e (10.4.4) abbiamo

$$E_S = (A - \frac{3}{4}B), \quad E_T = (A + \frac{1}{4}B),$$

e quindi possiamo ricavare i coefficienti  $A$  e  $B$  e scrivere l'Hamiltoniana diagonalizzata sugli stati di spin totale come:

$$\mathcal{H}_{eff} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

Quindi, a parte il termine costante, ricordando il legame con il termine di scambio:  $(E_S - E_T) = 2J$ , arriviamo alla proposta di Heisenberg per l'Hamiltoniana efficace di due elettroni:

$$\mathcal{H}_{eff} = -2J\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$$

## 10.4.2 Hamiltoniana di Heisenberg per un reticolo di spin

Generalizzare il risultato di due elettroni al caso di molti elettroni è un compito estremamente complicato. Possiamo però senz'altro dire che le variabili elettroniche spaziali e di spin sono sempre interconnesse a causa dell'antisimmetrizzazione della funzione d'onda totale. L'idea chiave, quindi, che sta dietro alla proposta di Heisenberg per descrivere il magnetismo, è quella di eliminare le variabili nello spazio reale assumendo che la loro presenza e interazione possa essere descritta da un accoppiamento efficace solo tra gli spin.

Questo può consentire di descrivere un solido, formato da un reticolo di Bravais di atomi, utilizzando una descrizione semplificata in termini di un'interazione tra gli spin degli atomi localizzati sui siti reticolari. L'Hamiltoniana proposta da Heisenberg, in analogia con il caso a due elettroni è quindi la seguente:

$$\mathcal{H} = - \sum_m \sum_{n \neq m} J_{m,n} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n. \quad (10.4.5)$$

Rappresenta un'interazione tra lo spin  $\mathbf{S}_m$  dell'atomo, che sta sul sito reticolare  $m$ -esimo, con lo spin  $\mathbf{S}_n$  dell' $n$ -esimo atomo. La costante di accoppiamento tra i due spin è  $J_{m,n}$  ed è chiamata parametro di interazione di scambio<sup>3</sup>. Nel caso a più elettroni tale interazione non sarà più un semplice integrale di scambio bi-elettronico, anzi spesso è impossibile o molto complicato darne una espressione esplicita per un materiale reale. Per questo motivo  $J_{m,n}$  è quasi sempre trattato come un parametro semi-empirico.

L'Hamiltoniana di Heisenberg può descrivere diverse tipologie di ordini magnetici, come ad esempio il ferromagnetismo o l'antiferromagnetismo a seconda del segno dell'accoppiamento  $J$ . Avremo con  $J > 0$  un accoppiamento ferromagnetico e con  $J < 0$  quello antiferromagnetico. Inoltre, dominanti nella somma saranno i siti reticolari primi vicini fra loro, perché l'interazione di scambio, essendo di tipo Coulombiano, tende a diminuire aumentando la distanza tra i due spin accoppiati.

Per questo motivo spesso si considera una forma con interazioni tra spin solo su siti reticolari primi vicini (p.v.) tra loro. L'Hamiltoniana di Heisenberg diventa così:

$$\mathcal{H} = -J \sum_m \sum_{n \neq m}^{\text{p.v.}} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n,$$

dove si è assunta una distribuzione isotropa con un parametro di scambio  $J$  costante.

Giusto per curiosità, vi faccio notare che in meccanica statistica sono considerate molte varianti di questa Hamiltoniana. Possono ad esempio esserci casi anisotropi, in cui la costante  $J$  è diversa nelle diverse direzioni degli spin. Uno dei più famosi è il modello  $XY$  anisotropo dato da:

$$\mathcal{H}_{XY} = -J_1 \sum_m \sum_{n \neq m}^{\text{p.v.}} S_m^z S_n^z - J_2 \sum_m \sum_{n \neq m}^{\text{p.v.}} [S_m^x S_n^x + S_m^y S_n^y].$$

Come sotto prodotto di quest'ultimo caso c'è il famoso modello di Ising che considera gli spin che puntano in una sola direzione. Per esempio nella direzione  $z$  ( $J_1 = J$  e  $J_2 = 0$ ):

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = -J \sum_m \sum_{n \neq m}^{\text{p.v.}} S_m^z S_n^z$$

Queste sono Hamiltoniane che hanno spiegato molte proprietà magnetiche dei materiali e servono come prototipi per sistemi più complessi.

### 10.4.3 Legami con il modello fenomenologico di Weiss

In quest'ultima parte, utilizzando l'Hamiltoniana di Heisenberg, cercheremo di capire l'origine microscopica del campo efficace interno  $\mathbf{B}_{int} = \lambda \mu_0 \mathbf{M}$  proposto da Weiss nel suo modello fenomenologico.

Mettiamoci nel caso più semplice di un cristallo magnetico composto da  $N$  spin  $\mathbf{S}_m$  che stanno su un reticolo ordinato. Scriviamo la corrispondente Hamiltoniana, in presenza anche di un

---

<sup>3</sup>Notate che rispetto al caso con due elettroni manca il fattore 2 che è stato tolto per evitare il doppio conteggio, essendo la somma estesa sia su  $m$  che su  $n$ .

campo magnetico esterno  $\mathbf{B}_{ext}$ , utilizzando l'Hamiltoniana di Heisenberg. Vi ricordo che ad ogni spin  $\mathbf{S}_m$ , localizzato sul sito  $m$ -esimo, è associato un momento magnetico dato da  $\mu_m = -g_s\mu_B \mathbf{S}_m$ , (con  $g_s \approx 2$ , fattore giromagnetico). L'Hamiltoniana complessiva diventa quindi:

$$\mathcal{H} = -J \sum_m \sum_{n \neq m}^{\text{p.v.}} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n + g_s\mu_B \mathbf{B}_{ext} \cdot \sum_m \mathbf{S}_m. \quad (10.4.6)$$

Il nostro scopo è quello di determinare, attraverso questa Hamiltoniana, l'esistenza di un campo efficace interno  $\mathbf{B}_{int}$  proporzionale alla densità di magnetizzazione  $\mathbf{M}$ , da cui poi estrarre una forma microscopica per la costante  $\lambda$ , legandola al parametro  $J$ , che sceglieremo positivo, volendo descrivere la transizione ferromagnetica. Per questo, iniziamo ricordando che il vettore densità di magnetizzazione del cristallo è dato da:

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{V} g_s\mu_B \sum_m \langle \mathbf{S}_m \rangle,$$

dove  $\langle \mathbf{S}_m \rangle$  è la media termodinamica dell'  $m$ -esimo spin. Questa media, essendo il reticolo invariante per traslazioni, sarà indipendente dal particolare sito in cui si trova lo spin e quindi avremo  $\langle \mathbf{S}_m \rangle = \langle \mathbf{S} \rangle$ , con

$$\mathbf{M} = -\frac{N}{V} g_s\mu_B \langle \mathbf{S} \rangle. \quad (10.4.7)$$

L'Hamiltoniana di Heisenberg, seppure molto più semplice di quella iniziale, con tutti gli atomi e le loro parti spaziali, non è in generale esattamente risolubile. Occorre quindi considerare delle approssimazioni. Quella che noi utilizzeremo è la così detta approssimazione di campo medio. Per vederla, essendo i siti equivalenti, consideriamo il sito  $i$ -esimo. Selezioniamo quindi, dalla Hamiltoniana totale (10.4.6) il contributo energetico relativo allo spin  $\mathbf{S}_i$ . Abbiamo:<sup>4</sup>:

$$\mathcal{H}_i = -2J \left( \sum_{j \neq i}^{\text{p.v.}} \mathbf{S}_j \right) \cdot \mathbf{S}_i + g_s\mu_B \mathbf{B}_{ext} \cdot \mathbf{S}_i.$$

Ora operiamo l'approssimazione di campo medio, che sostituisce al posto degli operatori  $\mathbf{S}_j$ , primi vicini dello spin  $\mathbf{S}_i$ , il loro valore medio termodinamico:

$$\mathbf{S}_j \rightarrow \langle \mathbf{S}_j \rangle = \langle \mathbf{S} \rangle$$

In questo modo lo spin  $\mathbf{S}_i$  vede solo un'interazione con un valore mediato per gli altri spin. Questo ci consente di riscrivere  $\mathcal{H}_i$  nel seguente modo:

$$\mathcal{H}_i = [-2J n_{\text{p.v.}} \langle \mathbf{S} \rangle + g_s\mu_B \mathbf{B}_{ext}] \cdot \mathbf{S}_i = g_s\mu_B [\mathbf{B}_{int} + \mathbf{B}_{ext}] \cdot \mathbf{S}_i,$$

---

<sup>4</sup>Notate che ho rimesso il fattore 2 perché il sito  $i$ , può essere selezionato nelle due somme sopra sia da  $m = i$  che da  $n = i$ .

dove  $n_{\text{p.v.}}$  è il numero di primi vicini. La seconda uguaglianza è stata scritta in modo da evidenziare il campo magnetico efficace interno  $\mathbf{B}_{\text{int}}$  dato, per confronto, da:

$$\mathbf{B}_{\text{int}} = -\frac{2J n_{\text{p.v.}} \langle \mathbf{S} \rangle}{g_s \mu_B}. \quad (10.4.8)$$

Ora inseriamo la forma della densità di magnetizzazione:  $\mathbf{M} = -\frac{N}{V} g_s \mu_B \langle \mathbf{S} \rangle$  (vedere Eq.(10.4.7)) e otteniamo:

$$\mathbf{B}_{\text{int}} = \frac{V}{N} \frac{2J n_{\text{p.v.}}}{(\mu_B g_s)^2} \mathbf{M} = \lambda \mu_0 \mathbf{M}. \quad (10.4.9)$$

Notate che nell'ultima uguaglianza ho introdotto la definizione di Weiss del campo efficace interno, quella che abbiamo utilizzato per dimostrare che esiste una magnetizzazione spontanea. Questo ci consente finalmente di ottenere una espressione microscopica della costante di accoppiamento  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{V}{N} \frac{2J n_{\text{p.v.}}}{\mu_0 (\mu_B g_s)^2}. \quad (10.4.10)$$

Per darne una stima consideriamo:

$$\frac{V}{N} = (2 \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3, \quad n_{\text{p.v.}} = 2, \quad g_s = 2, \quad J = (10^2 - 10^3) \text{ meV}$$

Inserendo tali i valori otteniamo:

$$\lambda = 10^2 - 10^3$$

come ci aspettiamo dalle misure sperimentalistiche!

## 10.5 Transizioni di fase

Finora abbiamo descritto le proprietà magnetiche in sistemi con interazioni di tipo collettivo, che portano ad un drastico cambio nel comportamento magnetico. Ci siamo focalizzati sul fenomeno del ferromagnetismo che risulta essere una vera e propria transizione di fase. Per questo abbiamo anche introdotto alcuni concetti tipici delle transizioni di fase quali:

- il parametro d'ordine, che rappresenta una grandezza fisica (per noi la magnetizzazione), che risulta nulla in una fase e diversa da zero nell'altra,
- la non analiticità di alcune proprietà fisiche attorno al punto critico, pensiamo alla divergenza al punto critico della suscettività magnetica,
- gli esponenti critici che definiscono con quale legge di potenza le grandezze fisiche si avvicinano al punto critico.

Lo scopo di questa ultima Sezione è quello di dare una descrizione un po' più generale, sulle transizioni di fase in sistemi fisici all'equilibrio termico, facendo riferimento come esempio principale alla transizione ferromagnetica che abbiamo appena descritto.

### 10.5.1 Classificazione delle transizioni di fase

Premetto che una **fase** di un sistema fisico è uno stato della materia in cui le proprietà fisiche macroscopiche sono uniformi su una scala di lunghezza macroscopica.

Un sistema fisico subisce una **transizione di fase** se, al variare di alcuni parametri di controllo (per esempio la temperatura, il campo magnetico, ecc.), passa da una fase ad un'altra. In tale passaggio, le proprietà termodinamiche mostrano un drastico cambiamento. Un esempio familiare è la transizione da liquido a solido, oppure la transizione che abbiamo visto di un magnete che passa da essere paramagnetico, con magnetizzazione nulla, a ferromagnetico con magnetizzazione finita.

Per inquadrare le transizioni di fase di un sistema a volume costante si parte dalla grandezza fondamentale che lo caratterizza dal punto di vista della termodinamica statistica, cioè l'energia libera di equilibrio  $F = U - TS$ , dove  $U$  è l'energia interna,  $S$  l'entropia e  $T$  la temperatura. Vi ricordo che in generale l'energia libera dipende dalle variabili **intensive** del sistema come la temperatura  $T$ , la pressione  $P$ , il campo magnetico  $\mathbf{B}$ , etc. Esse godono della proprietà per cui, per un aumento del numero delle particelle costituenti il sistema, tendono ad un limite finito. Tali variabili possono essere controllate dall'esterno. Le variabili coniugate **estensive**, quali ad esempio il volume  $V$  (coniugato della pressione  $P$ ), l'entropia  $S$  (coniugata della temperatura  $T$ ), il momento di dipolo magnetico  $\boldsymbol{\mu}$  (coniugato del campo magnetico  $\mathbf{B}$ ) si ottengono derivando l'energia libera rispetto alle corrispondenti variabili intensive. Le variabili extensive al crescere di  $N$  crescono come  $N$ . Anche l'energia libera  $F$  e l'energia interna  $U$  sono grandezze extensive.

Un sistema può quindi trovarsi in diverse fasi e i parametri che controllano le transizioni tra di esse, sono molto spesso più di uno. Nel caso del ferromagnetismo noi abbiamo visto come parametri la temperatura, e il campo magnetico  $B$ . Lo schema più moderno di classificazione delle transizioni di fase è il seguente:

- sono classificate come **transizioni di fase del primo ordine** quelle transizioni nelle quali si ha discontinuità di una o più delle derivate prime dell'energia libera  $F$  fatte rispetto ad una delle variabili intensive nel punto di transizione.
- Sono classificate come **transizioni di fase continue o di ordine più elevato** le transizioni nelle quali tutte le derivate prime dell'energia libera sono continue e risulta invece discontinua o infinita una o più delle derivate di ordine successivo. In generale, se la derivata di ordine  $n$  dell'energia libera è la prima ad essere discontinua o divergente, la transizione è detta di ordine  $n$ . Ad esempio, se la discontinuità è in una delle derivate seconde dell'energia libera si parla di una transizione del secondo ordine.

Un tipico caso di transizione del primo ordine è quella relativa al passaggio liquido-solido diminuendo la temperatura. In questo caso infatti è l'entropia del sistema ad avere una discontinuità al punto critico:  $S(T_c^-) \neq S(T_c^+)$

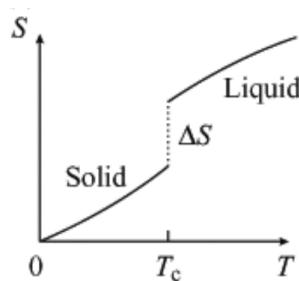


Figura 10.4: Andamento dell'entropia nel passaggio solido liquido.

Infatti sappiamo che alla transizione occorre fornire o assorbire una certa quantità di energia, detta calore latente ( $Q_L = T_c \Delta S$ ). L'esempio tipico è dato dalla transizione ghiaccio-acqua liquida: per fondere un grammo di ghiaccio a  $T = 0^\circ\text{C}$  e  $P = 1 \text{ atm}$  sono necessarie circa 80 calorie. Ora, siccome  $S = -(\partial F / \partial T)_V$  abbiamo una discontinuità nella derivata prima e quindi una transizione di fase del primo ordine.

Per quanto riguarda il caso ferromagnetico, abbiamo visto che la magnetizzazione (derivata prima di  $F$ ) si comporta, a campo esterno nullo  $B_{est} = 0$  e vicino a  $T_c$ , come:

$$M(T \rightarrow T_c^-) \propto (T_c - T)^{1/2}$$

ed è quindi continua alla transizione. Vi riporto l'andamento che abbiamo trovato:

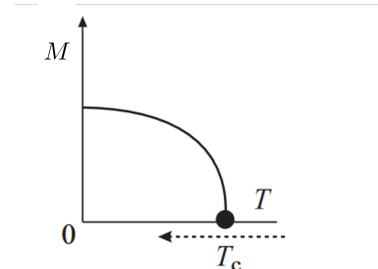


Figura 10.5: Andamento della magnetizzazione spontanea  $M(T)$  in funzione di  $T$ .

Invece, la suscettività magnetica (derivata seconda di  $F$ ) diverge:

$$\chi(T \rightarrow T_c) \propto |T - T_c|^{-1}$$

Siamo quindi di fronte ad una transizione di fase continua del 2 ordine.

### 10.5.2 Descrizione di Landau delle transizioni di fase

Per caratterizzare una transizione, tra due fasi di un sistema, Landau nel 1940 propose di considerare le proprietà di **simmetria** e di **ordine/disordine** associate ad esse. Spesso infatti in una transizione di fase si può individuare il passaggio da uno stato a più alta simmetria e meno ordinato, ad uno meno simmetrico più ordinato.

Facciamo un esempio, a noi ormai noto, consideriamo un materiale ferromagnetico isotropo formato da tanti spin. Mettiamoci a campo magnetico nullo, sappiamo che per  $T > T_c$ , gli spin hanno una distribuzione **disordinata**, per cui il vettore densità di magnetizzazione  $\mathbf{M}$  può puntare in tutte le direzioni, con una simmetria rotazionale nello spazio, e la sua media è **nulla**. Siamo cioè nella fase paramagnetica. Se invece  $T < T_c$ , l'interazione tra gli spin è tale da **ordinare** tutti gli spin in un solo verso, "rompendo la simmetria iniziale di rotazione". Avremo così uno stato con una magnetizzazione spontanea **diversa da zero** con  $\mathbf{M}$  che punta nella direzione scelta (fase ferromagnetica).

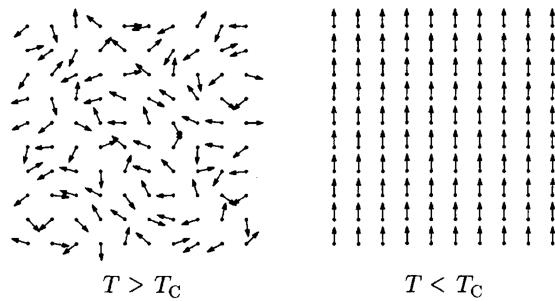


Figura 10.6: Transizione di fase paramagnete-ferromagnete a campo magnetico esterno nullo. Sinistra: regime di alte  $T$  con simmetria rotazionale (qui mostrata in 2D) e distribuzione degli spin disordinata. Destra: sotto  $T_c$  questa simmetria è rottata e la magnetizzazione punta solo in una data direzione con una distribuzione degli spin ordinata.

In quest'ultima fase, quando cioè l'Hamiltoniana presenta sempre la simmetria rotazionale, ma il sistema sta in uno stato non più invariante sotto l'azione della simmetria si dice che la simmetria è spontaneamente rottuta (spontaneamente nel senso che non è indotta da campi esterni). Questo fenomeno è chiamato **rottura spontanea della simmetria**. La transizione di fase magnetica può essere vista (come d'altronde tutte le transizioni ordine-disordine) come la transizione tra una fase in cui una simmetria è detta "esatta" (per noi quella rotazionale) e una fase in cui la stessa simmetria è rottuta.

E' importante notare che l'Hamiltoniana del sistema e la corrispondente energia libera rispettano **sempre** la simmetria iniziale "esatta" in entrambe le fasi, è lo stato del sistema

che ha una simmetria più bassa rispetto a quella dell'Hamiltoniana.

### Parametro d'ordine

Per quantificare il grado di ordine/disordine di una fase, Landau introdusse il concetto di parametro d'ordine come una grandezza fisica che assume due valori diversi nelle due fasi. Tipicamente si ha che nella fase a simmetria "esatta" (meno ordinata) è nullo, mentre nella fase a simmetria rotta è diverso da zero. Nel caso del ferromagnete il parametro d'ordine è il valore medio della densità di magnetizzazione  $\mathbf{M}$ . In generale il parametro d'ordine può essere sia uno scalare che un vettore. In sintesi, normalmente possiamo dire che:

- per  $T \geq T_c$  il sistema è **meno ordinato**, presenta una simmetria **più alta** e il suo parametro d'ordine è nullo.
- per  $T < T_c$  il sistema è **più ordinato**, presenta una simmetria **più bassa** e il suo parametro d'ordine è diverso da zero.

Le transizioni di fase ordine-disordine si possono classificare in base al tipo di parametro d'ordine (ad esempio scalare reale o complesso, vettore oppure in certi casi tensore), alla simmetria che si rompe spontaneamente alla transizione di fase (normalmente la fase ordinata è quella a temperatura più bassa), alla dimensione D dello spazio.

### Esponenti critici

Il comportamento singolare in prossimità del punto critico ( $T \rightarrow T_c$ ) è caratterizzato da un insieme di esponenti critici. Questi esponenti descrivono la non analiticità delle variabili termodinamiche. Abbiamo visto per esempio nel magnetismo due esempi di esponenti critici, quello per la magnetizzazione  $M(T \rightarrow T_c^-) \propto (T_c - T)^\beta$ , con  $\beta = 1/2$  e quello per la suscettività magnetica  $\chi(T \rightarrow T_c) \propto |T - T_c|^{-\gamma}$  con  $\gamma = 1$ .

Gli esponenti critici sono delle grandezze importanti perché hanno un carattere **universale**, cioè non dipendono dai dettagli del materiale ma:

- dalle simmetrie,
- dal tipo di parametro d'ordine (scalare, vettore,...),
- dalla dimensione del sistema,
- dal range delle interazioni.

Quello che si capì fu che le varie transizioni del second'ordine anche in sistemi completamente diversi, si potevano dividere in classi di universalità, ciascuna delle quali è caratterizzata dal fatto che gli esponenti critici assumono gli stessi valori. Per esempio, gli esponenti critici rimangono gli stessi per tutti i materiali ferromagneticci che possono essere ben descritti dalla schematizzazione di Heisenberg. E' chiara quindi la loro importanza visto che ci permette di descrivere il comportamento del sistema attorno al punto critico, senza addentrarci nel dettaglio del singolo materiale.

### Costruzione dell'energia libera efficace di Landau

Da quanto detto risulta che in prossimità di una transizione di fase le proprietà delle quantità fisiche sono insensibili ai dettagli microscopici del sistema. Questa ridondanza di informazioni motiva la costruzione di un'energia libera efficace che sia vincolata solo dalle simmetrie fondamentali del sistema. Sebbene le proprietà del materiale influenzino i parametri della teoria efficace, l'andamento qualitativo attorno al punto critico sarà di carattere più generale.

**Per questo l'approccio di Landau parte considerando l'energia libera e le simmetrie presenti.**

Nel seguito entrerò un po' più nel dettaglio della proposta di Landau, ma mi limiterò a descrivere solo il caso di un parametro d'ordine scalare e uniforme nello spazio. Lo chiamo  $M$ , visto che poi farò proprio l'esempio esplicito della magnetizzazione.

L'idea chiave è costruire una energia libera efficace  $F_{eff}$  dipendente dal parametro d'ordine, senza entrare nel dettaglio delle variabili microscopiche di un dato sistema, come ad esempio gli spin nel modello di Heisenberg.  $F_{eff}$  è scritta in generale nel seguente modo:

$$F_{eff}(T, M) = F_0(T) + \Delta F(T, M).$$

Nella costruzione si considera l'esistenza di una fase a più alta simmetria (quella che ho chiamato "esatta" e più disordinata), in cui il parametro d'ordine è zero. Questa è rappresentata da  $F_0(T)$ . Il termine  $\Delta F(T, M)$  rappresenta invece il contributo aggiuntivo dovuto alla presenza del parametro d'ordine  $M$ . Ho volutamente indicato in  $F_{eff}(T, M)$  anche la dipendenza dalla temperatura, vista come parametro pilotabile dall'esterno. Ci può anche essere nel caso magnetico il campo magnetico esterno, che però noi per semplicità non metteremo.

Vi faccio notare che la "vera" energia libera  $F$  del sistema è una quantità definita solo all'equilibrio termico, in cui la magnetizzazione  $M$  non è una variabile ma assume uno specifico valore una volta fissati tutti i parametri fisici del sistema. Mentre  $F_{eff}(T, M)$  è ancora una funzione di  $M$ . La procedura proposta per ottenere la  $F$  termica consiste nel rappresentarla con  $F_{eff}(T, M)$  calcolata sui suoi minimi:

$$F \approx F_{eff}(M = M_{min}), \quad (10.5.1)$$

dove  $M_{min}$  è il valore del **punto di minimo** di  $F_{eff}(T, M)$ , ottenuto da:

$$\frac{\partial F_{eff}}{\partial M} \Big|_{M=M_{min}} = 0,$$

e rappresenta il valore di equilibrio della magnetizzazione.

Ovviamente tutta questa procedura non è esatta, è infatti un tipico approccio fenomenologico, di campo medio. Pur tuttavia consente di studiare gli andamenti critici attorno alla transizione e ottenere leggi di potenza del tipo  $(T - T_c)^\nu$  definite dagli esponenti critici che caratterizzano ben precise transizioni per una intera classe di sistemi.

Per scrivere la forma esplicita di  $\Delta F(T, M)$ , si tiene conto che il parametro d'ordine è piccolo in vicinanza della temperatura critica, quindi il passo naturale è quello di sviluppare  $\Delta F(T, M)$  in serie di potenze rispetto ad  $M$ , tenendo solo i primi termini.

Nel far ciò occorre sempre rispettare una delle prescrizioni chiave dell'analisi di Landau, quella cioè relativa alle simmetrie. Occorre infatti imporre che l'energia efficace libera  $F_{eff}$  sia sempre **invariante rispetto alle simmetrie "esatte"** presenti nella fase più simmetrica.

A questo punto facciamo l'esempio di un magnete mostrando, senza entrare nei dettagli microscopici, come l'approccio di Landau fornisca vicino al punto critico le stesse leggi di potenza trovate in precedenza. Avendo scelto, nella descrizione sopra, il parametro d'ordine scalare, pensiamo di avere fissato un asse per la magnetizzazione con magnetizzazione che può essere sia positiva,  $M > 0$ , che negativa,  $M < 0$ . Se si cambia segno a tutti gli spin avremo che  $M \rightarrow -M$ . In assenza di un campo magnetico esterno il sistema è invariante se si invertono tutti gli spin, e questa è la simmetria iniziale "esatta" che deve essere rispettata anche dall'energia libera efficace:  $F_{eff}(T, M) = F_{eff}(T, -M)$ .

In accordo con questo vincolo, lo sviluppo in serie troncato ai primi ordini sarà quindi del tipo:

$$\Delta F(T, M) = a(T)M^2 + \frac{b(T)}{2}M^4, \quad (10.5.2)$$

dove mancano i termini dispari per la simmetria discussa sopra. Le grandezze  $a(T)$  e  $b(T)$  sono due parametri fenomenologici, che dipendono in generale dalla temperatura. Notate che per questioni di stabilità occorre che  $b(T) > 0$ .

L'andamento di  $\Delta F$  è illustrato nelle Figura 10.7 e cambia drasticamente al variare del coefficiente  $a$ . Infatti se calcoliamo i minimi:

$$\frac{\partial \Delta F(T, M)}{\partial M} = 2a(T)M + 2b(T)M^3 = 0,$$

otteniamo come soluzioni:

$$\begin{aligned} M_{min} &= 0 && \text{se } a \geq 0 \\ M_{min} &= \pm M_0 = \pm \sqrt{\frac{|a(T)|}{b(T)}} && \text{se } a < 0 \end{aligned} \quad (10.5.3)$$

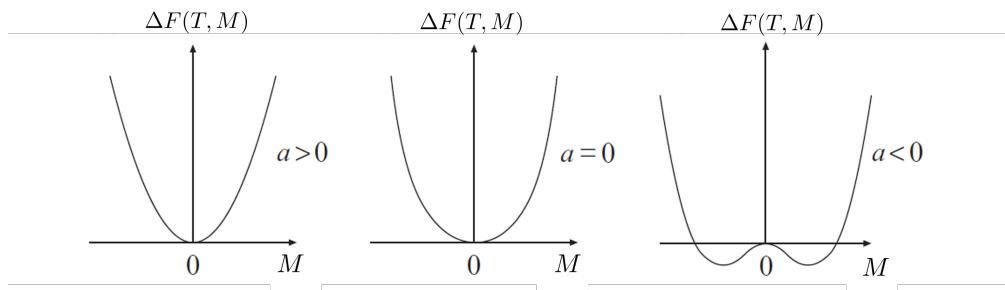


Figura 10.7: Andamento dell'energia libera di Landau  $\Delta F(T, M)$  in funzione della magnetizzazione, al variare del parametro  $a$ . Le posizioni dei minimi cambiano a seconda del segno di  $a$ .

Per  $a > 0$ , il minimo è in  $M = 0$  e quindi non esiste magnetizzazione spontanea (pannello di sinistra). Quando  $a = 0$ , l'espansione di Landau parte direttamente dal quarto ordine e  $\Delta F$  è molto piatta all'origine, pannello centrale, ma la magnetizzazione di equilibrio rimane comunque nulla. Non appena  $a < 0$ , emergono due minimi in  $\pm M_0 \neq 0$ .

Notate che l'energia libera è simmetrica e quindi invariante, sotto il cambio di segno di  $M$  (cambiamento del verso di tutti gli spin  $S_i \rightarrow -S_i$ ), ma lo stato fisico che si realizza **non ha questa simmetria poiché il sistema sceglie solo uno dei due minimi**. Questo fenomeno è quello che ho chiamato già in precedenza rottura spontanea della simmetria. Un piccolo campo esterno iniziale poi tolto, o particolari condizioni iniziali per l'evoluzione temporale del sistema determinano in realtà quale dei due stati viene effettivamente realizzato. Una volta che il sistema è in uno dei due minimi dovrebbe pagare una energia altissima per superare la barriera e passare all'altro minimo, perché dovrebbe simultaneamente cambiare a tutti gli spin il loro verso e questo non si realizza mai.

Poiché la posizione dei minimi di  $\Delta F$  cambia ad  $a = 0$ , possiamo identificare  $a = 0$  con il punto critico  $T = T_c$ . Per rappresentare entrambe le situazioni con  $a \geq 0$  o  $a < 0$ , la scelta più semplice è la seguente:

$$a(T) = a_0 \cdot (T - T_c), \quad \text{con } a_0 > 0 \quad \text{per } T \approx T_c,$$

dove  $a_0$  è una costante dipendente dal particolare sistema analizzato, ma non dalla temperatura. Riguardo invece al parametro  $b(T) > 0$ , vediamo che la sua dipendenza dalla temperatura non influenza il comportamento qualitativo attorno al punto critico per questo lo prendiamo indipendente dalla temperatura:

$$b(T) = b_0 \quad \text{con } b_0 > 0 \quad \text{per } T \approx T_c.$$

A questo punto possiamo inserire questi andamenti nell'espressione dei minimi trovata e abbiamo:

$$\begin{aligned} M_{min} &= 0 && \text{se } T \geq T_c \\ M_{min} &= \pm M_0 = \pm \sqrt{\frac{a_0}{b_0}(T_c - T)} && \text{se } T < T_c \end{aligned} \quad (10.5.4)$$

Il valore di equilibrio della magnetizzazione per  $T < T_c$  sarà quindi  $M_0$  (ho scelto l'orientazione positiva):

$$M \approx (T_c - T)^\beta = (T_c - T)^{1/2}.$$

Abbiamo così trovato l'indice critico della magnetizzazione  $\beta = 1/2$ . Notate che è identico a quello trovato con Weiss e con campo medio su Heisenberg!

Concludo scrivendo l'energia libera di equilibrio  $F$ , che, vi ricordo, è ottenuta come  $F \approx F_{eff}(M = M_{min})$  e quindi attorno a  $T_c$  l'andamento dominante è:

$$\begin{aligned} T \geq T_c &\quad F = F_0(T) \\ T < T_c &\quad F = F_0(T) + \Delta F(T, M_0) = F_0(T) - \frac{a_0^2}{2b_0}(T_c - T)^2. \end{aligned} \quad (10.5.5)$$

Siamo così in grado di ottenere le quantità termodinamiche. Vi mostro come esempio l'andamento del calore specifico, a volume costante, per  $T \rightarrow T_c^\pm$ . Sappiamo infatti che:

$$C(T) = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

da cui otteniamo:

$$\begin{aligned} T \rightarrow T_c^+ & \quad C = C_0(T_c) \\ T \rightarrow T_c^- & \quad C = C_0(T_c) + T_c \frac{a_0^2}{b_0} \end{aligned} \tag{10.5.6}$$

Il calore specifico presenta una discontinuità alla transizione

$$\Delta C = C(T_c^-) - C(T_c^+) = T_c \frac{a_0^2}{b_0}.$$

Questo conferma una transizione del secondo ordine essendo  $C(T)$  una derivata seconda dell'energia libera. Se vogliamo scrivere il salto  $\Delta C$  con un indice critico avremo  $\Delta C \propto (T - T_c)^\alpha$ , con  $\alpha = 0$ .

Notate che con la teoria di Landau abbiamo usato solo le proprietà di simmetria di  $F$ , quindi gli indici critici sono universali e non riflettono i dettagli del sistema trattato.

Nel prossimo Capitolo sulla supercondutività useremo molti dei concetti che vi ho illustrato in questa parte.



# Capitolo 11

## Superconduttività: prima parte

### 11.1 Introduzione

Questo Capitolo è il primo di due dedicati alla superconduttività. L'argomento è molto vasto e quindi ci focalizzeremo su alcuni aspetti rilevanti sia sperimentali che teorici. Nel primo Capitolo, si partirà dall'esposizione delle scoperte fenomenologiche più rilevanti per poi iniziare una parte più teorica. Qui, introdurremo i fondamenti della teoria microscopica, analizzando un modello proposto da Cooper per descrivere l'accoppiamento degli elettroni e uno fenomenologico proposto dai fratelli London per spiegare le particolari proprietà magnetiche dei superconduttori.

Nel secondo Capitolo, descriveremo la teoria di Ginzburg-Landau sulla transizione di fase superconduttiva e alcune sue implicazioni. Successivamente calcoleremo lo stato fondamentale della teoria BCS inventata dai ricercatori Bardeen, Cooper e Schrieffer.

### 11.2 La scoperta della superconduttività

Nel 1908, a Leiden in Olanda, Kamerlingh-Onnes riuscì per la prima volta a liquefare l'elio, il cui punto di ebollizione a pressione ambiente è 4.2 K. Grazie a questa scoperta fu in grado di fare esperimenti sulla resistività dei metalli a temperature prossime allo zero assoluto. Sorprendentemente scoprì, come mostrato in Figura 11.1, una brusca transizione della resistenza del Mercurio che passava da un valore finito ad un valore talmente piccolo da non essere misurabile.

Questa scoperta fece comprendere che il Mercurio aveva attraversato una transizione di fase ad un temperatura critica  $T_c$ , da normale metallo a quello che sarebbe stato definito superconduttore.

Da allora la superconduttività fu trovata in molti altri elementi metallici, sia a pressione ambiente che ad alte pressioni, come mostrato in Figura 11.2, e in più di 1000 leghe. Fino al 1986 l'elemento con la più alta temperatura critica era la lega di Niobio-Germanio,  $Nb_3Ge$ , con  $T_c = 23.3$  K. Questi superconduttori sono ad oggi chiamati "convenzionali" perché tutti ben descritti dalla teoria BCS. Tale teoria peraltro prevedeva che le possibili temperature critiche non potessero superare di troppo i 20 K. Questo perché  $T_c$  è bloccata da vari parametri quali ad esempio l'energia di Debye del cristallo e questi parametri non potevano variare più di tanto oltre a quelli già trovati.

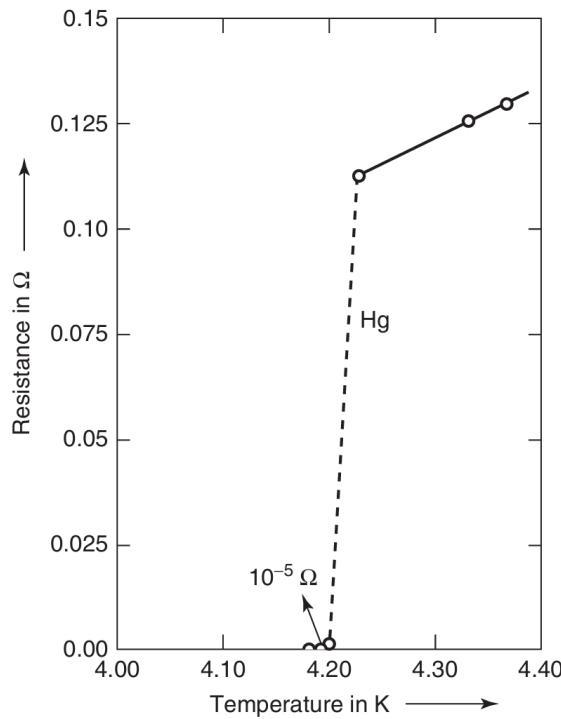


Figura 11.1: Misure di resistenza del Mercurio in prossimità della transizione di fase superconduttiva. Si può apprezzare la scomparsa improvvisa della resistenza intorno a 4.2 K.

Nel 1986 J. Georg Bednorz e K. Alex Muller, presso i laboratori IBM di Zurigo, conducevano esperimenti di trasporto su una particolare classe di ceramiche a base di ossido di rame, chiamate perovskiti. Essi mostrarono che il composto di Lantanio, Bario, Rame e Ossigeno,  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ , aveva una transizione superconduttiva alla temperatura  $T_c \approx 30$  K. Iniziò così l'era dei superconduttori chiamati **"ad alta  $T_c$ "**. Nel 1987 fu prodotto un altro composto a base di ossido di Rame l' $YBa_2Cu_3O_7$  con una temperatura critica  $T_c = 92$  K, superiore alla temperatura dell'azoto liquido ( $T = 77.2$  K).

Da allora furono trovati molti altri composti anche non a base di cuprati, per esempio quelli a base di Ferro e il superconduttore  $MgB_2$  con temperature sempre più alte. Ancora oggi si scoprono nuovi materiali che sotto altissime pressioni raggiungono temperature prossime alla temperatura ambiente. Ad esempio una miscela di zolfo, carbonio e idrogeno è capace di mostrare un comportamento superconduttivo a 15 °C, però con pressioni estreme pari a 250 GigaPascal. Sebbene la temperatura sia pari a quella di una qualsiasi giornata autunnale, la pressione esercitata si può trovare solo nelle profondità di Giove! Per darvi un'idea vi mostro un quadro, nella Figura 11.3, delle scoperte nel corso degli anni dei nuovi superconduttori. In generale questi materiali sono detti superconduttori **"non convenzionali"** perché non spiegabili con l'approccio teorico microscopico della BCS. Ad oggi infatti non è ancora chiaro quale sia il meccanismo microscopico che sta alla base di questa vasta e non uniforme classe di superconduttori e manca una descrizione organica e conclusiva simile a quella che è stata la BCS per i superconduttori convenzionali.

Per questo motivo, tutto il seguito dei due Capitoli sarà dedicato solo ai superconduttori convenzionali spiegabili attraverso la teoria microscopica BCS.

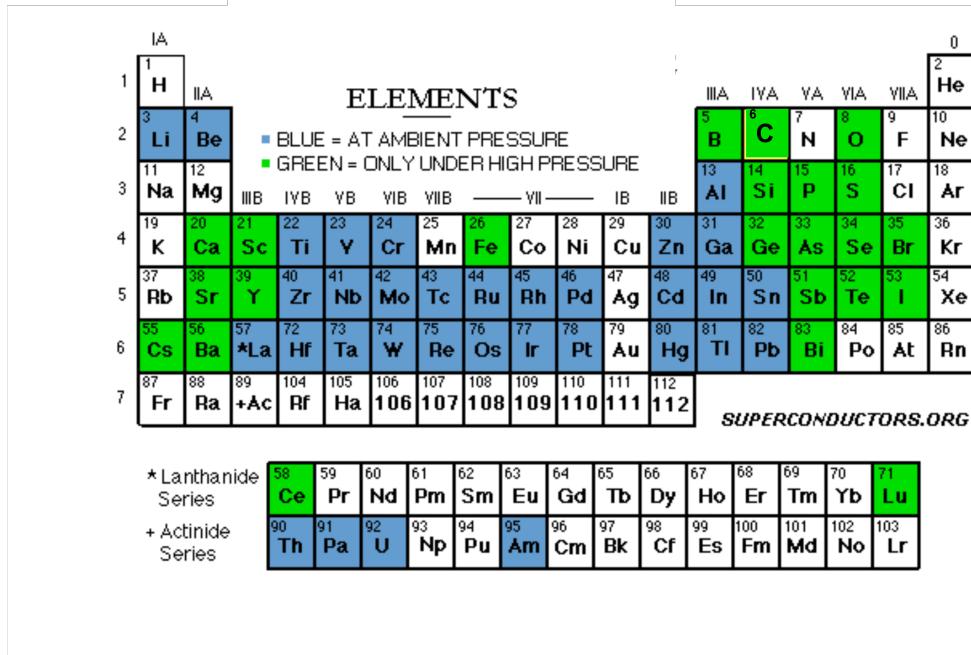


Figura 11.2: Elementi della tavola periodica che diventano a basse temperature superconduttori. Quelli in blu diventano superconduttori a pressione ambiente, mentre quelli in verde lo diventano solo ad alte pressioni.

### 11.3 Evidenze sperimentali della superconduttività

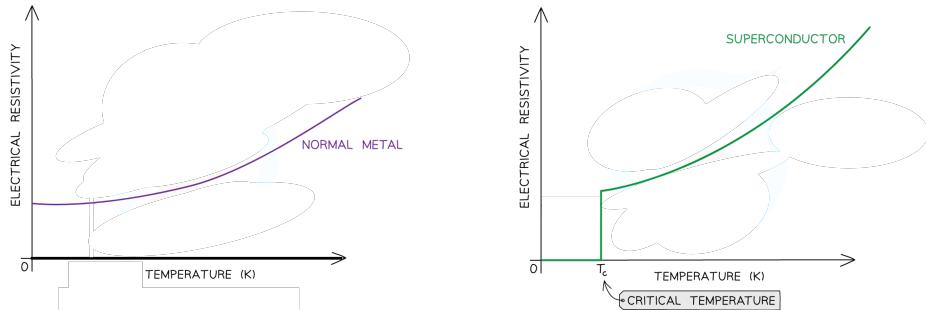


Figura 11.4: Resistività per metalli nello stato normale (sinistra) e in quello superconduttore (destra).

Un superconduttore è caratterizzato da due aspetti fondamentali che sono:

- è un perfetto conduttore ( $\rho = 0$ );
- è un perfetto diamagnete ( $\chi = -1$ ).

Vedremo, nelle prossime Sezioni, che la prima condizione non implica la seconda. Ora illustriamo un po' più in dettaglio queste due proprietà.

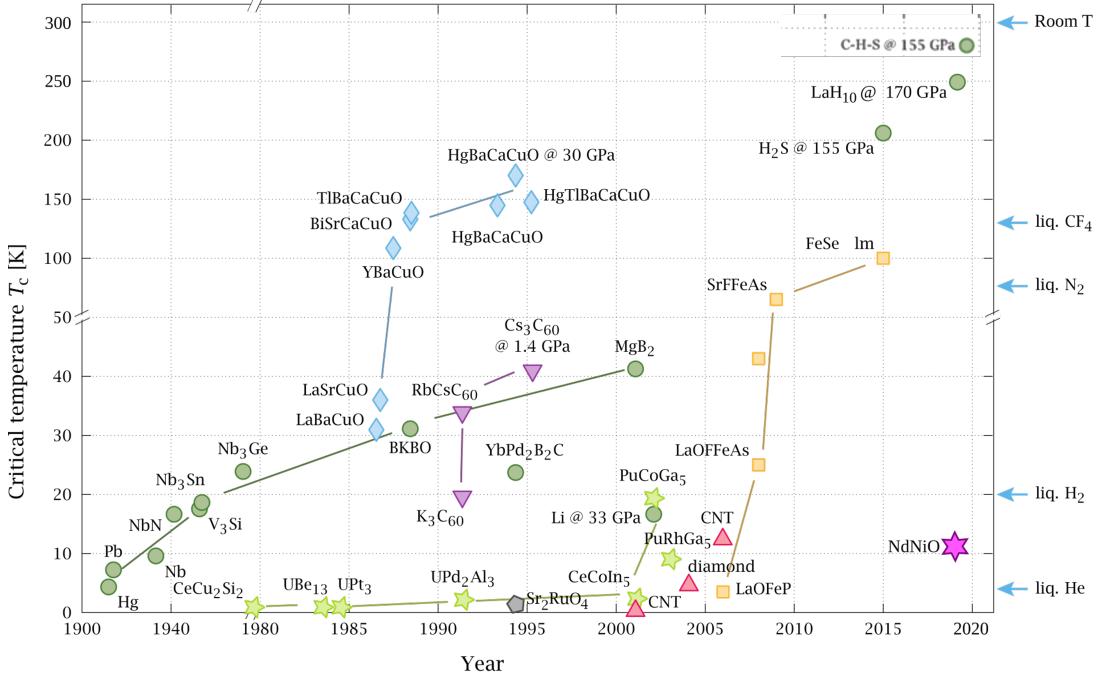


Figura 11.3: Temperature critiche di alcune classi di superconduttori nel corso degli anni, dalla prima scoperta della superconduttività nel 1911.

### 11.3.1 Resistività di un superconduttore

Rivediamo brevemente la differenza nell'andamento della resistività tra un superconduttore e un metallo normale. Chiamiamo  $T_c$  la temperatura critica di transizione tra la fase superconduttiva e quella normale. Per un metallo nello stato normale, supposto che non transisca alla fase superconduttiva, la resistività è finita per  $T \rightarrow 0$  a causa dello scattering con le impurezze (indipendente da  $T$ ) presenti nel materiale e aumenta all'aumentare della temperatura. A temperature molto basse l'aumento è principalmente dovuto allo scattering elettrone-elettrone (con contributo  $\propto T^2$ ) mentre lo scattering elettrone-fonone da un contributo  $\propto T^5$ :

$$\rho_n(T) = \rho_{imp} + \rho_{e-e}(T) \simeq \rho_{imp} + aT^2.$$

Invece, per un superconduttore, si ha:

$$\begin{cases} \rho_s(T) = 0 & T < T_c \\ \rho_s(T) = \rho_n(T) & T \geq T_c \end{cases}$$

come illustrato in Figura 11.4.

Una domanda può sorgere spontanea: come si può essere sicuri che la resistenza sia veramente nulla? Per testare questa proprietà l'idea fu quella di monitorare il decadimento della corrente indotta in un anello superconduttivo. In presenza di un valore finito della resistenza, la corrente decadrebbe con legge esponenziale

$$I(t) = I_0 e^{-(R/L)t}, \quad (11.3.1)$$

dove  $I_0$  è il valore iniziale della corrente,  $R$  è la resistenza del materiale e  $L$  è il coefficiente di autoinduzione. L'andamento riportato dalla (11.3.1) discende dall'equazione che descrive la diminuzione di energia immagazzinata a causa dell'effetto Joule

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{2} L I^2(t) = -R I^2(t). \quad (11.3.2)$$

Ad oggi sono state sviluppate tecniche ancora più raffinate e non è mai stata osservata una variazione della corrente persistente, dimostrando quindi che lo stato superconduttivo presenta una corrente **non dissipativa**.

### 11.3.2 Proprietà magnetiche di un superconduttore

L'annullamento della resistività non è l'unica caratteristica peculiare dello stato superconduttivo. Infatti, nel 1933, Meissner e Ochsenfeld scoprirono che un campo magnetico applicato dall'esterno viene espulso dal superconduttore, come mostrato in Figura 11.5, confinandosi solo a un piccolo strato superficiale. Come vedremo, tale espulsione è accompagnata dalla comparsa di correnti superconduttrive che si trovano anche solo alla superficie del campione e che creano un controcampo che azzera complessivamente  $\mathbf{B}$  all'interno. Questa fu una grande sorpresa; infatti, ci si sarebbe aspettato che un conduttore ideale avrebbe preservato il campo magnetico interno, piuttosto che espellerlo.

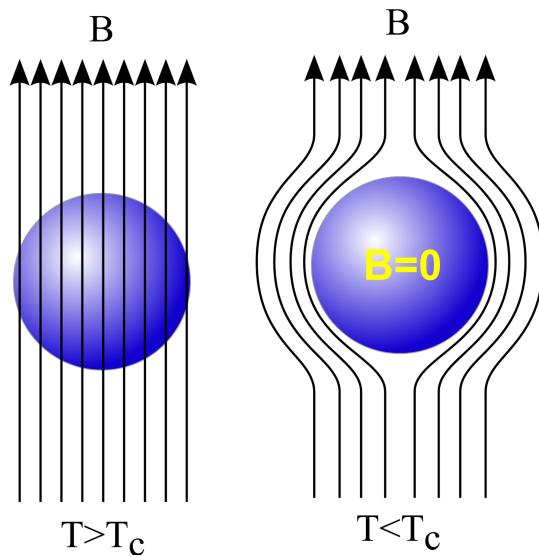


Figura 11.5: Effetto Meissner in un superconduttore.

La proprietà di espellere completamente il campo magnetico  $\mathbf{B}$  all'interno del superconduttore è chiamata **diamagnetismo perfetto**. Ricordo la relazione tra il campo nel materiale  $\mathbf{B}$ , il campo  $\mathbf{H}$  e la magnetizzazione  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ , già discussa nella parte del magnetismo:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H}.$$

Ora, affinché il campo  $\mathbf{B}$  si annulli dentro il superconduttore, occorre che

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}, \quad \text{da cui} \quad \chi = -1.$$

Come visto nel Capitolo sul magnetismo, i tipici valori della suscettività diamagnetica nei solidi sono in modulo molto minori dell'unità ( $\approx 10^{-6}$ ). Quindi, la reazione dei superconduttori ad un campo esterno è estremamente intensa.

### Superconduttori di tipo I e II

In base al comportamento in presenza di un campo magnetico esterno, i superconduttori si dividono in due classi dette di tipo I e di tipo II, che ora vi illustro brevemente.

#### Superconduttori di tipo I

Per questi materiali si ha che per valori del campo magnetico esterno inferiori ad un campo critico  $B_c(T)$ , ( $B_{est} < B_c(T)$ ), il superconduttore è un diamagnete perfetto e ha anche  $\rho = 0$ . Invece, per  $B_{est} > B_c(T)$ , il superconduttore torna nello stato normale con  $\rho \neq 0$  e  $B = B_{est}$ <sup>1</sup>. I valori del campo critico  $B_c(T)$  dipendono dalla temperatura  $T$ : più si aumenta la temperatura, avvicinandosi da sinistra a  $T_c$ , più il campo critico diminuisce, come mostrato in Figura.

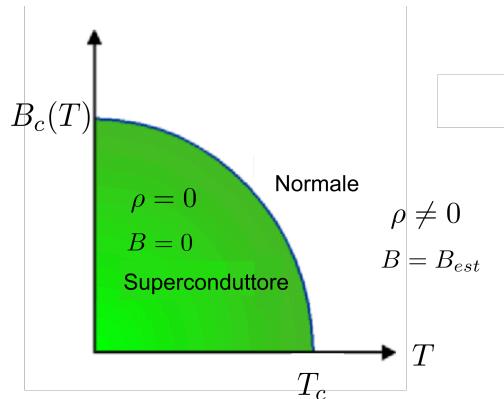


Figura 11.6: Campo critico in un superconduttore di tipo I. Nella zona verde il materiale ha  $\rho = 0$  e anche  $\mathbf{B} = 0$ . Fuori dalla zona verde, ritorna un metallo nello stato normale.

L'andamento sperimentale del campo critico in funzione della temperatura è ben approssimato dalla legge:

$$B_c(T) = B_c(T=0) \left[ 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right].$$

I campi critici  $B_c(T)$ , hanno valori massimi che sono tipicamente inferiori a 0.1 Tesla e quindi non sono molto adatti ad applicazioni di magneto-superconduttività come ad esempio quelle

<sup>1</sup>nello scrivere  $B = B_{est}$  si trascura la magnetizzazione dovuta al piccolo contributo paramagnetico della fase normale

con magneti superconduttori, che necessitano di campi magnetici sopra il Tesla.

### Superconduttori di tipo II

In questo caso esistono due diversi valori di soglia:  $B_{c1}(T)$  e  $B_{c2}(T)$ . L'andamento è il seguente:

- per  $B_{est} < B_{c1}(T)$ , il materiale è un perfetto diamagnete e ha anche  $\rho = 0$ ;
- per  $B_{c1}(T) < B_{est} < B_{c2}(T)$ , il materiale **non** è più un diamagnete perfetto, il campo penetra parzialmente nel campione e viene concentrato in zone localizzate tipo tubi in cui  $\mathbf{B} \neq 0$  e dentro al tubo il sistema è nello stato normale. Inoltre, il flusso del campo magnetico dentro il singolo "tubo" è sempre uguale ad un *quanto di flusso magnetico*, definito come  $\Phi_0 \equiv h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$  Wb. L'andamento è mostrato in Figura 11.7. Discuteremo più avanti questa importante proprietà della quantizzazione del flusso magnetico. In tale regime il superconduttore è comunque sempre un conduttore perfetto con  $\rho = 0$ . Per questo è chiamato regime misto.
- Per  $B_{est} > B_{c2}(T)$  il materiale entra nello stato normale.

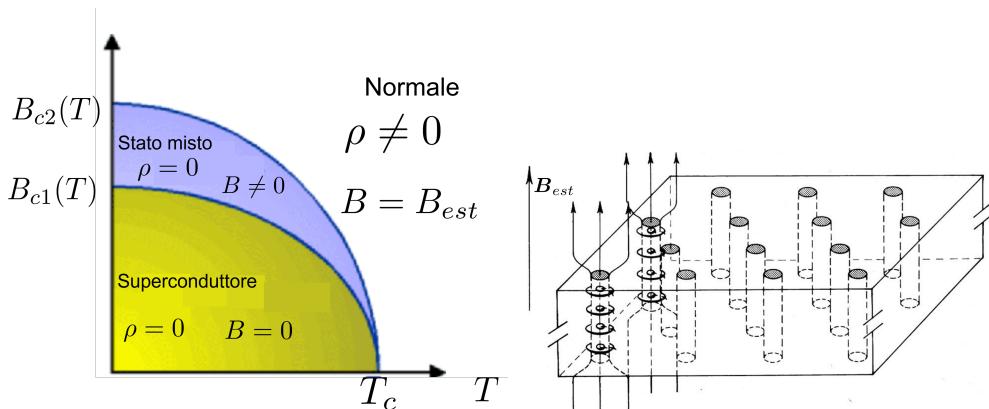


Figura 11.7: Sinistra: campo critico in un superconduttore di tipo II al variare della temperatura. Destra: tubi di flusso entro i quali il sistema ha  $\mathbf{B} \neq 0$ .

I superconduttori di tipo II hanno campi  $B_{c2}$  elevati che possono superare anche 50 T. Per questo hanno grande rilevanza applicativa, in quanto permettono di produrre campi magnetici elevati ( $> 10$  T) con avvolgimenti che rimangono comunque superconduttrivi e che quindi non dissipano. Appartengono ai superconduttori di tipo II quasi tutte le leghe e i superconduttori ad alta  $T_c$ .

### Limitazioni alla supercondutività

Considerando quanto appena illustrato, risulta chiaro che esistono delle limitazioni ad avere resistività e campi magnetici nulli, anche se il materiale si trova a temperature sotto la temperatura critica  $T < T_c$ . Possiamo infatti sintetizzare dicendo che le proprietà del superconduttore ( $\rho = 0$ ,  $\mathbf{B} = 0$ ) sono distrutte dall'applicazione di:

- campi magnetici esterni troppo intensi, come visto nei casi di tipo I o II;

- densità di correnti troppo elevate.

Il tipico diagramma di fase per un superconduttore di tipo I è mostrato in Figura 11.8, al variare di campo magnetico, densità di corrente e temperatura. Con colore grigio scuro è rappresentata la zona dove esiste la fase superconduttriva ( $\rho = 0$  e  $\mathbf{B} = 0$ ),

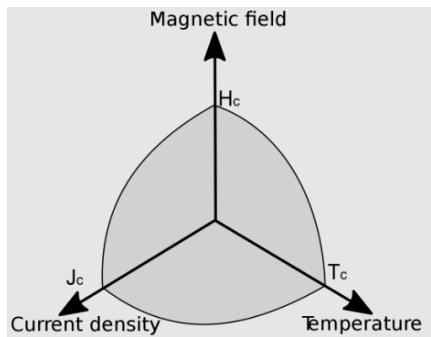


Figura 11.8: Diagramma di fase di un superconduttore.

### 11.3.3 Proprietà termodinamiche e gap energetico

Concludo questa breve rassegna mostrandovi alcuni andamenti sperimentali di quantità termodinamiche.

In Figura 11.9 è riportato l'andamento dell'energia libera nello stato superconduttivo  $F_S$  e la relativa entropia  $S_S$ , rispetto alle analoghe proprietà nello stato normale  $F_N$  e  $S_N$  dell'Alluminio<sup>2</sup>. Vi ricordo che in generale l'entropia si ottiene dall'energia libera come derivata prima:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

---

<sup>2</sup>questo in pratica si raggiunge applicando campi magnetici che, come visto, uccidono la supercondutività.

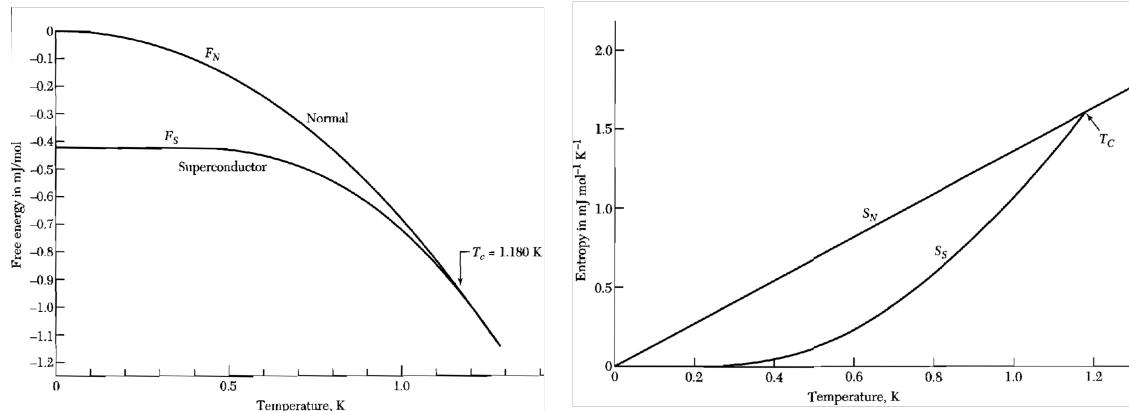


Figura 11.9: Sinistra: andamento dell’energia libera dell’Alluminio nello stato superconduttivo  $F_S$  e in quello normale  $F_N$ . Destra: andamento dell’entropia dell’Alluminio nello stato superconduttivo  $S_S$  e in quello normale  $S_N$ .  $F_S$  e  $S_S$  sono misurate a campo magnetico esterno nullo, mentre  $F_N$  e  $S_N$  hanno campi magnetici sufficienti per portare il sistema nello stato normale.

Come possiamo vedere, l’energia libera alla transizione è continua e non mostra punti angolosi, mentre l’entropia per  $T = T_c$ , pur essendo continua, ha un punto angoloso. Questo significa che ci sarà un salto nella sua derivata e quindi nella derivata seconda di  $F$ . Si tratta perciò di una transizione **del secondo ordine**.

Notate inoltre come l’entropia diminuisca considerevolmente per  $T < T_c$ , rispetto a quella nello stato normale. Questo dimostra che lo stato superconduttivo è più ordinato dello stato normale. Rituneremo su più avanti questo punto.

Per toccare con mano la presenza di una transizione del secondo ordine, vi mostro in Figura 11.10 le misure sperimentali del calore specifico, definito come:

$$C = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)$$

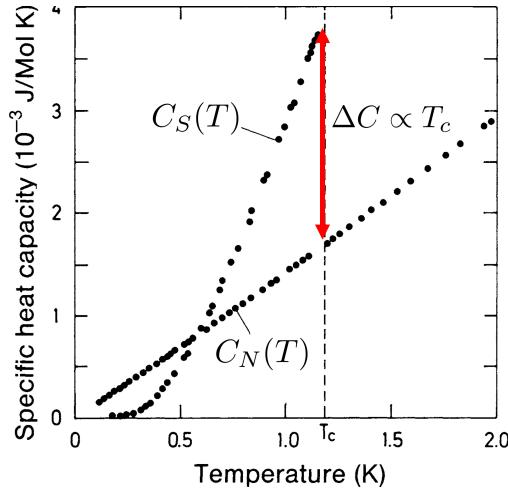


Figura 11.10: Andamento del calore specifico dell’Alluminio nello stato superconduttivo  $C_S$  e in quello normale  $C_N$ .  $C_S$  è misurato a campo magnetico esterno nullo, mentre  $C_N$  con campi magnetici sufficienti per portare il sistema nello stato normale.

Vi ricordo che, a basse temperature, il calore specifico di un metallo, nello stato normale, è composto, rispettivamente, dal contributo degli elettroni in banda di conduzione  $\propto T$  e da quello dei fononi  $\propto T^3$ :

$$C_N(T) = c_1 T + c_2 T^3$$

Nel caso superconduttivo invece questo andamento è pesantemente alterato. Intanto vediamo che alla transizione  $C(T)$  presenta un salto:

$$\Delta C = C_S(T = T_c^-) - C_N(T = T_c^+) \neq 0,$$

che dimostreremo, con Ginzburg Landau, essere  $\Delta C \propto T_c$ . Inoltre, dalla Figura, si nota che per  $T \ll T_c$ ,  $C_S(T)$  ha un andamento esponenziale del tipo:

$$C_S(T) \propto e^{-\frac{\Delta}{k_B T}},$$

con  $\Delta$ , al momento parametro di fit sperimentale. Vi faccio notare che l’andamento esponenziale è tipico di un sistema in cui lo stato fondamentale è separato dagli stati eccitati da un gap finito, che ho qui chiamato  $\Delta$ . Vedremo come la presenza di tale gap sia il punto chiave per spiegare i diversi comportamenti osservati.

### 11.3.4 Cronologia delle principali scoperte sulla supercondutività

Chiudo questa parte illustrativa del comportamento dei superconduttori riassumendo lo sviluppo storico delle principali scoperte sulla superconduttività, scoperte che in gran parte spiegheremo nelle prossime Sezioni.

- 1908: Onnes ottiene la liquefazione dell’olio a 4.2K.

- 1911: Onnes scopre la supercondutività nel Mercurio.
- 1933: Meissner e Ochsenfeld scoprono che i superconduttori sono anche perfetti diamagneti (effetto Meissner).
- 1935: i fratelli London formulano un modello fenomenologico per descrivere l'effetto Meissner.
- 1950: Ginzburg e Landau propongono una teoria sulla transizione di fase superconduttiva, identificando il parametro d'ordine e la rottura spontanea della simmetria.
- 1957: Bardeen, Cooper e Schrieffer sviluppano la teoria microscopica della superconduttività chiamata BCS.
- 1962: Josephson analizza il tunneling tra due superconduttori separati da un sottile strato isolante, dimostrando la presenza di una corrente finita senza tensione applicata.
- 1970: realizzazione dei primi magneti superconduttori.
- 1986: Bednorz e Muller scoprono la superconduttività in materiali ceramici non metallici opportunamente drogati. Da allora furono trovati molti altri composti con  $T_c$  sempre più elevate.

## 11.4 Interazione attrattiva e modello di Cooper

In questa Sezione descriverò il meccanismo che guida la transizione superconduttrice e presenterò un modello precursore della teoria microscopica BCS, introdotto da Cooper. In tutto il resto del Capitolo considereremo solo gli elettroni nella banda di conduzione del metallo. Descriveremo questa banda con il modello paraboloidale isotropo trattando quindi l'elettrone come una particella con relazione di dispersione libera  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$  e massa efficace  $m$ , che poi per i metalli è praticamente uguale alla massa dell'elettrone nudo. L'energia di Fermi  $E_F$ , misurata rispetto al fondo della banda di conduzione, è nei metalli  $E_F \approx 1$  eV.

### 11.4.1 Interazione coulombiana tra elettroni nei metalli

Prima di iniziare la parte relativa ai superconduttori vorrei richiamare alcuni aspetti dell'interazione coulombiana fra elettroni nei metalli nello stato normale. In generale tra due elettroni, posti nel vuoto in  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$ , è sempre presente un'interazione repulsiva di tipo coulombiano:

$$V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Nel caso dei metalli, invece, esiste sempre un'interazione repulsiva coulombiana che però risulta schermata per via della presenza della costante dielettrica del metallo stesso. Il risultato che ne consegue, nel modello più semplice di schermaggio (chiamato di Thomas-Fermi<sup>3</sup>) è sempre un'interazione attrattiva ma con un raggio di azione molto più corto, della forma:

$$V_c^{TF}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|/r_{TF}}.$$

La lunghezza  $r_{TF}$  dà il range dell'interazione coulombiana schermata, nei metalli il suo valore è  $r_{TF} \approx 1$  Å, decisamente molto più a corto raggio dell'interazione coulombiana nuda che è  $\propto 1/r$ . Chiamiamo con  $V_c^{TF}(\mathbf{q})$  la relativa trasformata di Fourier, definita come:

$$V_c^{TF}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} V_c^{TF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \frac{e^2}{\epsilon_0} \frac{1}{\mathbf{q}^2 + (1/r_{TF})^2},$$

che risulta positiva essendo l'interazione repulsiva. Con  $V$  ho indicato il volume totale del sistema. Il processo di interazione coulombiana è ben rappresentato nello spazio dei momenti come scattering tra due elettroni, come mostrato in Figura 11.11. Due elettroni con momenti iniziali  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$  e spin  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  interagiscono fra loro con un'interazione coulombiana diretta e vengono diffusi rispettivamente con momenti  $\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}$  e  $\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}$ , in modo da conservare il momento totale prima e dopo lo scattering. Il momento  $\mathbf{q}$  è il momento trasferito e l'intensità dell'interazione repulsiva è rappresentata dalla trasformata di Fourier  $V_c^{TF}(\mathbf{q}) > 0$ .

---

<sup>3</sup>Chi fosse interessato ai dettagli può guardare G. Grossi e G. Pastori "Solid State Physics", second edition, Cap. 7.3.

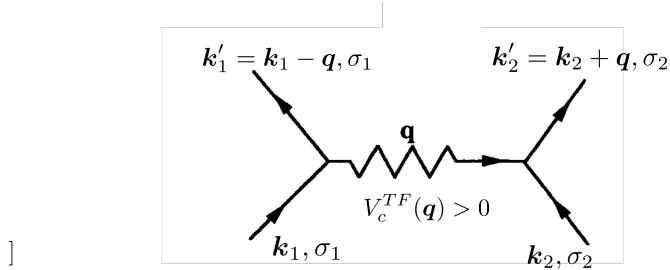


Figura 11.11: Scattering coulombiano repulsivo tra due elettroni con scambio di un momento  $\mathbf{q}$  e intensità del processo data da  $V_c^{TF}(\mathbf{q}) > 0$ .

### 11.4.2 Interazione attrattiva tra elettroni

Uno dei fenomeni che stanno alla base della comprensione della supercondutività è l’interazione tra gli elettroni e gli ioni del reticolo cristallino in oscillazione attorno alle loro posizioni di equilibrio. L’importanza dell’interazione con il reticolo fu proposta da Fröhlich già nel 1950, prendendo spunto dall’**effetto isotopico**. Si osservò infatti che la temperatura critica variava in funzione della massa isotopica degli ioni del reticolo mostrando un andamento inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa  $M$  dell’isotopo<sup>4</sup>

$$T_c \propto \frac{1}{M^{1/2}}$$

come mostrato in Figura 11.12.

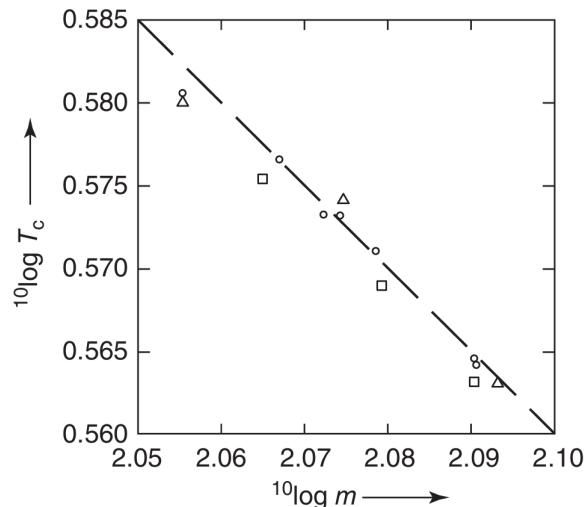


Figura 11.12: Misure dell’effetto isotopico. Sulle ascisse c’è la massa atomica dell’isotopo, sulle ordinate, la temperatura critica (entrambi in scala logaritmica).

Questo fenomeno fa intuire il ruolo cruciale del reticolo e quindi dell’interazione *elettrone-fonone*, per l’instaurarsi della supercondutività. Vi ricordo che i fononi descrivono la quantizzazione dei modi di vibrazione degli ioni del reticolo, modi che sono modellizzati da una

<sup>4</sup>Vi ricordo che certi elementi possono presentarsi sotto forma di diversi isotopi che si differenziano dall’elemento base per avere un numero diverso di neutroni e quindi una diversa massa.

collezione di oscillatori armonici con frequenza  $\omega(\mathbf{q})$  dipendente dalla massa atomica  $M$  come  $\omega(\mathbf{q}) \propto 1/\sqrt{M}$ . L'importante risultato a cui giunse Fröhlich fu che l'accoppiamento degli elettroni con gli ioni (fononi) del reticolo, crea una interazione indiretta tra due elettroni che può essere **attrattiva**.

In maniera qualitativa il processo è a doppio step<sup>5</sup> nel senso che inizialmente c'è l'interazione di un elettrone che si muove nel cristallo con il reticolo (fonone), tale interazione crea una distorsione del reticolo per cui gli ioni a carica positiva si avvicinano all'elettrone viaggiante. Questo determina in quella zona un accumulo di carica complessivamente positiva che segue l'elettrone, il secondo step riguarda un altro elettrone che passa in quella zona e ne viene attratto essendo una zona globalmente a carica positiva. Ciò significa complessivamente che i due elettroni subiscono, a causa del reticolo, **un'interazione attrattiva**. Inoltre, essendo la risposta del reticolo molto più lenta della velocità dell'elettrone, l'attrazione tra i due elettroni avverrà anche su distanze lunghe, dell'ordine di 1000 Ångström. Vi ricordo che l'interazione coulombiana tra i due elettroni è completamente schermata già a distanze dell'ordine di pochi Ångström, per cui diventa dominante la parte attrattiva.

Più quantitativamente, questo processo è descritto come uno scattering tra un elettrone e un fonone: un elettrone, con momento  $\mathbf{k}_1$  e spin  $\sigma_1$ , fa scattering con il reticolo ed emette un fonone di momento  $\mathbf{q}$ ; l'elettrone viene così diffuso in un altro stato con momento  $\mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}$ , dettato dalla conservazione dei momenti. Questa parte di processo, che è al primo ordine nell'interazione elettrone-fonone, rappresenta il primo step ed è mostrata in Figura 11.13.

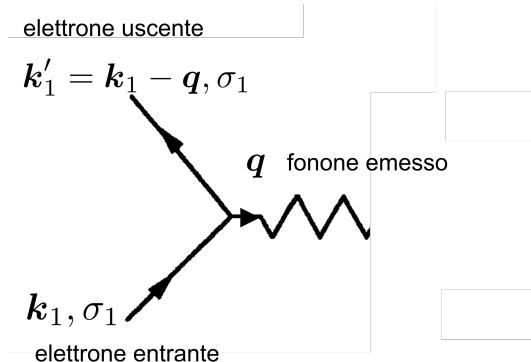


Figura 11.13: Tipico processo di interazione elettrone-fonone.  $\mathbf{q}$  è il momento del fonone emesso nell'interazione con il reticolo. Ci può essere anche il processo inverso in cui il fonone viene assorbito.

Ora però, il fonone emesso può essere assorbito da un altro elettrone di impulso iniziale  $\mathbf{k}_2$  e spin  $\sigma_2$ , che quindi cambierà il suo momento in  $\mathbf{k}_2 \rightarrow \mathbf{k}'_2 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}$ . Quindi unendo i due processi, come mostrato in Figura 11.14, si crea complessivamente un'interazione tra i due elettroni mediata da un fonone. Si tratta di un processo al secondo ordine nell'interazione elettrone-fonone.

Va ricordato che oltre a questo tipo di interazione, mediata dal fonone, ci sarà sempre l'interazione coulombiana repulsiva presente tra i due elettroni e già descritta.

<sup>5</sup>cioè è al secondo ordine nello sviluppo dell'interazione elettrone-fonone

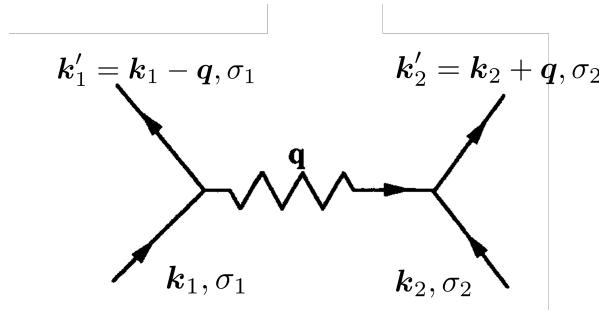


Figura 11.14: Tipico processo, al secondo ordine nell’interazione elettrone-fonone, che origina l’interazione indotta tra 2 elettroni. Il momento del fonone  $\mathbf{q}$  è scambiato tra i due elettroni.

Il punto chiave però è che, anche tenendo conto dell’interazione coulombiana schermata, è possibile dimostrare che esiste un’interazione **netta attrattiva** tra gli elettroni indotta dai fononi<sup>6</sup>.

Va detto che tale interazione globale attrattiva esiste **solo** quando i 4 momenti, entranti  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$  e uscenti,  $\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2$ , dei due elettroni si trovano in una corona sferica, attorno all’energia di Fermi, di larghezza  $2\hbar\omega_D$ , con  $\omega_D$  la frequenza di Debye dei fononi (che vi ricordo ha valori tipici  $\hbar\omega_D \approx 10 - 100$  meV). Se gli elettroni si trovano prima e dopo lo scattering nella zona disegnata in blu della Figura 11.15, cioè con energie  $\varepsilon(\mathbf{k}_i)$  comprese tra  $E_F - \hbar\omega_D < \varepsilon(\mathbf{k}_i) < E_F + \hbar\omega_D$ , hanno un’interazione attrattiva.

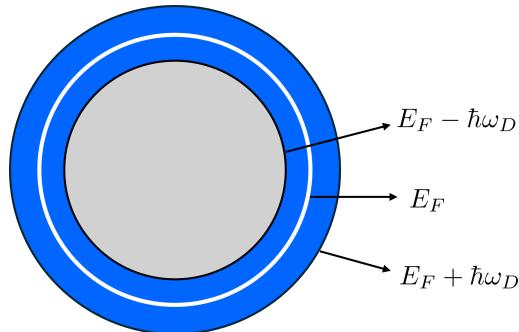


Figura 11.15: Zona blu nello spazio dei momenti attorno all’energia di Fermi  $E_F$  (cerchio bianco in Figura) in cui l’interazione complessiva tra gli elettroni è **attrattiva**. La dimensione della corona sferica blu è  $2\hbar\omega_D$  con  $\omega_D$  la frequenza di Debye dei fononi.

Preso atto di questo importante risultato, Bardeen, Cooper e Schrieffer, scelsero un potenziale efficace di interazione semplificato (comprendente accoppiamento coulombiano e fononico), e cioè costante e presente solo nella corona sferica dove è di tipo attrattivo:

$$V(\mathbf{q}) = \begin{cases} -V_0 & \text{se } |\varepsilon(\mathbf{k}_i) - E_F| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad \text{con } \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_2 \quad \text{e } \mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2 \quad (11.4.1)$$

dove  $V_0 > 0$ ,  $\omega_D$  è la frequenza di Debye,  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$  i momenti entranti dei due elettroni e  $\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2$ ,

<sup>6</sup>Noi non dimostreremo questo risultato, chi fosse interessato al conto esplicito può guardare G. Grossi e G. Pastori "Solid State Physics", second edition, Cap. 18 Appendice A.

quelli uscenti. Vi ricordo che  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$  rappresenta l'energia dell'elettrone nella banda di conduzione in assenza di interazioni.

Ora che abbiamo introdotto la presenza di un'interazione attrattiva, il primo passo sarà quello di verificare se tale attrazione comporti la presenza di stati legati, ovvero, la formazione di coppie di elettroni legate.

### 11.4.3 Modello di Cooper per una coppia di elettroni

Un passo significativo nella comprensione degli effetti dell’interazione attrattiva tra gli elettroni fu fatto da Cooper che propose nel 1956 un modello semplificato, che però chiarì come tale interazione, per debole che fosse, creava sempre una coppia di elettroni legati, rendendo quindi instabile il mare di Fermi. Per questo lo illustro nel dettaglio.

Il modello di Cooper è il seguente. Poniamoci a **temperatura nulla**, e consideriamo l’usuale stato fondamentale di un gas di elettroni non interagenti, che occupano tutti gli stati dentro la sfera di Fermi, cioè con momenti  $|\mathbf{k}| < k_F$ , con  $k_F = (2mE_F)^{1/2}/\hbar$  il momento di Fermi. Aggiungiamo ora due ulteriori elettroni fuori dalla sfera di Fermi che interagiscono tra loro con un’interazione efficace **attrattiva** descritta da un potenziale efficace  $V_{eff}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  con  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ , le posizioni dei due elettroni. Questi due elettroni risentono della presenza del mare di Fermi **solo attraverso** il principio di esclusione di Pauli. Cioè non possono mai occupare stati con  $|\mathbf{k}| < k_F$ <sup>7</sup>, ma non interagiscono in altro modo con gli elettroni dentro la sfera di Fermi.

Lo scopo del conto che segue è quello di dimostrare che, grazie all’interazione attrattiva i due elettroni stanno in uno stato legato per cui la loro energia totale minima  $E_{min}$ , invece di essere  $2E_F$ , come sarebbe in assenza di interazioni, risulta inferiore:  $E_{min} < 2E_F$ .

Vediamo ora di dimostrare quanto appena detto. Scriviamo l’equazione di Schroedinger per i due elettroni:

$$\left[ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V_{eff}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \psi_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_{tot} \psi_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (11.4.2)$$

Siccome il potenziale di interazione dipende solo dalla coordinata relativa dei due elettroni è utile passare alle coordinate del centro di massa e a quelle relative. Abbiamo:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, & \mathbf{R} &= \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \\ \mathbf{p} &= \frac{\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2}{2}, & \mathbf{r} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (11.4.3)$$

Con queste variabili l’equazione di Schroedinger diventa:

$$\left[ \frac{\mathbf{P}^2}{4m} + \frac{\mathbf{p}^2}{m} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot} \psi_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{R}, \mathbf{r}).$$

Si vede subito che il centro di massa non vede l’interazione ed è quindi libero. La soluzione è perciò separabile:

$$\psi_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{KR}} \phi(\mathbf{r}) \chi_{\sigma_1, \sigma_2}, \quad \text{con} \quad E_{tot} = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{4m} + E$$

e  $\phi(\mathbf{r})$  che risolve:

---

<sup>7</sup>A  $T = 0K$ , tutti gli elettroni del mare di Fermi non sono eccitati e quindi non si hanno stati vuoti nella sfera di Fermi.

$$\left[ \frac{\mathbf{p}^2}{m} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}). \quad (11.4.4)$$

Il momento  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$  è quello del centro di massa, l'energia totale è data da quella cinetica del centro di massa più quella ( $E$ ) della coordinata relativa. L'autofunzione  $\chi_{\sigma_1, \sigma_2}$  rappresenta la parte di spin, che nel caso di 2 elettroni è il singoletto o il tripletto:

$$\begin{aligned} \chi_{S=0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)], \quad S_{tot} = 0 \\ \chi_{S=1} &= \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad S_{tot} = 1 \end{aligned} \quad (11.4.5)$$

Essendo interessati a trovare un possibile stato legato, ci mettiamo nella configurazione di energia minima, ponendo fermo il centro di massa  $\mathbf{K} = 0$  con rispettiva energia cinetica nulla. Questo implica che i 2 elettroni abbiano momenti opposti:

$$\mathbf{K} = 0 \implies \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2,$$

indichiamo quindi con  $\mathbf{k}$  il momento di uno dei due elettroni della coppia (l'altro avrà  $-\mathbf{k}$ ). A questo punto si tratta di risolvere l'equazione di Schroedinger (11.4.4) associata alla coordinata relativa  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  in presenza di un potenziale di interazione attrattivo. Avendo momenti opposti il tipico scattering tra i due elettroni varierà il momento relativo della coppia:  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ , come mostrato nel pannello di destra della Figura 11.16. Tenendo

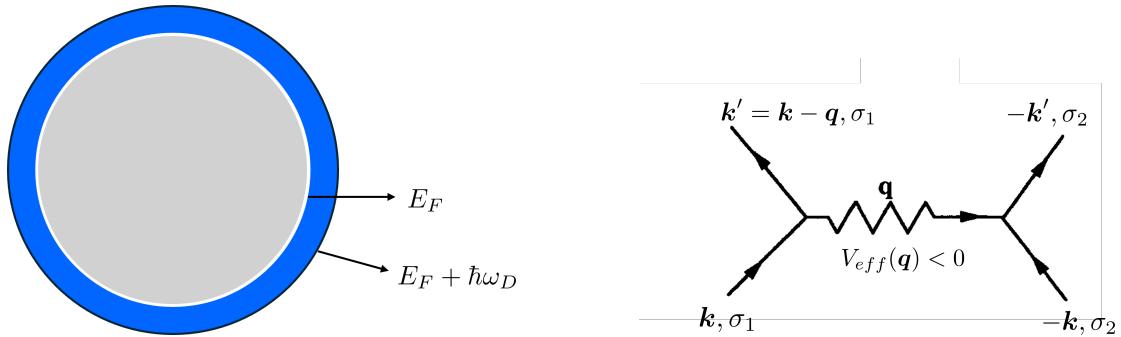


Figura 11.16: Sinistra: potenziale  $V_{eff}(\mathbf{q})$  di interazione tra i due elettroni. Solo nella zona blu nello spazio dei momenti, che si trova ad energie maggiori di  $E_F$ , l'interazione è diversa da zero e **attrattiva**. La dimensione della corona sferica blu è  $\hbar\omega_D$  con  $\omega_D$  la frequenza di Debye dei fononi. Destra: scattering tra i due elettroni con momenti opposti e intensità del processo data dall'interazione attrattiva  $V_{eff}(\mathbf{q}) < 0$ .

conto di quanto dimostrato in precedenza, l'interazione tra i due elettroni è attrattiva e diversa da zero **solo** nella corona sferica disegnata nel pannello di sinistra della Figura. Notate che, siccome i due elettroni non possono entrare dentro la sfera, in questo modello l'interazione è presente solo nella corona di larghezza  $\hbar\omega_D$  fuori da  $E_F$ .

La scelta fatta per la trasformata di Fourier  $V_{eff}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V_{eff}(\mathbf{r})$  del potenziale è quella di un potenziale attrattivo costante se i momenti iniziali e finali  $(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  della coppia stanno dentro la corona blu e nullo altrove:

$$V_{eff}(\mathbf{q}) = \begin{cases} -V_0 & \text{se } k_F < |\mathbf{k}|, |\mathbf{k}'| = |\mathbf{k} - \mathbf{q}| < \frac{\sqrt{2m(E_F + \hbar\omega_D)}}{\hbar} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (11.4.6)$$

con  $V_0 > 0$ . Per determinare la funzione d'onda  $\phi(\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ , vi ricordo che la funzione d'onda complessiva  $\phi(\mathbf{r})\chi_S$  deve rispettare le proprietà di antisimmetrizzazione per scambio dei due elettroni. Avremo quindi:

$$\phi_{S=0}(\mathbf{r}) = \phi_{S=0}(-\mathbf{r}), \quad \text{per singoletto} \quad \text{e} \quad \phi_{S=1}(\mathbf{r}) = -\phi_{S=1}(-\mathbf{r}) \quad \text{per tripletto}$$

Possiamo quindi rappresentare la funzione d'onda della coppia  $\phi_S(\mathbf{r})$  usando la base completa delle onde piane:

$$\phi_S(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} g_S(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}, \quad (11.4.7)$$

l'antisimmetrizzazione globale è tenuta in conto dalla funzione  $g_S(\mathbf{k}')$  che deve rispettare la proprietà:

$$g_{S=0}(\mathbf{k}') = g_{S=0}(-\mathbf{k}'), \quad g_{S=1}(\mathbf{k}') = -g_{S=1}(-\mathbf{k}')$$

La funzione  $g_S(\mathbf{k}')$  deve tenere anche conto che la coppia non può entrare nel mare di Fermi e quindi:

$$g_S(\mathbf{k}') = 0 \quad \text{se } |\mathbf{k}'| < k_F.$$

Inseriamo ora la funzione d'onda  $\phi_S(\mathbf{r})$ , espansa in onde piane, nell'equazione di Schroedinger (11.4.4) e otteniamo:

$$\sum_{\mathbf{k}'} g_S(\mathbf{k}') \left[ \frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{m} - E + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \cdot e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} = 0.$$

Per avere un'equazione algebrica per l'incognita  $g_S(\mathbf{k})$ , moltiplichiamo per  $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  ed integriamo l'equazione rispetto ad  $\mathbf{r}$ , ricordando che  $\int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = V\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ .

Otteniamo così l'equazione:

$$g_S(\mathbf{k}) \left[ 2\varepsilon(\mathbf{k}) - E \right] V + \sum_{\mathbf{k}'} g_S(\mathbf{k}') \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} V_{eff}(\mathbf{r}) = 0,$$

dove vi ricordo che  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$ . L'equazione sopra può essere riscritta introducendo la trasformata di Fourier del potenziale, che vi ricordo abbiamo definito come:  $V_{eff}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} V_{eff}(\mathbf{r}) / V$ . Abbiamo così:

$$g_S(\mathbf{k}) \left[ 2\varepsilon(\mathbf{k}) - E \right] + \sum_{\mathbf{k}'} V_{eff}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') g_S(\mathbf{k}') = 0.$$

Ora, sostituendo la forma scelta per il potenziale efficace attrattivo scritta in Eq. (11.4.6), e ricordando che, sia  $\mathbf{k}$  che  $\mathbf{k}'$ , devono stare nella corona sferica, si ottiene:

$$[2\varepsilon(\mathbf{k}) - E]g_S(\mathbf{k}) - V_0 \sum_{\mathbf{k}'} g_S(\mathbf{k}') = 0, \quad \text{con } (\mathbf{k}, \mathbf{k}') \text{ nella corona sferica.}$$

Notiamo che, nel caso del tripletto si ha  $\sum_{\mathbf{k}} g_{S=1}(\mathbf{k}) = 0$ , a causa della condizione di antisimmetrizzazione. Non si possono perciò formare stati legati di tripletto perché si otterrebbe un'energia  $E = 2\varepsilon(\mathbf{k})$ , quindi un'energia minima  $E_{min} = 2E_F$  non inferiore al caso libero. Per il singoletto, invece, la sommatoria non si annulla e l'equazione precedente può essere riscritta come una equazione auto consistente per  $g_{S=0}(\mathbf{k})$ :

$$g_{S=0}(\mathbf{k}) = \frac{V_0}{2\varepsilon(\mathbf{k}) - E} \sum_{\mathbf{k}'} g_{S=0}(\mathbf{k}'), \quad \text{con } E_F < \varepsilon(\mathbf{k}) < E_F + \hbar\omega_D. \quad (11.4.8)$$

Sommando poi ambo i membri su  $\mathbf{k}$  si ottiene:

$$1 = V_0 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\varepsilon(\mathbf{k}) - E}. \quad (11.4.9)$$

Questa è una equazione implicita per l'autovalore  $E$ . La somma che compare, non è complicata da calcolare visto che contiene solo le energie libere  $\varepsilon(\mathbf{k})$ . Per chi fosse interessato scrivo i passaggi in fondo a questa parte, noi guardiamo solo il risultato finale: il valore di  $E$  che risolve la (11.4.9) è dato da:

$$E = 2E_F - \Delta, \quad \text{dove } \Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh \left[ \frac{1}{V_0 \mathcal{D}_0(E_F)} \right]} e^{-1/[V_0 \mathcal{D}_0(E_F)]} > 0. \quad (11.4.10)$$

Questa relazione **vale per ogni valore di  $V_0 > 0$** . La quantità  $\mathcal{D}_0(E_F)$  è la densità degli stati di particella libera per direzione di spin calcolata al livello di Fermi. Per accoppiamenti realistici che sono deboli,  $V_0 \mathcal{D}_0(E_F) \ll 1$ , l'energia di legame  $\Delta$  diventa:

$$\Delta = 2\hbar\omega_D e^{-2/[V_0 \mathcal{D}_0(E_F)]}. \quad (11.4.11)$$

Come possiamo vedere l'energia  $E$  della coppia di elettroni, chiamata *coppia di Cooper*, è **inferiore** a  $2E_F$  e si trova quindi in uno stato **legato con energia di legame pari a  $\Delta$** . In aggiunta abbiamo dimostrato che la coppia si trova in **singoletto** di spin, quindi i due elettroni, oltre ad avere momenti opposti hanno anche spin opposti (vedere Figura 11.17).

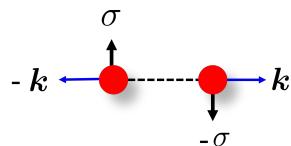


Figura 11.17: Schema della coppia di Cooper: gli elettroni hanno momenti e spin opposti.

Questo stato è possibile solo in presenza di un'interazione attrattiva. Per darvi un'idea dei parametri facciamo un esempio con dei tipici valori realistici:

$$\hbar\omega_D = 32 \text{ meV}, (T_D = 400) \text{ K}, \quad E_F = 1 \text{ eV}, \quad V_0 \mathcal{D}_0(E_F) = 0.5 \implies \Delta \approx 1 \text{ meV}.$$

Perciò, la tipica scala in energia è la seguente:

$$\Delta \ll \hbar\omega_D \ll E_F$$

Il modello descritto è molto semplificato, ma è comunque illuminante sotto diversi aspetti:

- lo stato legato è energeticamente conveniente per qualsiasi valore dell'intensità  $V_0$  dell'interazione attrattiva, indipendentemente da quanto debole possa essere. Questo significa che anche una debolissima interazione attrattiva **rende instabile** il mare di Fermi e porta alla formazione di coppie.

Quello che dimostrerà la teoria BCS, prendendo spunto da questo modello, è che gli elettroni nella fase superconduttriva **tenderanno a formare un'alta densità di coppie** in modo da abbassare l'energia dello stato fondamentale ancora di più rispetto al caso di una singola coppia. Tali coppie avranno gli elettroni sempre in stati del tipo  $(\mathbf{k}_1 \uparrow, -\mathbf{k}_1 \downarrow), (\mathbf{k}_2 \uparrow, -\mathbf{k}_2 \downarrow), (\mathbf{k}_3 \uparrow, -\mathbf{k}_3 \downarrow)$  e così via. Il punto cruciale, dimostrato in BCS, sarà che queste coppie formano uno stato **collettivo e coerente** del tutto diverso da una collezione indipendente di coppie. Commenterò alla fine di questa sezione su questo aspetto.

- guardando la forma dell'energia di legame  $\Delta$  in Eq. (11.4.10) si vede che non è una funzione analitica di  $V_0$  e quindi **non è possibile procedere con approcci perturbativi in  $V_0$** . Ecco perché è stato così difficile formulare la teoria BCS.
- la fase superconduttriva si instaura tanto più facilmente quanto più alto è il valore di  $\Delta$ , e quindi di  $V_0$ . Ovvero, in materiali in cui l'accoppiamento elettrone-fonone è intenso, e quindi in materiali che non sono eccellenti conduttori nella fase metallica normale. A riprova di ciò, non è ancora stata osservata la supercondutività in materiali come  $Cu, Ag, Au, Na, K$ .
- L'energia di legame  $\Delta$  è un nuovo parametro e vedremo, che nella teorie più raffinate giocherà il ruolo di parametro d'ordine della transizione di fase.

### Dimensione spaziale della coppia di Cooper

Chiudo questa parte commentando sulla dimensione della coppia di Cooper. Questa si ottiene considerando il tipico range spaziale della funzione d'onda (11.4.7), che identifica la coppia, e che vi riporto per chiarezza qui sotto:

$$\phi_{S=0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} g_{S=0}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (11.4.12)$$

Questa somma si può calcolare tenendo conto del risultato (11.4.8) per la funzione  $g_{S=0}(\mathbf{k})$ :

$$g_{S=0}(\mathbf{k}) = \mathcal{N} \frac{V_0}{2\varepsilon(\mathbf{k}) - E},$$

con  $\mathcal{N}$  fattore da ottenere con la normalizzazione. Non entrerò in questo dettaglio, ma è importante darvi il risultato. La dimensione della coppia, è data dal raggio tipico,  $\xi_0$ , definito in modo che, per distanze  $r \gg \xi_0$ , la probabilità ( $|\phi_{S=0}(\mathbf{r})|^2$ ) di trovare le due particelle tende a zero. Quello che si trova è il seguente risultato:

$$\xi_0 \approx \frac{E_F}{k_F \Delta},$$

che per tipici valori  $E_F = 1\text{eV}$ ,  $k_F = 10^{10} \text{m}^{-1}$ ,  $\Delta = 1\text{meV}$  vale:  $\xi_0 \simeq 10^3 \text{\AA}$ .

Notate che  $\xi_0$  è molto più grande della tipica distanza media  $r_s$  tra due elettroni nel metallo. Quest'ultima è stimata facilmente considerando lo spazio medio sferico occupato da un singolo elettrone nel volume totale  $V$  occupato da  $N_e$  elettroni:

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{V}{N_e}.$$

Considerando le tipiche densità dei metalli  $n_e = N_e/V \approx 10^{28} \text{m}^{-3}$  si ottiene  $r_s \approx 1\text{\AA}$ ! Quindi abbiamo che  $\xi_0 \gg r_s$ .

Questo risultato comporta che le coppie di Cooper si estendono su dimensioni **molto più ampie della distanza tra gli elettroni**, e quindi nella regione occupata da una coppia ce ne possono essere molte altre! La raffigurazione di ciò è rappresentata in Figura 11.18.

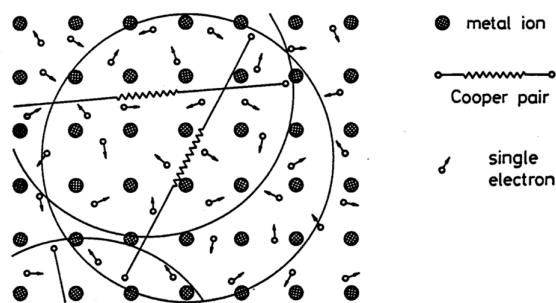


Figura 11.18: Dimensione tipica delle coppie di Cooper rispetto alla distanza media tra singoli elettroni nel solido.

Questo fatto elimina completamente la speranza di trattare la supercondutività come un insieme indipendente di coppie, occorrerà invece creare **uno stato collettivo in cui partecipano in modo coerente tutte le coppie**. Questo fu il punto di partenza della teoria BCS.

### Dettagli per il calcolo della somma in Eq.(11.4.9)

Trasformiamo la somma su  $\mathbf{k}$  in integrale sulle energie introducendo la densità degli stati di particella libera  $\mathcal{D}_0(E)$  per direzione di spin. Vi ricordo il vincolo sui  $\mathbf{k}$  che devono stare solo nella shell di energie tra  $E_F$  e  $E_F + \hbar\omega_D$ :

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\varepsilon(\mathbf{k}) - E} = \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{\mathcal{D}_0(E')}{2E' - E} dE',$$

dove ho introdotto . Essendo l'intervallo di integrazione molto limitato (l'energia di Debye è molto piccola rispetto a quella di Fermi), possiamo assumere la densità di stati costante e calcolarla al livello di Fermi:

$$\int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{\mathcal{D}_0(E')}{2E' - E} dE' = \mathcal{D}_0(E_F) \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{1}{2E' - E} dE' = \frac{\mathcal{D}_0(E_F)}{2} \ln \frac{2E_F + 2\hbar\omega_D - E}{2E_F - E}$$

da cui, sostituendo nell'equazione iniziale (11.4.9), si ottiene:

$$1 = \frac{V_0}{2} \mathcal{D}_0(E_F) \ln \frac{2E_F + 2\hbar\omega_D - E}{2E_F - E}$$

Da qui si vede che è possibile una soluzione per  $E$  solo se  $V_0 > 0$ , che per noi significa interazione attrattiva tra gli elettroni. Risolvendo ora quest'equazione per  $E$  si ottiene il risultato

$$E = 2E_F - \Delta, \quad (11.4.13)$$

commentato nella parte principale del testo in Eq.(11.4.10).

## 11.5 Modello fenomenologico dei fratelli London

La teoria semiclassica del trasporto di stati di singola particella non è in grado di spiegare la scoperta di Onnes. Come visto infatti un metallo nello stato normale presenta sempre una resistività finita dovuta allo scattering con le impurezze e non nulla come nel superconduttore. Si potrebbe quindi supporre che per il superconduttore, sotto la temperatura critica, avvenga un fenomeno tipo "condensazione" per cui gli elettroni iniziano a condensare in uno stato (che poi si capì era quello delle coppie di Cooper), insensibili alle impurezze.

Questa fu la strategia dei fratelli London, i quali, nel 1935 proposero un modello di fluido di elettroni nello stato superconduttivo, con densità  $n_s$ , **omogenea e stazionaria**.

Vi ricordo che nel caso di elettroni nello stato normale il contributo alla densità di corrente  $\mathbf{J}_n$ , in presenza di un campo elettrico  $\mathbf{E}$ , segue il modello standard di Drude  $\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathbf{E}$ , con  $\sigma_n = n_n e^2 \tau / m$  la conducibilità elettrica.

Se invece consideriamo il regime superconduttivo con un fluido insensibile alle impurezze, non avremo più un andamento alla Drude, e la velocità  $\mathbf{v}_s$  del singolo portatore soddisferà all'equazione del moto di Newton

$$m \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = -e \mathbf{E}.$$

Questo crea quindi una densità complessiva di corrente superconduttriva data da:

$$\mathbf{J}_s = -e n_s \mathbf{v}_s. \quad (11.5.1)$$

Derivando quest'equazione e usando l'equazione sopra si ottiene:

$$\frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}. \quad (11.5.2)$$

Questa è chiamata la **prima equazione di London** che descrive il comportamento di un fluido senza collisioni ( $\rho = 0$ ), cioè un conduttore perfetto. Applichiamo ora il rotore a entrambi i membri della (11.5.2)

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{J}_s = \frac{n_s e^2}{m} \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{n_s e^2}{m} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

dove nell'ultima uguaglianza ho usato la seconda legge di Maxwell  $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$ .

Riscriviamo l'equazione in modo compatto:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \nabla \times \mathbf{J}_s + \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B} \right].$$

La soluzione più generale di questa equazione è la seguente:

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{e^2 n_s}{m} \mathbf{B} + \mathbf{C}. \quad (11.5.3)$$

dove  $\mathbf{C}$  è un campo vettoriale indipendente dal tempo. Tuttavia questa soluzione non giustifica l'effetto Meissner, ammette infatti la possibilità di avere dei campi magnetici  $\mathbf{B} \neq 0$

nel campione. Per questo i fratelli London **postularono** che  $\mathbf{C}$  fosse identicamente nullo nella fase superconduttriva, da cui:

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{e^2 n_s}{m} \mathbf{B}. \quad (11.5.4)$$

Questa è chiamata la **seconda equazione di London**.

Vediamo ora che questa equazione porta effettivamente all'effetto Meissner, cioè a un diamagnete perfetto, con  $\mathbf{B} = 0$  all'interno del superconduttore. Consideriamo il caso stazionario, che è quello che ci interessa, con campi e correnti indipendenti dal tempo e usiamo la quarta equazione di Maxwell stazionaria:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_s. \quad (11.5.5)$$

Ora applichiamo il rotore a entrambi i membri:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}_s,$$

ricordando la relazione vettoriale:  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B}$ ,

possiamo riscrivere l'equazione sopra come:

$$-\nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{e^2 n_s \mu_0}{m} \mathbf{B}.$$

In quest'ultima uguaglianza ho sostituito la seconda equazione di London scritta in Eq.(11.5.4). Giungiamo così all'equazione stazionaria per il campo magnetico:

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{n e^2 \mu_0}{m} \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}, \quad (11.5.6)$$

dove ho definito:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{n_s e^2 \mu_0}}, \quad (11.5.7)$$

chiamata **lunghezza di penetrazione di London**, vedremo tra poco perché. Notate che potevamo fare un analogo discorso per la densità di corrente. Se infatti applichiamo il rotore alla seconda equazione di London (11.5.4) otteniamo:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \nabla \times \mathbf{B} = -\frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \mathbf{J}_s.$$

Tenendo conto che siamo in condizioni stazionarie, per cui dall'equazione di continuità vale  $\nabla \mathbf{J}_s = 0$ , e quindi  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{J}_s = -\nabla^2 \mathbf{J}_s$ , possiamo riscrivere l'equazione sopra come:

$$\nabla^2 \mathbf{J}_s = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{J}_s,$$

analoga a quella trovata per il campo magnetico. Per farvi vedere che, in condizioni stazionarie, il campo  $\mathbf{B}$  dentro il superconduttore è nullo, risolviamo l'equazione (11.5.6) considerando una geometria semplice. Prendiamo un superconduttore semi-infinito presente per  $z > 0$ , mentre per  $z < 0$  c'è lo spazio vuoto e a  $z = 0$  c'è l'interfaccia con il superconduttore (vedere Figura 11.19). Consideriamo un campo magnetico esterno costante lungo la direzione  $\hat{x}$ :  $\mathbf{B} = B_{est}(1, 0, 0)$ .

Cerchiamo ora una soluzione per  $\mathbf{B}$  dentro il superconduttore del tipo  $\mathbf{B} = (B(z), 0, 0)$ <sup>8</sup>. Notate che questa scelta è compatibile con il vincolo  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ . Vediamo come si estende il campo all'interno del superconduttore.

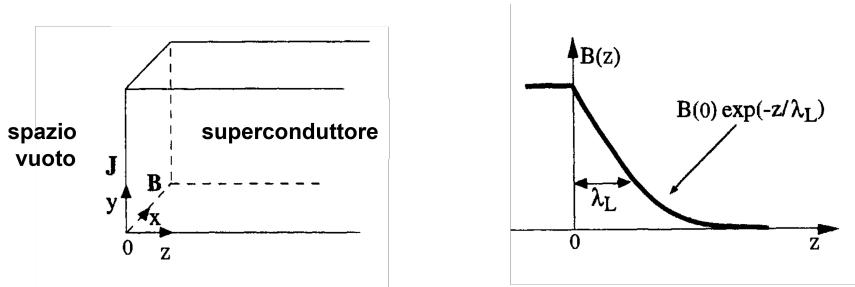


Figura 11.19: Sinistra: geometria con superconduttore in uno spazio semi- infinito con  $z > 0$ . Destra: soluzione per il campo magnetico all'interno del superconduttore al variare della distanza  $z$  dall'interfaccia in  $z = 0$ .

L'equazione (11.5.6) diventa:

$$\frac{\partial^2 B(z)}{\partial z^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} B(z),$$

la cui soluzione, disegnata in Figura 11.19, da un campo magnetico che decresce esponenzialmente all'interno del superconduttore:

$$B(z) = B(0)e^{-z/\lambda_L} = B_{est}e^{-z/\lambda_L}.$$

Questo andamento mostra come il campo magnetico penetri nel superconduttore tipicamente entro la lunghezza di penetrazione  $\lambda_L$ , definita in Eq.(11.5.7). Per avere un suo ordine di grandezza consideriamo  $n_s$  come le tipiche concentrazioni elettroniche  $10^{27} - 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , otteniamo così:  $\lambda_L \simeq 10^2 - 10^3 \text{ \AA}$ .

Riassumendo quanto ottenuto, possiamo dire che: utilizzando la seconda equazione di London (11.5.4), ipotizzata fenomenologicamente, abbiamo ottenuto l'assenza di campo magnetico nel materiale, fornendo una spiegazione fenomenologica dell'effetto Meissner.

Questo semplice modello riesce quindi a giustificare teoricamente il diamagnetismo perfetto, a patto di accettare l'esistenza di un fluido di elettroni superconduttivo. Questo fu il punto di partenza per formulare una teoria più completa macroscopica della transizione di fase superconduttività: la teoria di Ginzburg-Landau, che affronteremo nel prossimo Capitolo.

<sup>8</sup>data la geometria considerata, isotropa nel piano  $(x, y)$  non ci aspettiamo una dipendenza di  $\mathbf{B}$  da  $x$  e  $y$ , ma solo da  $z$ .

Chiudo osservando che insieme alla presenza del campo magnetico presente solo vicino all'interfaccia del superconduttore, ci sarà anche una densità di corrente superconduttriva  $\mathbf{J}_s$ , anch'essa presente solo in prossimità dell'interfaccia. Usando infatti la quarta equazione di Maxwell  $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_s$ , e la forma appena ottenuta del campo  $\mathbf{B}$  si ha che:

$$\mathbf{J}_s = (0, J_s(z), 0), \quad \text{con } J_s(z) = -\frac{B(0)}{\mu_0 \lambda_L} e^{-z/\lambda_L}.$$



# Capitolo 12

## Superconduttività: seconda parte

### 12.1 Introduzione

In questo Capitolo, che è il secondo dedicato alla superconduttività, illustreremo i punti salienti di due importantissime teorie, tra loro complementari, che spiegarono il fenomeno della superconduttività: la teoria più fenomenologica di Ginzburg e Landau (G-L) del 1950 e la teoria microscopica di Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) del 1957.

Per chi fosse interessato, al di fuori del nostro programma, ad approfondire questa parte teorica può consultare diversi libri molto noti. Ve ne cito alcuni:

- G. Grossi e G. Pastori "Solid State Physics", Elsevier Second Edition Cap. 18 (2014).
- J. Annett "Superconductivity, Superfluids and Condensates", Oxford Univ. Press (2003).
- C. Timm "Theory of superconductivity" (2020). Potete trovarlo free su internet.
- M. Tinkham, "Introduction to superconductivity" Dover Publication (1996).

### 12.2 Teoria di Ginzburg Landau per la transizione di fase superconduttriva

La teoria di Ginzburg e Landau (G-L), è stata uno degli approcci più fertili per la descrizione della superconduttività vicino alla temperatura di transizione. Come vedremo, non solo fornisce una descrizione chiara delle proprietà termodinamiche e magnetiche di un superconduttore, generalizzando l'approccio dei fratelli London, ma può essere applicata anche a superconduttori non omogenei (non trattati dalla teoria standard BCS), fornendo importanti risultati per spiegare sistemi a giunzione come ad esempio, due superconduttori connessi da un isolante che esibiscono l'effetto Josephson e l'importante fenomeno della quantizzazione del flusso magnetico.

La descrizione di G-L della fase superconduttriva, si basa sull'approccio generale alle transizioni di fase del secondo ordine, introdotto da Landau nel 1940 ed è valida per temperature vicine a quella di transizione. Abbiamo già descritto questa teoria applicandola al ferromagnetismo. Vi ricordo che i punti chiave erano quelli di identificare un parametro d'ordine che caratterizzasse la fase ordinata per  $T < T_c$  e di scrivere una forma generale per l'energia

libera efficace compatibile con le simmetrie della fase "normale", meno ordinata presente a  $T \geq T_c$ .

Nella loro derivazione macroscopica della fase superconduttriva, G-L introdussero come parametro d'ordine una **funzione scalare e complessa**,  $\psi(\mathbf{r})$ , che descrivesse gli elettroni nello stato condensato superconduttivo. Essendo la funzione  $\psi(\mathbf{r})$  il parametro d'ordine deve essere diversa da zero solo nella fase superconduttriva cioè:

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & T \geq T_c \\ \neq 0 & T < T_c \end{cases} \quad (12.2.1)$$

Ai tempi del loro lavoro originale, nel 1950, non era chiaro il significato fisico microscopico di questa funzione complessa. Come però vedremo è sufficiente assumere la sua esistenza per ottenere moltissimi risultati sui superconduttori, confermati dalle evidenze sperimentali. Solo più tardi, nel 1959, dopo l'avvento della teoria BCS (1957), Gor'kov dimostrò come la teoria di G-L potesse essere dedotta dalla teoria BCS, estesa anche al caso non omogeneo, per temperature vicino alla transizione. Ritornerò su questo argomento nella prossima Sezione dove tratteremo la teoria BCS. Al momento accettiamo che il parametro d'ordine  $\psi(\mathbf{r})$  sia legato alla densità locale  $n_c(\mathbf{r})$  di coppie di Cooper presenti nel materiale nel seguente modo:

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = n_c(\mathbf{r}), \quad (12.2.2)$$

con  $\psi(\mathbf{r})$  quindi che gioca il ruolo di una sorta di funzione d'onda del condensato di coppie. Come già visto per il ferromagnetismo, definito il parametro d'ordine, occorre scrivere l'energia libera efficace in termini del parametro d'ordine rispettando i vincoli dati dalla simmetria. Dovendo trattare anche casi non omogenei, considereremo la densità di energia libera efficace del superconduttore,  $f_s^{eff}(\mathbf{r})$  da cui poi otterremo l'energia libera efficace complessiva integrando sul volume del campione:

$$F_s^{eff} = \int d\mathbf{r} f_s^{eff}(\mathbf{r}).$$

Nel seguito considereremo, prima superconduttori omogenei, con un parametro d'ordine costante, poi quelli non omogenei.

### 12.2.1 Teoria di G-L per superconduttori omogenei

Questa è la tipica situazione in cui si trattano le proprietà di volume di un superconduttore senza considerare effetti dovuti a disomogeneità o alla presenza dei bordi. Fu peraltro il caso affrontato proprio dalla teoria BCS. Essendo il superconduttore omogeneo, il parametro d'ordine è supposto essere costante:  $\psi(\mathbf{r}) = \psi$ . Scriviamo quindi l'espansione della densità di energia libera efficace  $f_s^{(eff)}$  nello stato superconduttivo, per piccoli  $\psi$ . Come vedremo, la procedura è simile a quanto fatto per il magnetismo. Per scrivere la forma di  $f_s^{(eff)}$  devo farvi prima alcune considerazioni:

-  $\psi$  è una funzione complessa, sempre scrivibile come  $\psi = |\psi|e^{i\theta}$  con  $\theta$  la fase associata. Tuttavia, l'energia libera deve essere reale e indipendente dalla fase  $\theta$  e quindi dovrà dipendere solo da  $|\psi|$ ;

## 12.2. TEORIA DI GINZBURG LANDAU PER LA TRANSIZIONE DI FASE SUPERCONDUTTIVA 19

- siccome  $\psi \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow T_c^-$ , consideriamo l'espansione di Taylor rispetto a  $|\psi|$  tenendo solo i primi ordini.

- l'energia libera deve essere una funzione differenziabile rispetto a  $\psi$  e  $\psi^*$  e quindi avremo solo potenze pari del tipo  $|\psi|^{2n}$ .

La forma possibile di  $f_s^{(eff)}$ , agli ordini più bassi in  $|\psi|^2$ , sarà quindi:

$$f_s^{(eff)}(T, \psi) = f_n(T) + a(T)|\psi|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\psi|^4, \quad (12.2.3)$$

in questa espressione ho volutamente esplicitato la dipendenza dalla temperatura e dal parametro d'ordine. Con  $f_n(T)$  ho indicato la densità di energia libera nello stato normale. Ora la procedura è del tutto analoga a quanto già visto per il caso della magnetizzazione. La ripeto quindi rapidamente.

Le grandezze  $a(T)$  e  $b(T)$  sono due parametri fenomenologici e per questioni di stabilità occorre che  $b(T) > 0$ . Il segno del parametro  $a(T)$  guida la transizione per  $T \approx T_c$ . Per  $a \geq 0$ , il minimo è in  $|\psi|_{min} = 0$ , mentre per  $a < 0$ , emergono minimi con  $|\psi|_{min} \neq 0$ . Mentre per  $b(T)$  è ininfluente la sua dipendenza dalla temperatura per  $T \approx T_c$ . Sceglieremo quindi:

$$\begin{aligned} a(T) &= a_0(T - T_c), \quad \text{con } a_0 > 0, \\ b(T) &= b_0 \quad \quad \quad \quad \quad \text{con } b_0 > 0. \end{aligned} \quad (12.2.4)$$

dove  $a_0$  e  $b_0$  sono due costanti fenomenologiche, positive e dipendenti dal particolare materiale. Con queste scelte il tipico andamento di  $f_s^{(eff)} - f_n$  al variare del parametro d'ordine, scelto per semplicità di rappresentazione reale, è rappresentato in Figura 12.1 (parte sinistra).

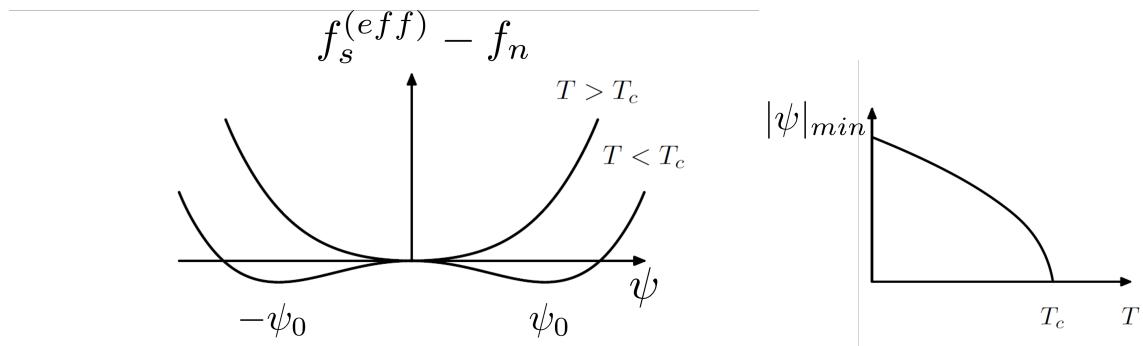


Figura 12.1: Sinistra: andamento di  $f_s^{(eff)} - f_n$  in funzione del parametro d'ordine  $\psi$  (qui preso per semplicità reale) per due diversi valori della temperatura, maggiore e minore di  $T_c$ . Ho indicato con  $\pm\psi_0$  i due punti di minimo per  $T < T_c$ . Destra: Andamento del parametro d'ordine  $|\psi|_{min}$  in funzione della temperatura.

I punti di minimo di  $f_s^{(eff)}(T, \psi)$  hanno ampiezza pari a:

$$|\psi(T)|_{min} = \begin{cases} 0 & T \geq T_c \\ \psi_0 = \sqrt{\frac{a_0}{b_0}}(T_c - T)^{1/2} & T < T_c \end{cases} \quad (12.2.5)$$

L'andamento di  $|\psi(T)|_{min}$ , in funzione della temperatura, è mostrato in Figura 12.1 (parte destra). Come potevamo immaginare, vista la similitudine con la magnetizzazione, il modulo del parametro d'ordine cambia repentinamente alla transizione e mostra il tipico andamento di una transizione di fase del secondo ordine con indice critico uguale a 1/2.

Un punto importante, nel caso superconduttivo, è che abbiamo un parametro d'ordine complesso  $\psi = |\psi|e^{i\theta}$  con  $\theta$  fase reale. Quindi il risultato sopra ci dice che ci sono in effetti un'infinità di minimi corrispondenti a tutti i possibili valori della fase  $\theta$ , come mostrato in Figura 12.2. Notate che il valore di  $\theta$  è arbitrario, visto che l'energia libera non dipende da  $\theta$  ed è quindi invariante per rotazioni della fase.

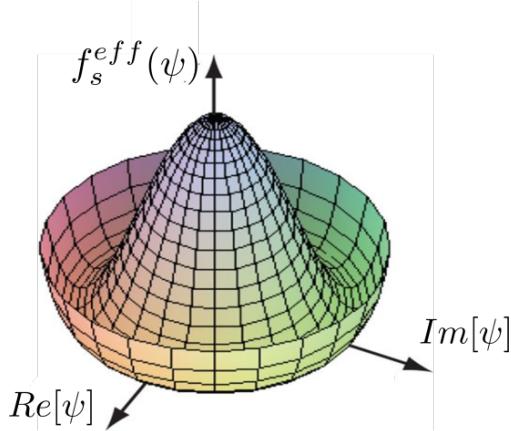


Figura 12.2: Andamento della densità di energia libera  $f_s^{(eff)}(\psi)$  per  $T < T_c$  in funzione della parte Reale e parte Immaginaria del parametro  $\psi$ .

Pur avendo infiniti minimi, lo stato fisico, che si realizza nel superconduttore, avrà **solo un particolare (arbitrario) valore di  $\theta$** , rompendo spontaneamente la simmetria per rotazioni della fase presente **sempre** nell'energia libera efficace  $f_s^{(eff)}$ .

Calcoliamo ora la densità di energia libera di equilibrio. Vi ricordo che la "vera" densità di energia libera di equilibrio è ottenuta valutando quella efficace nei suoi punti di minimo. Quindi nella fase superconduttiva abbiamo:  $f_s(T) = f_s^{(eff)}(T, |\psi|_{min})$  e quindi:

$$f_s(T) = f_s^{(eff)}(T, |\psi|_{min}) \implies f_s(T) = f_n(T) - \frac{a_0^2}{2b_0}(T_c - T)^2. \quad (12.2.6)$$

La differenza  $\Delta f(T) = f_s(T) - f_n(T)$  è chiamata **densità di energia di condensazione** del superconduttore e rappresenta il vantaggio energetico di stare nella fase superconduttiva piuttosto che in quella normale. Nel nostro caso vale:

$$\Delta f(T) = -\frac{a_0^2}{2b_0}(T_c - T)^2. \quad (12.2.7)$$

Da questa espressione possiamo, come primo risultato, ottenere il campo magnetico esterno critico,  $B_c$ , per un superconduttore del primo tipo, in cui possiamo applicare questa descrizione omogenea. Vi ricordo che per campi  $B_{est} > B_c$  non esiste più lo stato superconduttivo.

In presenza di un campo magnetico  $B_{est}$ , il superconduttore per far sì che esso sia espulso deve pagare una densità di energia pari a:

$$u_B = \frac{B_{est}^2}{2\mu_0}.$$

Risulta quindi vantaggioso restare nel regime superconduttivo fino a che tale spesa energetica è minore di quella acquisita dalla energia di condensazione:

$$\frac{B_{est}^2}{2\mu_0} < \frac{a_0^2}{2b_0}(T - T_c)^2$$

Questa espressione ci fornisce direttamente l'andamento del campo esterno critico per  $T$  vicino a  $T_c$ :

$$B_c(T) = \sqrt{\frac{a_0^2 \mu_0}{b_0}} (T_c - T).$$

Un'altra quantità di interesse che possiamo ottenere dalla densità di energia libera di Landau in Eq. (12.2.6) è il calore specifico per unità di volume dato dalla relazione  $C_V = -T \partial^2 f / \partial T^2$ . Svolgendo la derivata otteniamo:

$$\Delta C = C_{Vs} - C_{Vn} = \begin{cases} 0 & T \geq T_c \\ \frac{a_0^2}{b_0} T & T < T_c \end{cases} \quad (12.2.8)$$

Il calore specifico presenta una discontinuità alla transizione data da:  $\Delta C = T_c \frac{a_0^2}{b_0}$ , confermata dagli esperimenti (si veda anche Fig. 12.3).

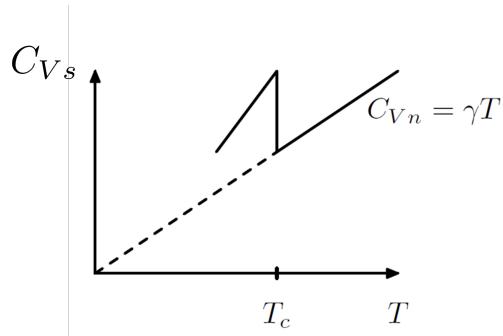


Figura 12.3: Linea dritta: andamento del calore specifico di un superconduttore in funzione della temperatura. Sopra  $T_c$  l'andamento è quello di un metallo normale con il contributo principale dato dagli elettroni di conduzione ( $C_{Vn} = \gamma T$ ), sotto  $T_c$  cambia drasticamente e presenta un salto.

### 12.2.2 Teoria di G-L per superconduttori non-omogenei e in presenza di un campo magnetico

Questa parte, è relativa al caso di un superconduttore non omogeneo e in presenza di un campo magnetico. Questa è la parte più completa dell'approccio di G-L, ma anche la più complicata. Per questo, discuteremo le linee generali e due importanti risultati, senza però entrare nel dettaglio di tutte le dimostrazioni.

La presenza di disomogeneità nel superconduttore è una situazione che può incontrarsi per svariati motivi, tipicamente succede nel caso in cui si considerano effetti di superficie del superconduttore o in presenza di giunzioni tra il superconduttore con altri sistemi. La descrizione di un superconduttore disomogeneo in presenza di un campo magnetico fu per esempio il punto di partenza per spiegare i superconduttori del secondo tipo.

Nel caso di un superconduttore non omogeneo il parametro d'ordine,  $\psi(\mathbf{r})$ , dipenderà dallo spazio. Occorrerà quindi generalizzare la densità di energia libera efficace introdotta in precedenza per il caso omogeneo.

Avere un parametro d'ordine, che varia spazialmente, costa in generale energia. Per descrivere questo costo, G-L introdussero un termine aggiuntivo legato al gradiente del parametro d'ordine. Nell'ipotesi di una variazione spaziale lenta e, compatibilmente con gli altri vincoli di simmetria sull'energia libera, scelsero il termine più semplice proporzionale a:  $|\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 = (\nabla\psi(\mathbf{r}))^* \cdot \nabla\psi(\mathbf{r})$ . La nuova densità di energia libera efficace proposta fu quindi:

$$f_s^{(eff)}[T, \psi(\mathbf{r})] = f_n(T) + a(T)|\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} b(T)|\psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*}|\nabla\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (12.2.9)$$

Notate che il coefficiente di proporzionalità del gradiente, è stato scritto nella forma  $\hbar^2/2m^*$ . Questa scelta è fatta in modo da identificare il termine di gradiente come una energia cinetica con  $m^*$  che ha la dimensione di una massa. In effetti ai tempi di G-L  $m^*$  era un parametro fenomenologico libero, tuttavia se interpretiamo  $\psi(\mathbf{r})$  come la funzione associata alla coppia di Cooper, è naturale fare l'identificazione:  $m^* = 2m$ , cioè 2 volte la massa dell'elettrone. Questa identificazione fu poi confermata definitivamente paragonando i risultati di questa teoria con la teoria BCS.

Per ottenere ora la formula più generale è necessario includere anche la presenza del campo magnetico, visto che stiamo trattando un fluido di particelle cariche. Nel fare ciò, va tenuto in conto che l'energia libera deve essere invariante per trasformazioni di Gauge del potenziale vettore  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ , legato al campo magnetico dalla solita relazione  $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})$ .

Dall'osservazione che il termine di gradiente in (12.2.9) è scrivibile anche come:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*}|\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{2m^*}| -i\hbar\nabla\psi(\mathbf{r})|^2,$$

G-L postularono l'usuale sostituzione di minimal coupling (Gauge invariante):

$$-i\hbar\nabla \rightarrow -i\hbar\nabla - e^* \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

dove  $e^*$  è la carica delle particelle del fluido. Nuovamente per G-L,  $e^*$  era un parametro libero, ma fu fissato, per confronto con BCS<sup>1</sup>, a  $e^* = -2e < 0$ .

Si arriva così alla formulazione completa dell'energia libera efficace proposta da G-L:

$$\begin{aligned} f_s^{(eff)}[T, \psi(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})] &= f_n(T) + a(T)|\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\psi(\mathbf{r})|^4 \\ &+ \frac{1}{2m^*} \left| \left( -i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{\mathbf{B}(\mathbf{r})^2}{2\mu_0}. \end{aligned} \quad (12.2.10)$$

L'ultimo termine rappresenta la densità di energia elettromagnetica associata al campo magnetico  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ . Ora vi ricordo che:

- dalla densità di energia libera efficace risaliamo a quella totale efficace integrando sul volume del superconduttore:

$$F_s^{(eff)}[T; \psi, \mathbf{A}] = \int d\mathbf{r} f_s^{(eff)}[T, \psi(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})] \quad (12.2.11)$$

- La "vera" energia libera totale di equilibrio,  $F_s[T]$ , è ottenuta calcolando l'energia libera efficace totale,  $F_s^{(eff)}[T; \psi, \mathbf{A}]$ , nei suoi minimi.

Fino a questo punto infatti sia  $\psi(\mathbf{r})$  che  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  sono funzioni libere, mentre noi dobbiamo trovare quelle che minimizzano l'energia libera efficace totale  $F_s^{(eff)}[T; \psi, \mathbf{A}]$ . Abbiamo già visto questa procedura nel caso omogeneo, la differenza è che in quel caso  $\psi$  era una variabile, mentre adesso è una funzione della posizione  $\mathbf{r}$ , quindi ora si tratta di **minimi funzionali**. Per trovarli, la derivazione è molto simile a quella che avrete già visto per trovare le equazioni del moto classiche minimizzando l'azione totale  $S$  di un sistema (principio di minima azione). Non entreremo in questo dettaglio tecnico, e vi darò direttamente il risultato. Qui ricordo solo cosa vuole dire fare una derivata funzionale. Prendo come esempio la ricerca del minimo per il campo  $\psi(\mathbf{r})$ .

Si considera una variazione arbitraria  $\delta\psi(\mathbf{r})$  del parametro d'ordine:  $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi(\mathbf{r}) + \delta\psi(\mathbf{r})$  e si calcola la corrispondente variazione dell'energia libera efficace definita come:

$$\delta F_s^{(eff)} = F_s^{(eff)}[T, \psi(\mathbf{r}) + \delta\psi(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})] - F_s^{(eff)}[T, \psi(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})].$$

Il minimo per  $\psi(\mathbf{r})$  si trova imponendo  $\delta F_s^{(eff)} = 0$  al primo ordine nella variazione<sup>2</sup>  $\delta\psi(\mathbf{r})$ .

Procedendo in questo modo, e minimizzando rispetto a  $\psi(\mathbf{r})$  (o  $\psi^*(\mathbf{r})$ ), si ottiene la famosa **equazione di Ginzburg-Landau**:

$$\frac{1}{2m^*} \left[ -i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 \psi(\mathbf{r}) + \left[ a(T) + b(T) |\psi(\mathbf{r})|^2 \right] \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (12.2.12)$$

---

<sup>1</sup>Vi ricordo che usiamo la notazione  $e > 0$  con  $e$  uguale al valore assoluto della carica dell'elettrone.

<sup>2</sup>Chi fosse interessato a vedere tutta la procedura può guardare G. Grossi, G. Pastori, "Solid State Physics", second edition, Cap.18, Sec. 7.

Notate che il primo termine è un tipico termine cinetico con massa  $m^*$ . Risulta un'equazione non semplice da trattare a causa del termine non lineare proporzionale a  $b(T)$ .

Una analoga procedura di minimizzazione deve essere fatta anche rispetto al potenziale vettore. Si considera una variazione arbitraria  $\delta\mathbf{A}(\mathbf{r})$  per il potenziale vettore con  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{A}(\mathbf{r})$  e si calcola la corrispondente variazione dell'energia libera efficace definita come:

$$\delta F_s^{(eff)} = F_s^{(eff)}[T, \psi(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{A}(\mathbf{r})] - \delta F_s^{(eff)}[T, \psi(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})].$$

Imponendo l'annullamento di  $\delta F_s^{(eff)}$  al primo ordine in  $\delta\mathbf{A}(\mathbf{r})$  si ottiene:

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} [\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})] - \frac{(e^*)^2}{m^*} |\psi(\mathbf{r})|^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (12.2.13)$$

Le equazioni (12.2.12) e (12.2.13), vanno calcolate in maniera auto consistente, con condizioni al contorno dettate anche dalla geometria del sistema. Sono molto complicate da studiare. Le loro soluzioni forniscono le funzioni minime per  $\psi$  ed  $\mathbf{A}$  che poi corrispondono ai valori reali del parametro d'ordine e del potenziale vettore del superconduttore. Da questi è quindi possibile calcolare la forma esplicita dell'energia libera di equilibrio nel superconduttore. Almeno in linea di principio il problema è ben definito e risolvibile. Nel seguito discuteremo alcuni casi interessanti.

Ricordando ora, tramite la quarta equazione di Maxwell, che  $\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mathbf{J}_s(\mathbf{r})$  abbiamo, direttamente dalla Eq. (12.2.13), l'espressione della densità di supercorrente  $\mathbf{J}_s(\mathbf{r})$  scritta in termini del parametro d'ordine e del potenziale vettore:

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} [\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})] - \frac{(e^*)^2}{m^*} |\psi(\mathbf{r})|^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (12.2.14)$$

Notate che questo è il modo usuale, in meccanica quantistica, di scrivere il flusso di corrente di una funzione d'onda in presenza anche di un potenziale vettore.

Separando modulo e fase di  $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| e^{i\theta(\mathbf{r})}$  possiamo riscrivere  $\mathbf{J}_s(\mathbf{r})$  come:

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = \frac{e^*}{m^*} |\psi(\mathbf{r})|^2 [\hbar \nabla \theta(\mathbf{r}) - e^* \mathbf{A}(\mathbf{r})]. \quad (12.2.15)$$

Questa è la seconda equazione di Ginzburg-Landau. Vedremo a breve alcune sue applicazioni.

### Caso limite di parametro d'ordine omogeneo e piccoli campi magnetici

Chiudo questa parte generale mostrandovi che, dalle equazioni sopra scritte, si deduce, come caso particolare, la seconda equazione di London, trovata in precedenza in maniera del tutto fenomenologica. Vi riscrivo, per chiarezza, la seconda equazione di London, con cui abbiamo dimostrato l'effetto Meissner:

$$\nabla \times \mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = -\frac{e^2 n_s}{m} \mathbf{B}(\mathbf{r}), \quad \text{con lunghezza di penetrazione} \quad \lambda_L = \sqrt{\frac{m}{n_s e^2 \mu_0}}, \quad (12.2.16)$$

dove  $n_s$  rappresenta la densità omogenea del fluido superconduttivo introdotta dai London. Per ritrovare questa equazione, consideriamo il caso omogeneo  $\psi(\mathbf{r}) = \psi$ , in presenza di deboli campi magnetici. In questo limite la soluzione dominante dell'equazione di G-L (12.2.12), è direttamente quella omogenea:

$$\left[ a(T) + b(T) |\psi|^2 \right] |\psi| = 0, \quad (12.2.17)$$

che abbiamo già studiato in precedenza e che fornisce il valore di minimo chiamato  $|\psi(T)|_{min}$  e scritto in Eq.(12.2.5):  $|\psi(T)|_{min} = \left[ \frac{a_0}{b_0} (T_c - T) \right]^{1/2}$  per  $T < T_c$ . Ora, consideriamo l'equazione della supercorrente (12.2.15) nel caso omogeneo:

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = -\frac{(e^*)^2}{m^*} |\psi(T)|_{min}^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) \implies \nabla \times \mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = -\frac{(e^*)^2}{m^*} |\psi(T)|_{min}^2 \mathbf{B}(\mathbf{r}). \quad (12.2.18)$$

Come possiamo vedere quest'ultima equazione è identica a quella di London (12.2.16) ugualando i parametri:

$$\frac{e^2 n_s}{m} = \frac{(e^*)^2}{m^*} |\psi(T)|_{min}^2.$$

Questa identificazione ci fornisce l'importante risultato della dipendenza dalla temperatura della lunghezza di penetrazione (12.2.16):

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 (e^*)^2 |\psi(T)|_{min}^2}} = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 (e^*)^2} \frac{b_0}{a_0} \frac{1}{(T_c - T)}}.$$

Come potete vedere, avvicinandosi alla transizione  $T \rightarrow T_c^-$ , la lunghezza di penetrazione diverge e così il campo magnetico entra in tutto il campione.

### 12.2.3 Quantizzazione del flusso magnetico

Vediamo ora un altro importante risultato derivante dall'equazione di G-L per la supercorrente in (12.2.15). Consideriamo un anello superconduttore con al centro un buco (superconduttore multiplo connesso) e un campo magnetico che attraversa l'anello, come mostrato in Figura 12.4. Dimostreremo che il flusso  $\Phi$  del campo magnetico, attraverso una superficie chiusa con bordo dentro il superconduttore (linea  $\Gamma$  nel disegno), non può assumere valori arbitrari, ma deve essere sempre uguale a un multiplo del quanto di flusso  $\Phi_0 = h/2e$ .

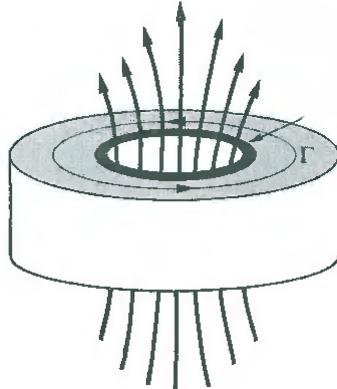


Figura 12.4: Quantizzazione del flusso magnetico attraverso un superconduttore ad anello.

Ripartiamo dall'equazione di G-L per la corrente, che riscrivo:

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = \frac{e^*}{m^*} |\psi(\mathbf{r})|^2 [\hbar \nabla \theta(\mathbf{r}) - e^* \mathbf{A}(\mathbf{r})]. \quad (12.2.19)$$

Consideriamo ora una linea  $\Gamma$  **chiusa e arbitraria**, con la sola condizione che stia ben dentro il superconduttore in modo che il campo e la supercorrente siano zero, per l'effetto Meissner. Lungo questa linea dalla Eq. (12.2.19) avremo allora:

$$\hbar \nabla \theta(\mathbf{r}) = e^* \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (12.2.20)$$

Adesso scriviamo l'integrale lungo la linea  $\Gamma$ :

$$\int_{\Gamma} \nabla \theta(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{l} = \Delta \theta = \frac{e^*}{\hbar} \int_{\Gamma} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{l},$$

dove con  $\Delta \theta$  ho indicato la variazione della fase  $\theta(\mathbf{r})$ , dopo avere fatto un giro attorno a  $\Gamma$ . Applicando Stokes abbiamo:

$$\Delta \theta = \frac{e^*}{\hbar} \int_S (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r})) \cdot d\mathbf{S} = \frac{e^*}{\hbar} \int_S \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = \frac{e^*}{\hbar} \Phi_{\Gamma}(\mathbf{B}), \quad (12.2.21)$$

con  $\Phi_{\Gamma}(\mathbf{B})$  il flusso di  $\mathbf{B}$  attraverso la superficie che ha come contorno la linea  $\Gamma$ .

Siccome il parametro d'ordine  $\psi(\mathbf{r})$  è una funzione a singolo valore, e  $\theta(\mathbf{r}) = \text{Arg}[\psi(\mathbf{r})]$  è necessario che  $\Delta \theta$  sia uguale ad un multiplo di  $2\pi$ . Quindi, se inseriamo l'identificazione  $e^* = -2e$ , arriviamo al noto risultato:

$$\Phi_\Gamma(\mathbf{B}) = 2\pi n \frac{\hbar}{2e} = n\Phi_0.$$

Il flusso è quantizzato in quanti di flusso  $\Phi_0 = h/2e$ . Notate che  $\Phi_0$  dipende da quantità universali e vale  $\Phi_0 \approx 2.07 \cdot 10^{-15}$  Wb. Gli esperimenti, svolti a partire dal 1961, confermarono questo fenomeno e misurarono il valore della carica  $e^*$  che effettivamente corrispondeva a  $-2e$ .

Nella geometria considerata, abbiamo discusso il caso di una linea  $\Gamma$  che contorna il buco dell'anello. Più in generale, se avessimo scelto una linea semplicemente connessa, senza buchi, (pannello di sinistra della Figura 12.5) il ragionamento era analogo, ma in questo caso il valore di  $n$  doveva essere necessariamente nullo  $n = 0$ . Invece, nel caso sopra in cui consideriamo una regione multiplo connessa con un buco,  $n$  può assumere valori interi diversi da zero.



Figura 12.5: Sinistra: linea  $\Gamma$  in una regione semplicemente connessa di un superconduttore. Destra: linea  $\Gamma$  che contorna una regione multiplo connessa che contiene un buco.

### 12.2.4 Effetto Josephson

In quest'ultima parte descriveremo un importantissimo risultato predetto teoricamente da Josephson nel 1962 e misurato un anno dopo da Anderson e Rowell.

Consideriamo due superconduttori separati da un sottilissimo isolante, cioè quella che oggi è chiamata una giunzione Josephson, Superconduttore-Isolante-Superconduttore (S-I-S) e mostrata in Figura 12.6.

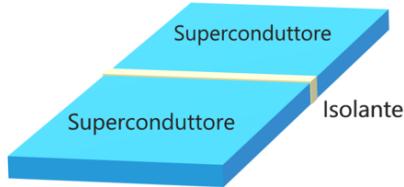


Figura 12.6: Schema di una giunzione Josephson fatta da due superconduttori separati da un sottile strato di isolante.

Quello che dimostrò Josephson fu che se lo strato intermedio di isolante è estremamente sottile ( $< 20\text{\AA}$ ) è possibile che coppie di Cooper attraversino la barriera isolante trasferendosi da un superconduttore all'altro. Il risultato netto di questa migrazione è la generazione di una supercorrente (visto che è fatta da Coppie di Cooper), cioè di una corrente a resistenza nulla. Il punto chiave, come vedremo, è che questa supercorrente **esiste anche per voltaggi applicati nulli**, in questo caso si tratta di una corrente di equilibrio. Ovviamente è possibile avere anche contributi di supercorrente in presenza di voltaggi applicati finiti, ma noi ci concentreremo sul caso a voltaggio nullo.

Nel seguito spiegherò questo effetto trattandolo nella maniera più semplice. Consideriamo i due superconduttori separati da una barriera di larghezza  $l$  come mostrato in Figura 12.7.

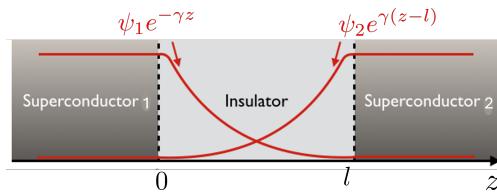


Figura 12.7: Rappresentazione schematica di una giunzione Josephson fatta da due superconduttori separati da una barriera isolante di spessore  $l$ . In rosso sono indicati gli andamenti dei parametri d'ordine dei due superconduttori al variare della distanza  $z$ .

Quando i due superconduttori, chiamati 1 e 2, sono ancora completamente separati sono caratterizzati da due parametri d'ordine uniformi su tutto il loro volume. Il superconduttore, 1, di sinistra ( $z < 0$ ) avrà parametro d'ordine  $\psi_1$  che scriviamo con la sua fase:

$$\psi_1 = |\psi_1| e^{i\theta_1}, \quad \text{con} \quad |\psi_1| \text{ e } \theta_1 \text{ costanti.}$$

Il superconduttore di destra, 2, ( $z > l$ ) avrà invece:

$$\psi_2 = |\psi_2| e^{i\theta_2}, \quad \text{con } |\psi_2| \text{ e } \theta_2 \text{ costanti.} \quad (12.2.22)$$

Quando i due superconduttori sono avvicinati e separati da un sottilissimo strato isolante succede un effetto simile al processo di tunneling attraverso una barriera di potenziale. Esiste cioè un'estensione spaziale dei parametri d'ordine, anche dentro lo strato isolante, come mostrato in Figura 12.7 un effetto "simile" al processo di onde evanescenze entro una barriera di potenziale. In questo caso, si può dimostrare<sup>3</sup> che il parametro d'ordine totale, dentro la barriera, sarà dato dalla sovrapposizione dei due parametri d'ordine con una forma del tipo esponenziale:

$$\psi(z) = \psi_1 e^{-\gamma z} + \psi_2 e^{\gamma(z-l)}, \quad 0 < z < l \quad (12.2.23)$$

Ricordiamo ora l'equazione (12.2.14) di G-L per la densità di corrente, considerata in assenza di campi magnetici e scriviamola nella direzione di variazione  $z$ :

$$J_s(z) = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} \left[ \psi^*(z) \frac{d}{dz} \psi(z) - \psi(z) \frac{d}{dz} \psi^*(z) \right].$$

Adesso calcoliamo  $J_s$  inserendo l'espressione (12.2.22), dopo semplici passaggi algebrici si ha:

$$J_s = -\frac{i\hbar e^*}{m^*} \gamma e^{-\gamma l} \left[ \psi_1^* \psi_2 - \psi_2^* \psi_1 \right] = \frac{2\hbar e^*}{m^*} \gamma e^{-\gamma l} |\psi_1| |\psi_2| \sin(\theta_2 - \theta_1). \quad (12.2.24)$$

Abbiamo così ottenuto l'importante risultato per cui una densità di supercorrente fluisce tra i due superconduttori attraverso la giunzione ed è dovuta **solo** alla presenza di una differenza di fase  $\theta_2 - \theta_1$  tra i due superconduttori. In altre parole, esiste a voltaggio applicato nullo e quindi è in realtà una corrente di equilibrio. La corrispondente supercorrente viene solitamente scritta come:

$$I_s = I_c \sin(\theta_2 - \theta_1) \quad (12.2.25)$$

dove  $I_c$  dipende da proprietà fisiche e geometriche della giunzione. I suoi tipici valori variano nell'intervallo  $\mu\text{A} < I_c < 5\text{mA}$ .

L'effetto Josephson che vi ho descritto è quello storico, proposto inizialmente di Josephson. In realtà questo effetto è presente anche con giunzioni non necessariamente fatte da isolanti. In Figura 12.8 vi mostro le tipiche giunzioni realizzate: oltre a quella con isolante (la prima) possiamo avere una barriera con metallo normale (la seconda) o con un micro-ponte (costruzione) di superconduttore.

---

<sup>3</sup>Vedere in maniera più rigorosa questa dimostrazione va oltre gli scopi di questo corso. Il modo più chiaro per farlo è utilizzare l'approccio dell'Hamiltoniana di tunneling, nella teoria microscopica BCS.

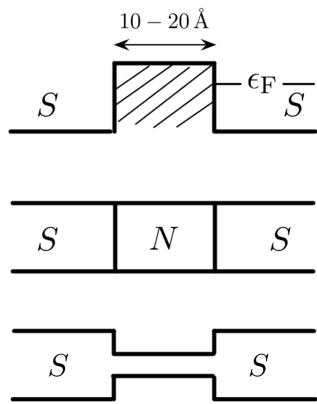


Figura 12.8: Tipiche giunzioni Josephson realizzate in diversi modi: in alto con barriera isolante, nel mezzo con una barriera di metallo normale, in basso con un micro-ponte (costrizione) fatta di un superconduttore.

## 12.3 Teoria BCS

In questa Sezione descriveremo i punti chiave della teoria microscopica BCS. Ci concentreremo sulla parte della teoria a temperatura nulla utilizzando l'approccio variazionale proposto da Bardeen, Cooper e Schrieffer. Troveremo così lo stato fondamentale del superconduttore e la relativa energia di condensazione dello stato superconduttivo. Non svolgeremo invece la parte riguardante gli stati eccitati del superconduttore, e gli effetti a temperatura finita. Vi proporrò solo alla fine del Capitolo alcuni commenti. Per chi fosse interessato ad approfondire ulteriormente questa parte può consultare i libri che ho messo ad inizio Capitolo.

Questa parte richiederà la conoscenza del metodo della seconda quantizzazione per fermioni. Per chi non lo avesse ancora visto ho messo in Appendice una veloce sintesi su questa procedura.

### 12.3.1 Introduzione alla procedura BCS per lo stato fondamentale

Il modello proposto da Cooper, seppure molto semplificato, aveva evidenziato alcuni aspetti fondamentali relativi al fenomeno della supercondutività. Questi furono il punto di partenza per la teoria BCS. Vi ricordo i due punti essenziali:

- (i) l'interazione effettiva tra gli elettroni nei metalli può diventare attrattiva;
- (ii) due elettroni, in presenza di interazione attrattiva e di una sfera di Fermi completamente piena formano uno stato legato di singoletto.

Per estendere questo risultato è innanzitutto necessario:

- (1) scrivere un'interazione attrattiva tra tutti gli elettroni e non solo tra i due analizzati da Cooper;
- (2) estendere il concetto di coppia di Cooper a molti elettroni in modo da creare uno stato collettivo in grado di spiegare il processo cooperativo di condensazione.

Nel seguito, seguendo questi punti, descriverò la procedura per ottenere **lo stato fondamentale a temperatura nulla**.

Inizio illustrando la proposta fatta per il punto (2).

L'approccio scelto, viste le difficoltà di trattare il problema con metodi perturbativi, fu quello variazionale. Questo comporta definire una forma particolare per la funzione d'onda complessiva del gas di elettroni che sia una buona approssimazione del vero stato fondamentale. L'idea fu quella di generalizzare quanto visto nel modello di Cooper a due elettroni e considerare che ogni elettrone fosse accoppiato con un altro sempre in stato di singoletto e con momenti opposti.

Per farvi un esempio, ancora con una scrittura in prima quantizzazione, la forma complessiva della funzione d'onda variazionale con  $N$  elettroni sarebbe del tipo:

$$\Psi(N) = \mathcal{A} \left[ \psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) \cdot \psi(\mathbf{r}_3\sigma_3, \mathbf{r}_4\sigma_4) \cdots \cdots \psi(\mathbf{r}_{N-1}\sigma_{N-1}, \mathbf{r}_N\sigma_N) \right], \quad (12.3.1)$$

dove  $\mathcal{A}$  è l'operatore di antisimmetrizzazione per scambio di due qualsiasi elettroni. La funzione  $\psi(\mathbf{r}_i\sigma_i, \mathbf{r}_j\sigma_j)$  è sempre la stessa per tutte le coppie e venne scelta simile a quella del modello di Cooper:

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \chi_{S=0} = \left[ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \right] \chi_{S=0}. \quad (12.3.2)$$

E' una funzione dipendente solo della coordinata relativa della coppia ( $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ) e quindi con gli elettroni che hanno momenti opposti e centro di massa fermo. Per la parte di spin è un singoletto con spin degli elettroni opposti. Notate che questa funzione è sempre la stessa per tutte le coppie. L'idea infatti era quella di creare un condensato in cui le coppie avessero tutte la stessa forma di funzione d'onda.

Nell'espressione di  $\phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  vedete il parametro  $\alpha(\mathbf{k})$  che, come unica condizione, ha quella di essere una funzione pari,  $\alpha(\mathbf{k}) = \alpha(-\mathbf{k})$ , per via della richiesta di avere la coppia in singoletto.  $\alpha(\mathbf{k})$  ricorda la variabile  $g(\mathbf{k})$  del modello di Cooper, ma non è uguale, in questo caso infatti andrà fissata attraverso la procedura variazionale.

Finora ho trattato il gas di elettroni a numero  $N$  fissato, tuttavia si capì che era opportuno passare ad una descrizione in cui il numero di coppie, potesse variare<sup>4</sup>. Per questo Bardeen Cooper e Schrieffer proposero una funzione d'onda variazionale scritta in seconda quantizzazione, che come sappiamo, opera nello spazio di Fock a numero di particelle variabile.

Prima di scrivervi la proposta BCS per la funzione d'onda totale, faccio un breve richiamo a come riscrivere la funzione di singola coppia, scritta in Eq. (12.3.2), utilizzando gli operatori di creazione  $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$  e di distruzione  $c_{\mathbf{k},\sigma}$ .

Vi ricordo che l'operatore  $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$  è l'operatore che applicato sul vuoto ( $|0\rangle$ ) crea un elettrone con momento  $\mathbf{k}$  e spin  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ , cioè con funzione d'onda libera:  $\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |\sigma\rangle$ . Invece, l'operatore di distruzione  $c_{\mathbf{k},\sigma}$ , suo hermitiano coniugato, distrugge (se presente) un elettrone con momento  $\mathbf{k}$  e spin  $\sigma$ :  $c_{\mathbf{k},\sigma} |k, \sigma\rangle = |0\rangle$ . Inoltre, per rispettare le proprietà di antisimmetria per scambio di elettroni gli operatori di creazione e di distruzione devono **sempre** soddisfare le seguenti regole di anticommutazione:

$$\{c_{\mathbf{k}',\sigma'}^\dagger, c_{\mathbf{k},\sigma}\} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\sigma,\sigma'}, \quad \{c_{\mathbf{k},\sigma}, c_{\mathbf{k}',\sigma'}\} = \{c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}',\sigma'}^\dagger\} = 0, \quad \text{con} \quad \{A, B\} = AB + BA. \quad (12.3.3)$$

### Scrittura in seconda quantizzazione della funzione di singola coppia

Riscriviamo l'espressione (12.3.2) esplicitando il singoletto:

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \left[ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \right] \frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2] \quad (12.3.4)$$

---

<sup>4</sup>Questa richiesta nasceva dal fatto di creare uno stato coerente di coppie, stato che tipicamente ha il numero di particelle non fissato.

Tenendo conto che  $\alpha(\mathbf{k})$  è pari, possiamo esprimere questa funzione anche come:

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k}) \left[ \begin{pmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} \uparrow_1 \downarrow_2 - e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} \downarrow_1 \uparrow_2 \end{pmatrix} \right] \quad (12.3.5)$$

Notate che la quantità nella parentesi quadra è proprio il determinante di Slater tra i due orbitali  $(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}, \uparrow)$  e  $(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/\sqrt{V}, \downarrow)$  cioè tra i due stati  $|\mathbf{k}\uparrow\rangle$  e  $|-\mathbf{k}\downarrow\rangle$ :

$$\text{Det} \begin{bmatrix} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}}{\sqrt{V}} \uparrow_1 & \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}}{\sqrt{V}} \uparrow_2 \\ \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}}{\sqrt{V}} \downarrow_1 & \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}}{\sqrt{V}} \downarrow_2 \end{bmatrix}. \quad (12.3.6)$$

Sappiamo che in seconda quantizzazione la scrittura del determinante di Slater risulta molto più compatta. Infatti, proprio per costruzione degli operatori di creazione e distruzione si ha che:

$$c_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{Det} \begin{bmatrix} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}}{\sqrt{V}} \uparrow_1 & \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}}{\sqrt{V}} \uparrow_2 \\ \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}}{\sqrt{V}} \downarrow_1 & \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}}{\sqrt{V}} \downarrow_2 \end{bmatrix},$$

infatti, lo stato creato dall'applicazione dei due operatori di creazione è normalizzato e rispetta l'antisimmetria per scambio dei due elettroni. Abbiamo quindi la seguente identità:

$$\psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \chi_{S=0} = \sum_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger |0\rangle. \quad (12.3.7)$$

### 12.3.2 Funzione d'onda variazionale a temperatura nulla

Vediamo a questo punto la funzione variazionale, a numero di elettroni **non fissato**, proposta in BCS come approssimante dello stato fondamentale a  $T = 0$ . Ve la scrivo e poi la commentiamo:

$$|\Psi_{BCS}\rangle \equiv \prod_{\mathbf{k}} \left[ u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle, \quad (12.3.8)$$

dove  $|0\rangle$  è il vuoto fermionico,  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  sono parametri in generale complessi e scelti pari, che andranno determinati in modo da minimizzare, con la procedura variazionale, l'energia dello stato fondamentale. Vediamo il loro significato fisico. Come appena discusso sappiamo che  $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle$  crea una coppia di elettroni con momenti e spin opposti, quindi  $v_{\mathbf{k}}$  da l'ampiezza di probabilità che lo stato  $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$  sia occupato, mentre  $u_{\mathbf{k}}$  è l'ampiezza di probabilità che lo stesso stato sia vuoto (cioè non occupato da una coppia).

La funzione complessiva  $|\Psi_{BCS}\rangle$  è un insieme di stati correlati formati da una sovrapposizione quantistica di **infinite coppie di Cooper**. Per capire meglio la sua struttura e la relazione che ha rispetto alla funzione  $\Psi(N)$  a  $N$  elettroni che vi ho scritto in Eq. (12.3.1), la riscrivo in questo modo:

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left[ u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \left[ 1 + \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle =$$

$$= \left( \prod_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} \right) \prod_{\mathbf{k}} \left[ 1 + \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle \equiv C \prod_{\mathbf{k}} \left[ 1 + \alpha(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle,$$

con  $C = (\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}})$  una costante e  $\alpha(\mathbf{k}) = v_{\mathbf{k}}/u_{\mathbf{k}}$ . Proviamo ora a esplicitare i pezzi del prodotto, chiamando i possibili stati  $\mathbf{k}$  come  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_j \dots$ . Avremo:

$$\left[ 1 + \alpha(\mathbf{k}_1) c_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger \right] \left[ 1 + \alpha(\mathbf{k}_2) c_{\mathbf{k}_2\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}_2\downarrow}^\dagger \right] \dots \left[ 1 + \alpha(\mathbf{k}_j) c_{\mathbf{k}_j\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}_j\downarrow}^\dagger \right] \dots |0\rangle.$$

Da questa scrittura si vede chiaramente che questa funzione è la somma di un numero di coppie variabile. Se infatti la scrivo provando a selezionare nel prodotto: **zero coppia, una coppia, due coppie** e così via, si ottiene (ricordatevi che  $(c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger)^2 = 0$ ):

$$\begin{aligned} \text{zero coppia} &\implies 1 \cdot |0\rangle \quad \text{il vuoto} \\ \text{una coppia} &\implies \sum_{\mathbf{k}} \alpha(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger |0\rangle \\ \text{due coppie} &\implies \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \alpha(\mathbf{k}) \alpha(\mathbf{k}') c_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}',\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}',\downarrow}^\dagger |0\rangle. \end{aligned} \quad (12.3.9)$$

Il primo termine è il vuoto, cioè nessun elettrone, il secondo è lo stato con una singola coppia, proprio quello che ho scritto in Eq.(12.3.7), il terzo è la funzione d'onda a due coppie e così via. Risulta quindi che la funzione  $\Psi(N)$ , scritta come esempio in (12.3.1), è ottenuta considerando **solo il prodotto di  $N$  coppie**. Dalla discussione appena fatta si capisce che la funzione proposta  $|\Psi_{BCS}\rangle$  somma funzioni a numero di coppie diverse! Ha quindi un numero di elettroni **non definito**.

Chiudo questa parte facendovi osservare che la forma generale della funzione BCS:  $|\Psi_{BCS}\rangle \equiv \prod_{\mathbf{k}} \left[ u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle$ , con  $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$  variabili variazionali, si riduce alla funzione d'onda dello stato normale di elettroni liberi a  $T = 0$ , **se si seleziona un particolare valore dei parametri  $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$** :

$$\begin{cases} u_{\mathbf{k},\text{Normale}} = 0, \quad v_{\mathbf{k},\text{Normale}} = 1 & |\mathbf{k}| < k_F \\ u_{\mathbf{k},\text{Normale}} = 1, \quad v_{\mathbf{k},\text{Normale}} = 0 & |\mathbf{k}| > k_F \end{cases} \quad (12.3.10)$$

Infatti con questa scelta la funzione diventa:

$$|\Psi_{\text{Normale}}\rangle = \prod_{\mathbf{k}}^{|k| < k_F} \left[ c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle. \quad (12.3.11)$$

cioè il determinante di Slater formato da onde piane e funzioni di spin con momenti fino al momento di Fermi. Abbiamo cioè riempito tutta la sfera di Fermi fino a energia  $E_F$ . In questo caso il numero totale di elettroni è **fissato** dal momento di Fermi:  $N_e = 2 \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} 1$ .

### 12.3.3 Importanti medie quantistiche sullo stato variazionale

Per capire meglio i risultati, che andrò a descrivervi, è utile soffermarsi sul calcolo e sul significato di alcune importanti medie, fatte rispetto allo stato  $\Psi_{BCS}$ , che ora vi illustro.

#### Normalizzazione

Iniziamo con normalizzare la funzione d'onda  $|\Psi_{BCS}\rangle$  imponendo:

$$\langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle = 1$$

Se sostituiamo la forma esplicita scritta in Eq.(12.3.8) abbiamo:

$$\langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle = \langle 0 | \left[ \prod_{\mathbf{k}'} (u_{\mathbf{k}'}^* + v_{\mathbf{k}'}^* c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}) \right] \left[ \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \right] | 0 \rangle, \quad (12.3.12)$$

La tipica procedura che si adotta, nel calcolare queste medie, è quella di usare ripetutamente le regole di anticommutazione degli operatori fermionici (scritte in Eq.(12.3.3)) in modo da portare **tutti** gli operatori di distruzione a destra e **tutti** gli operatori di creazione alla loro sinistra. Il pezzo così ordinato avrà sempre media nulla perché  $c_{\mathbf{k}\sigma}|0\rangle = 0$ .

Vediamo di applicare quanto detto nel dettaglio, alla media sopra. Intanto notate che se  $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$  gli operatori  $c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}$  commutano con  $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$  e quindi li posso scambiare riaggiustando i prodotti nel seguente modo:

$$\langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle = \langle 0 | \prod_{\mathbf{k}} \left[ (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}) \cdot (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \right] | 0 \rangle. \quad (12.3.13)$$

Riscriviamolo:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle &= \prod_{\mathbf{k}} \left[ |u_{\mathbf{k}}|^2 \langle 0 | 0 \rangle + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* \langle 0 | c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} | 0 \rangle + u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} \langle 0 | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | 0 \rangle \right. \\ &\quad \left. + |v_{\mathbf{k}}|^2 \langle 0 | c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | 0 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (12.3.14)$$

Notate che il secondo e terzo termine sono nulli, mentre per valutare l'ultimo termine, cerchiamo, come detto, di portare gli operatori di distruzione a destra:

$$\begin{aligned} \langle 0 | c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | 0 \rangle &= \langle 0 | c_{-\mathbf{k}\downarrow} [1 - c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}] c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | \left[ c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \right] | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | 0 \rangle = \langle 0 | \left[ 1 - c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right] | 0 \rangle = 1. \end{aligned} \quad (12.3.15)$$

Mettendo tutto assieme otteniamo:

$$\langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left( |u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 \right),$$

quindi ottemperiamo la condizione di normalizzazione  $\langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle = 1$  imponendo la condizione:

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1.$$

### Distribuzione dei momenti

Consideriamo ora la media dell'operatore numero di occupazione,  $n_{\mathbf{k}\sigma}$ , dello stato  $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$  sullo stato superconduttivo. Essa è definita come:

$$\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{BCS} = \langle \Psi_{BCS} | c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} | \Psi_{BCS} \rangle. \quad (12.3.16)$$

Questa media rappresenta la probabilità di trovare un elettrone con momento  $\mathbf{k}$  e spin  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  nello stato  $|\Psi_{BCS}\rangle$ . Il conto si svolge in modo simile a quanto visto per la normalizzazione. Scrivo solo i passi principali. Esplicitiamo il valor medio considerando  $\langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle_{BCS}$

$$\langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle_{BCS} = \langle 0 | \left[ \prod_{\mathbf{k}_1} (u_{\mathbf{k}_1}^* + v_{\mathbf{k}_1}^* c_{-\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}_1\uparrow}) \right] c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \left[ \prod_{\mathbf{k}_2} (u_{\mathbf{k}_2} + v_{\mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_2\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}_2\downarrow}^\dagger) \right] | 0 \rangle, \quad (12.3.17)$$

Per discorsi analoghi a quanto visto nella normalizzazione, e tenendo conto che  $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ , l'unico termine che rimane nella media è il seguente:

$$\langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle_{BCS} = \langle 0 | \left( u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \right) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \left( u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) | 0 \rangle. \quad (12.3.18)$$

Portando tutti gli operatori di distruzione a destra, in modo analogo a quanto fatto per la normalizzazione, si ottiene il risultato finale:

$$\langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle_{BCS} = |v_{\mathbf{k}}|^2. \quad (12.3.19)$$

Con analoghi passaggi è facile dimostrare che questo risultato vale anche per la parte con spin down:

$$\langle n_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle_{BCS} = |v_{\mathbf{k}}|^2.$$

Notate che un caso particolare di questa media è il numero medio di occupazione per elettroni liberi nello stato normale. Vi ricordo infatti che lo stato normale  $|\Psi_{Normale}\rangle$  in Eq.(12.3.11) ha  $v_{\mathbf{k}} = \theta(k_F - |\mathbf{k}|)$ . Abbiamo così il numero medio di occupazione a  $T = 0$  per direzione di spin:

$$\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{Normale} = \langle \Psi_{Normale} | c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} | \Psi_{Normale} \rangle = \theta(k_F - |\mathbf{k}|).$$

Vi faccio osservare che tale media è la funzione di Fermi a  $T = 0$ .

### Valore medio dell'operatore di coppia

Un ultimo ed importantissimo valore medio è quello che riguarda l'operatore di coppia definito come:  $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ . Questo operatore, quando applicato sul vuoto, genera una coppia di elettroni in singoletto con momenti opposti (coppia di Cooper). Vedremo che giocherà un ruolo chiave.

E' possibile dimostrare, con conti analoghi a quanto già visto per gli altri valori medi, che il valore medio dell'operatore coppia di Cooper sulla funzione BCS vale:

$$\langle \Psi_{BCS} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | \Psi_{BCS} \rangle = u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^*. \quad (12.3.20)$$

Facendo il complesso coniugato abbiamo anche:

$$\langle \Psi_{BCS} | c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle = u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}}. \quad (12.3.21)$$

Notate che questa media di coppia, fatta sullo stato normale, è sempre **nulla**:

$$\langle \Psi_{Normale} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | \Psi_{Normale} \rangle = u_{\mathbf{k},Normale} v_{\mathbf{k},Normale}^* = 0. \quad (12.3.22)$$

Questo risultato discende direttamente dalle espressioni (12.3.10) per  $u_{\mathbf{k},Normale}$  e  $v_{\mathbf{k},Normale}^*$ , ed ha una semplice spiegazione. Infatti in questa media, prima si crea una nuova coppia, aumentando di 2 il numero di elettroni e poi si fa il prodotto scalare con lo stato fondamentale iniziale. Proprio per questo motivo tale media di coppia viene chiamata **anomala**.

Vedremo che tale media, fatta sullo stato superconduttivo, **non sarà nulla** e giocherà il ruolo di parametro d'ordine.

### 12.3.4 Scelta dell'Hamiltoniana BCS

Finora abbiamo commentato la scelta della funzione d'onda variazionale  $|\Psi_{BCS}\rangle$  scritta in Eq.(12.3.8). Ora vediamo che tipo di interazione fu scelta nella teoria BCS. Sicuramente occorrerà scrivere un'interazione attrattiva tra tutti gli elettroni. Quello che si considerò furono **solo** i termini che coinvolgevano **scattering di coppie di Cooper**, in quanto ritenuti i processi più importanti. Per questo il termine di interazione utilizzato è dato da:

$$H_{int} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}.$$

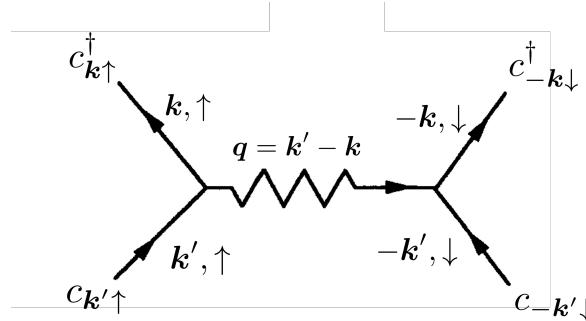


Figura 12.9: Tipico processo di scattering tra Coppie di Cooper considerate nell'Hamiltoniana BCS. Il momento  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  è scambiato tra le due coppie.

Come possiamo vedere (si guardi anche la Figura 12.9) questa interazione tiene conto solo di processi di scattering in cui si distrugge una coppia di Cooper con momenti e spin degli elettroni dati da  $(\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow)$  e se ne crea un'altra con momenti  $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ . La forma

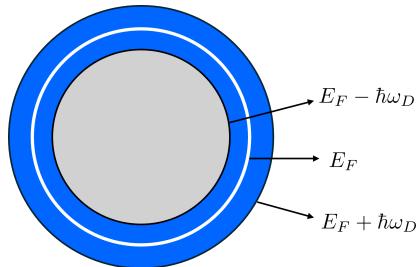


Figura 12.10: Zona blu nello spazio dei momenti attorno all'energia di Fermi  $E_F$  (cerchio bianco in Figura) in cui l'interazione complessiva tra gli elettroni è **attrattiva**. La dimensione della corona sferica blu è  $2\hbar\omega_D$  con  $\omega_D$  la frequenza di Debye dei fononi.

più semplificata, per il potenziale di interazione  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ , adottata nella teoria BCS, l'abbiamo già discussa nel Capitolo precedente: **il potenziale è attrattivo e costante** quando gli elettroni della coppia, si trovano in una corona sferica attorno all'energia di Fermi. È quella di colore blu nella Figura 12.10. Al di fuori di questa zona il potenziale è nullo. In formula abbiamo:

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V_0 & \text{se } |\varepsilon(\mathbf{k}_i) - E_F| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad \text{con } \mathbf{k}_i = \mathbf{k}', \mathbf{k} \quad \text{e } \mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (12.3.23)$$

dove  $V_0 > 0$ ,  $\omega_D$  è la frequenza di Debye e  $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  il momento trasferito tra le coppie. Vi ricordo che  $\varepsilon(\mathbf{k})$  è l'energia dell'elettrone libero in banda di conduzione. Questa forma di interazione è sicuramente approssimata, ma tiene conto dei processi dominanti che coinvolgono le coppie. Sarà trattata in maniera **non perturbativa** con l'approccio variazionale. Eventuali pezzi aggiuntivi (sicuramente mancanti) potranno essere successivamente aggiunti e trattati perturbativamente. Questo però va oltre la teoria standard BCS e noi non lo vedremo.

A questo punto scriviamo l'Hamiltoniana totale proposta da BCS

$$H_{BCS} \equiv \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}. \quad (12.3.24)$$

Come potete vedere, in aggiunta al termine di interazione, ho scritto in seconda quantizzazione il pezzo cinetico definendo le energie  $\xi_{\mathbf{k}} = \varepsilon(\mathbf{k}) - \mu = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m) - \mu$ , misurate rispetto al potenziale chimico  $\mu$ .

### 12.3.5 Approccio Variazionale a T=0

In questa parte descriverò il conto variazionale. Inizio ricordandovi i punti generali di questa procedura che sarà tutta svolta a  $T = 0$ .

Stiamo considerando la funzione variazionale  $|\Psi_{BCS}\rangle$  in Eq. (12.3.8), già opportunamente normalizzata, con lo scopo di **trovare i parametri varazionali  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$**  in modo da rendere minima l'energia dello stato fondamentale. Quest'ultima è definita come (ricordate che  $|\Psi_{BCS}\rangle$  è normalizzata):

$$E_{BCS}(u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}) \equiv \langle \Psi_{BCS} | H_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle,$$

con l'Hamiltoniana definita in Eq. (12.3.24). In generale i parametri  $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$  si ottengono imponendo la condizione di minimo:<sup>5</sup>

$$\frac{\partial E_{BCS}}{\partial u_{\mathbf{k}}} = \frac{\partial E_{BCS}}{\partial v_{\mathbf{k}}} = 0, \quad \text{per ogni } u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}.$$

Queste relazioni ci forniscono i valori di minimo  $u_{\mathbf{k},min}, v_{\mathbf{k},min}$ , che sostituiti nell'energia  $E_{BCS}(u_{\mathbf{k},min}, v_{\mathbf{k},min})$  ci forniscono la migliore approssimante dell'energia dello stato fondamentale all'interno della classe di funzioni di prova considerate. Avremo così anche la funzione d'onda per lo stato fondamentale calcolata sui minimi  $|\Psi_{BCS}^{min}\rangle = |\Psi_{BCS}(u_{\mathbf{k},min}, v_{\mathbf{k},min})\rangle$ . Oltre a questo occorre determinare il potenziale chimico  $\mu$ . Vi ricordo infatti che la funzione  $|\Psi_{BCS}\rangle$  **non ha numero definito di elettroni**. Per questo occorre imporre che il valore medio dell'operatore numero totale di elettroni  $N_{op} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma}$ , eseguito sulla funzione variazionale, corrisponda esattamente al numero reale  $N$  di elettroni nel metallo. Cioè:

$$\langle \Psi_{BCS}^{min} | N_{op} | \Psi_{BCS}^{min} \rangle = N.$$

Questa relazione è un vincolo per il potenziale chimico  $\mu$ . Quello che si dimostra, noi non lo faremo, è che  $\mu$  è uguale all'energia di Fermi  $E_F$  del metallo nello stato normale.

Nel seguito darò alcuni dettagli della procedura variazionale senza però valutare esplicitamente tutte le medie quantistiche<sup>6</sup>.

Ripartiamo dall'energia  $E_{BCS}$  e scriviamola esplicitamente:

$$E_{BCS} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} \langle \Psi_{BCS} | c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} | \Psi_{BCS} \rangle + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \Psi_{BCS} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle. \quad (12.3.25)$$

Notate che la media del primo termine l'abbiamo già calcolata in Eq.(12.3.16), è infatti la media del numero di occupazione  $\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{BCS} = |v_{\mathbf{k}}|^2$ . Il secondo pezzo, legato all'interazione, invece è più articolato. Per come è fatta la funzione BCS prodotto di coppie, quello che si può dimostrare è che la media dei quattro operatori si separa nel prodotto di due medie di coppia:

---

<sup>5</sup>Qui scrivo l'estremo, va sempre poi verificato che sia davvero un punto di minimo dalla derivata seconda.

<sup>6</sup>Chi fosse interessato a vedere come si svolgono in dettaglio tutte le medie può consultare le note di Carsten Timm "Theory of superconductivity" (2020).

$$\langle \Psi_{BCS} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle = \langle \Psi_{BCS} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | \Psi_{BCS} \rangle \langle \Psi_{BCS} | c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle = u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}'}^* v_{\mathbf{k}'},$$

dove nell'ultima uguaglianza ho usato il risultato ottenuto per la media di coppia (12.3.21). A questo punto possiamo rimettere insieme i diversi termini e ottenere il seguente risultato:

$$E_{BCS} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}'}^* v_{\mathbf{k}'}. \quad (12.3.26)$$

Siamo così giunti ad avere espresso  $E_{BCS}$  in termini dei parametri variazionali, ora dovremo farne la derivata.

Prima di ciò garantiamoci che l'energia  $E_{BCS}$  sia una quantità reale. Tenete conto che a priori  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  sono quantità complesse. Dalla forma sopra però è necessario che le eventuali fasi di  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  siano uguali in modo che  $E_{BCS}$  sia invariante per trasformazioni  $u_{\mathbf{k}} \rightarrow u_{\mathbf{k}} e^{i\phi_{\mathbf{k}}}$  e  $v_{\mathbf{k}} \rightarrow v_{\mathbf{k}} e^{i\phi_{\mathbf{k}}}$  e quindi non dipenda da questa fase. Data questa invarianza, nel seguito per determinare  $E_{BCS}$  sceglieremo una fase nulla con quindi parametri variazionali reali.

In questo caso, tenendo anche conto della condizione di normalizzazione,  $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$ , possiamo parametrizzare  $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$  in funzione di **un solo parametro varazionale**, che chiamiamo  $\theta_{\mathbf{k}}$ :

$$\begin{cases} u_{\mathbf{k}} = \cos \theta_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} = \sin \theta_{\mathbf{k}} \end{cases} \implies \sin 2\theta_{\mathbf{k}} = 2u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}, \quad \cos 2\theta_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2. \quad (12.3.27)$$

Questo ci permette di riscrivere  $E_{BCS}$  come:

$$E_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} (1 - \cos 2\theta_{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{4} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'}$$

e di imporre un'unica minimizzazione rispetto a  $\theta_{\mathbf{k}}$ :  $\frac{\partial E_{BCS}}{\partial \theta_{\mathbf{k}}} = 0$ , per ogni  $\theta_{\mathbf{k}}$ . Otteniamo così un'equazione per la variabile  $\theta_{\mathbf{k}}$ , la cui soluzione fornisce il punto di minimo della procedura varazionale:

$$2\xi_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} + \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} = 0, \quad \forall \theta_{\mathbf{k}}. \quad (12.3.28)$$

Questa è una equazione trascendente, per risolverla introduciamo il seguente parametro:

$$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}, \quad (12.3.29)$$

parametro che, come vedremo, dovremo **determinare in maniera auto-consistente**.  $\Delta_{\mathbf{k}}$  è chiamato **energia di gap**, capiremo nel seguito il perché. Così facendo l'equazione di minimizzazione (12.3.28) diventa:

$$2\xi_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} - 2\Delta_{\mathbf{k}} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} = 0, \quad \forall \theta_{\mathbf{k}} \quad (12.3.30)$$

e può essere risolta in funzione di  $\Delta_{\mathbf{k}}$ , fornendo la soluzione minima:

$$\left( \tan 2\theta_{\mathbf{k}} \right)_{min} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\xi_{\mathbf{k}}}. \quad (12.3.31)$$

Usando questa soluzione possiamo scrivere le soluzioni minime <sup>7</sup> per il  $\sin 2\theta_{\mathbf{k}}$  e  $\cos 2\theta_{\mathbf{k}}$ :

$$\begin{aligned} (\sin 2\theta_{\mathbf{k}})_{min} &= \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} = 2u_{\mathbf{k},min}v_{\mathbf{k},min} \\ (\cos 2\theta_{\mathbf{k}})_{min} &= \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} = u_{\mathbf{k},min}^2 - v_{\mathbf{k},min}^2 \end{aligned} \quad (12.3.32)$$

dove nelle ultime uguaglianze ho ricordato il legame (12.3.27) con i parametri variazionali iniziali  $u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ . Questi ultimi possono anche essere espressi direttamente usando le espressioni sopra:

$$u_{\mathbf{k},min}^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right], \quad v_{\mathbf{k},min}^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right]. \quad (12.3.33)$$

Abbiamo così trovato i valori di minimo, dei parametri variazionali  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$ , in funzione di  $\Delta_{\mathbf{k}}$ , quantità che ora calcoliamo.

Inseriamo l'espressione del  $\sin 2\theta_{\mathbf{k}}$ , scritta in (12.3.32), nella definizione (12.3.29) di  $\Delta_{\mathbf{k}}$  e otteniamo la famosa equazione per il gap:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \sin 2\theta_{\mathbf{k}'} \implies \Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{\mathbf{k}'}^2}}. \quad (12.3.34)$$

Questa risulta una equazione autoconsistente per la variabile  $\Delta_{\mathbf{k}}$ , che ricorda il conto fatto nel modello semplice di Cooper. Una volta risolta, ci darà i nostri parametri variazionali di minimo grazie alla relazione (12.3.33).

Per calcolare  $\Delta_{\mathbf{k}}$ , usiamo la forma semplificata BCS del potenziale attrattivo scritta in Eq.(12.3.23) e abbiamo:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \frac{V_0}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \\ |\xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D}} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{\mathbf{k}'}^2}} & \text{se } |\xi_{\mathbf{k}}|, |\xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (12.3.35)$$

con  $V_0 > 0$ . Osservando che, a meno della distinzione  $|\xi_{\mathbf{k}}| \gtrsim \hbar\omega_D$ ,  $\Delta_{\mathbf{k}}$  è indipendente da  $\mathbf{k}$ , la soluzione sarà **sempre del tipo**:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta_0 & \text{se } |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (12.3.36)$$

---

<sup>7</sup>Il segno scelto, per queste soluzioni, è determinato in modo da riottenere, per  $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = 0$ , cioè  $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$ , il caso normale, con  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$ , scritti in Eq.(12.3.10).

con  $\Delta_0$  ancora da determinare. Sostituendo questa forma nell'equazione (12.3.35) si ha l'equazione che definisce  $\Delta_0$ :

$$\Delta_0 = \frac{V_0}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \\ |\epsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D}} \frac{\Delta_0}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_0^2}} \implies 1 = \frac{V_0}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}' \\ |\epsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D}} \frac{1}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_0^2}}.$$

La somma che compare, non è complicata da calcolare visto che contiene solo le energie libere  $\xi_{\mathbf{k}'} = \hbar k'^2/(2m) - \mu$ , si tratta come nel caso di Cooper di passare al continuo e poi di integrare sull'energia. Abbiamo:

$$1 = \frac{V_0}{2} \int_{E_F - \hbar\omega_D}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{\mathcal{D}_0(\varepsilon)}{\sqrt{(\varepsilon - E_F)^2 + \Delta_0^2}} d\varepsilon,$$

con  $\mathcal{D}_0(\varepsilon)$  la densità degli stati di particella libera per direzione di spin. Essendo l'intervallo di integrazione molto vicino a  $E_F$  possiamo portare fuori dall'integrale la densità degli stati e calcolarla al livello di Fermi. Otteniamo così:

$$1 = \frac{V_0}{2} \mathcal{D}_0(E_F) \int_{E_F - \hbar\omega_D}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{1}{\sqrt{(\varepsilon - E_F)^2 + \Delta_0^2}} d\varepsilon.$$

Ora usando il seguente integrale indefinito

$$\int \frac{dx}{\sqrt{x^2 + a^2}} = \operatorname{arcsinh}\left[\frac{x}{a}\right]$$

otteniamo:

$$\operatorname{arcsinh}\left[\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0}\right] = \frac{1}{V_0 \mathcal{D}_0(E_F)},$$

da cui si ricava il risultato finale:

$$\Delta_0 = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh\left[\frac{1}{V_0 \mathcal{D}_0(E_F)}\right]} \quad (12.3.37)$$

dove, la quantità  $\mathcal{D}_0(E_F)$  è la densità degli stati di particella libera per direzione di spin calcolata in  $E_F$ . Nel limite di accoppiamento debole,  $V_0 \mathcal{D}_0(E_F) \ll 1$ , si ottiene la forma:

$$\Delta_0 \simeq 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{V_0 \mathcal{D}_0(E_F)}\right], \quad (12.3.38)$$

molto simile a quella trovata nel modello semplificato di Cooper che vi ricordo era  $\Delta_{Cooper} \simeq 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{2}{V_0 \mathcal{D}_0(E_F)}\right]$ . I tipici valori di  $\Delta_0$  stanno effettivamente nel regime di accoppiamento debole. Infatti per superconduttori convenzionali si ha tipicamente  $\Delta_0 \approx [10^{-2} - 10^{-1}] \hbar\omega_D$ .

### Distribuzione dei momenti e valor medio della coppia

Sono due le medie sullo stato BCS a  $T = 0$  che vorrei commentarvi e che abbiamo già introdotto in Eqs. (12.3.19) e (12.3.21):

- **Il numero medio di occupazione:**  $\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{BCS} = \langle \Psi_{BCS} | c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} | \Psi_{BCS} \rangle = v_{\mathbf{k}}^2$ .

Anche chiamato distribuzione dei momenti. Corrisponde nello stato normale alla distribuzione di Fermi a  $T = 0$ .

- **Il valore medio della coppia di Cooper:**  $\langle \Psi_{BCS} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | \Psi_{BCS} \rangle = u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}$ .

E' la media che abbiamo chiamato anomala perché **sullo stato normale è nulla** e definisce la condensazione delle coppie.

Vi ho riscritto sopra anche come sono legate ai parametri variazionali  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$ . Avendo ora ottenuto le soluzioni per i parametri minimi  $u_{\mathbf{k},min}$  e  $v_{\mathbf{k},min}$  otteniamo direttamente la loro espressione:

$$\begin{aligned} \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle_{BCS} &= v_{\mathbf{k},min}^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right], \\ \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle_{BCS} &= u_{\mathbf{k},min} v_{\mathbf{k},min} = \frac{1}{2} \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \end{aligned} \quad (12.3.39)$$

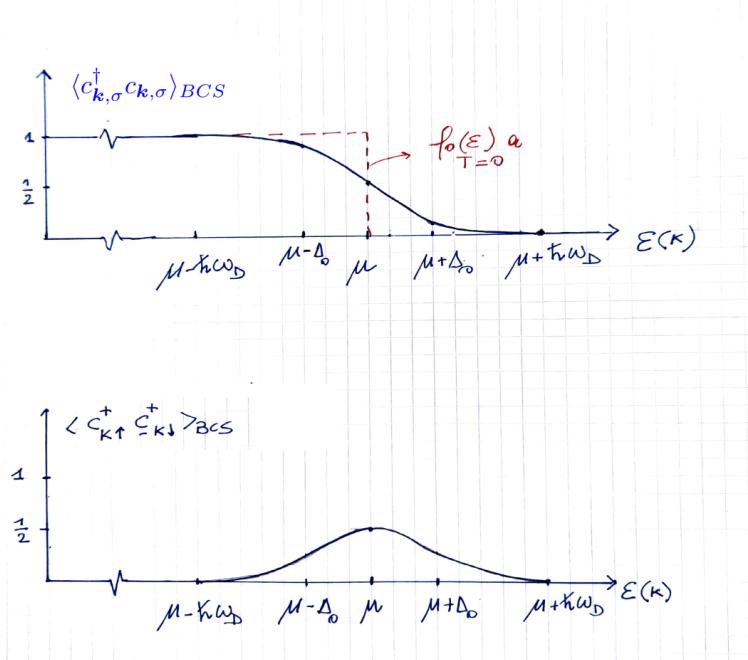


Figura 12.11: In alto: numero medio di occupazione sullo stato BCS a  $T=0$  al variare dell'energia di singola particella  $\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$ . Tratteggiata in rosso c'è la distribuzione di Fermi  $f_0(\epsilon)$  nello stato normale a  $T = 0$ . In basso: valore medio della coppia sullo stato BCS a  $T = 0$ . Il potenziale chimico  $\mu$  è uguale a  $E_F$ .

Vi ricordo che l'energia di legame  $\Delta_{\mathbf{k}}$  esiste solo per valori di  $\mathbf{k}$  dentro la shell di dimensione  $2\hbar\omega_D$  attorno a  $E_F$  e vale:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta_0 = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh \frac{1}{V_0 \mathcal{D}_0(E_F)}} & \text{se } |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (12.3.40)$$

In Figura 12.11 sono disegnate queste due medie. Il numero medio di occupazione (in alto) e la media della coppia in basso. Come possiamo vedere l'occupazione media si discosta rispetto all'usuale distribuzione di Fermi a gradino per  $T = 0$  (valida per un metallo normale e disegnata con linea rossa tratteggiata). In realtà assomiglia di più ad una funzione di Fermi a temperatura finita. Infatti è uguale a uno per energie molto inferiori a  $\mu = E_F$ , mentre se ne discosta, in una regione attorno a  $E_F$ , di dimensioni pari all'energia di gap  $\Delta$ , con probabilità finita di avere elettroni sopra  $E_F$  e lacune sotto  $E_F$ .

Esattamente in questo stesso regime di energie, il valore medio della coppia risulta diverso da zero.

Da questi andamenti deduciamo che il fenomeno della condensazione di coppie di Cooper, che come vedremo contribuisce alla riduzione dell'energia dello stato BCS, rispetto a quello normale, avviene principalmente per elettroni che si trovano in una corona attorno a  $E_F$  di dimensioni  $\pm\Delta_0$ . Sono proprio questi elettroni che creano lo stato superconduttivo.

### Energia dello stato fondamentale BCS

Siamo finalmente in grado di determinare l'energia dello stato fondamentale BCS. Vi riscrivo intanto l'espressione generale (12.3.26) del valore medio dell'energia in termini dei parametri variazionali:

$$E_{BCS}(u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} . \quad (12.3.41)$$

L'energia dello stato fondamentale sarà quindi data da  $E_{BCS}$  calcolata sui punti di minimo:

$$E_{BCS,min} = E_{BCS}(u_{\mathbf{k},min}, v_{\mathbf{k},min}) \quad (12.3.42)$$

con  $u_{\mathbf{k},min}$  e  $v_{\mathbf{k},min}$  scritti in Eq.(12.3.33) e usando la definizione (12.3.29) per l'energia del gap  $\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}$ . Inserendo queste espressioni otteniamo:

$$\begin{aligned} E_{BCS,min} &= \sum_{\mathbf{k}} \left[ 2\xi_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - \Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \left[ \xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} - \frac{1}{2} \frac{\Delta_{\mathbf{k}}^2}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right]. \end{aligned} \quad (12.3.43)$$

Per svolgere queste somme passiamo nuovamente ad integrali sull'energia. Ricordiamoci che l'energia  $\Delta_{\mathbf{k}}$  esiste solo dentro la shell attorno ad  $E_F$ . Riscriviamo quindi  $E_{BCS,min}$  nel seguente modo:

$$\begin{aligned} E_{BCS,min} &= \int_0^{E_F - \hbar\omega_D} d\varepsilon \mathcal{D}_0(\varepsilon) \left[ (\varepsilon - E_F) - |\varepsilon - E_F| \right] \\ &+ \int_{E_F - \hbar\omega_D}^{E_F + \hbar\omega_D} d\varepsilon \mathcal{D}_0(\varepsilon) \left[ (\varepsilon - E_F) - \frac{(\varepsilon - E_F)^2}{\sqrt{(\varepsilon - E_F)^2 + \Delta_0^2}} - \frac{1}{2} \frac{\Delta_0^2}{\sqrt{(\varepsilon - E_F)^2 + \Delta_0^2}} \right] \\ &+ \int_{E_F + \hbar\omega_D}^{\infty} d\varepsilon \mathcal{D}_0(\varepsilon) \left[ (\varepsilon - E_F) - |(\varepsilon - E_F)| \right]. \end{aligned} \quad (12.3.44)$$

Notate che l'integrale nell'ultima riga è nullo. In realtà noi siamo interessati a confrontare questa energia con quella dello stato normale che è:

$$E_{Normale} = 2 \sum_{\mathbf{k}}^{|k| < k_F} \xi_{\mathbf{k}} = \int_0^{E_F - \hbar\omega_D} (\varepsilon - E_F) \mathcal{D}_0(\varepsilon) d\varepsilon,$$

in modo da ottenere l'eventuale energia di condensazione. Riscriviamo quindi  $E_{BCS,min} - E_{Normale}$  usando le espressioni sopra:

$$\begin{aligned} E_{BCS,min} - E_{Normale} &= -2 \int_{E_F - \hbar\omega_D}^{E_F} d\varepsilon (\varepsilon - E_F) \mathcal{D}_0(\varepsilon) \\ &+ \int_{E_F - \hbar\omega_D}^{E_F + \hbar\omega_D} d\varepsilon \mathcal{D}_0(\varepsilon) \left[ (\varepsilon - E_F) - \frac{(\varepsilon - E_F)^2}{\sqrt{(\varepsilon - E_F)^2 + \Delta_0^2}} - \frac{1}{2} \frac{\Delta_0^2}{\sqrt{(\varepsilon - E_F)^2 + \Delta_0^2}} \right] \end{aligned}$$

A questo punto facciamo uno shift degli integrali con  $\varepsilon' = \varepsilon - E_F$  e portiamo fuori la densità degli stati. Così otteniamo:

$$E_{BCS,min} - E_{Normale} = \mathcal{D}_0(E_F) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \left[ \varepsilon - \frac{2\varepsilon^2 + \Delta_0^2}{2\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_0^2}} \right] d\varepsilon - 2\mathcal{D}_0(E_F) \int_{-\hbar\omega_D}^0 \varepsilon d\varepsilon.$$

Questi integrali si risolvono esattamente. Il risultato è:

$$E_{BCS,min} - E_{Normale} = -\mathcal{D}_0(E_F) \left[ \hbar\omega_D \sqrt{\hbar^2\omega_D^2 + \Delta_0^2} - \hbar^2\omega_D^2 \right]. \quad (12.3.45)$$

Nel limite standard di debole accoppiamento ( $\Delta_0 \ll \hbar\omega_D$ ) otteniamo:

$$E_{BCS,min} - E_{Normale} = -\frac{1}{2}\Delta_0^2\mathcal{D}_0(E_F). \quad (12.3.46)$$

Abbiamo così trovato che il sistema, nella fase superconduttriva, crea una condensazione di tante coppie di Cooper con un vantaggio energetico, rispetto alla fase normale, pari all'energia di condensazione:  $\frac{1}{2}\Delta_0^2\mathcal{D}_0(E_F)$ . Notate che questa energia è solo una frazione molto piccola rispetto all'energia totale di un gas di Fermi nello stato normale. Infatti  $E_{Normale} = 3NE_F/5$  e  $\mathcal{D}_0(E_F) = 3N/(4E_F)$  quindi

$$\frac{1}{2}\Delta_0^2\mathcal{D}_0(E_F) = \frac{5}{8} \left( \frac{\Delta_0}{E_F} \right)^2 E_{Normale}.$$

Questo significa per superconduttori standard un fattore  $10^{-6} - 10^{-8}$ .

### 12.3.6 Commenti

Con lo studio dello stato superconduttivo a  $T = 0$  abbiamo concluso la parte dettagliata e quantitativa relativa alla teoria BCS. Come già preannunciato all'inizio del Capitolo, non aggiungeremo ulteriori sviluppi, ma reputo importante chiudere questo Capitolo presentandovi alcuni commenti importanti.

#### Stati eccitati a $T = 0$

Avrete notato che ripetutamente ho chiamato l'energia  $\Delta_0$  come energia del gap. Per comprendere questo nome e per capire la conoscenza completa dello stato superconduttivo occorre determinare, oltre allo stato fondamentale, anche lo spettro delle eccitazioni e, in aggiunta, anche gli effetti di temperatura finita. Per questo è sicuramente più agevole trattare l'Hamiltoniana di BCS in approssimazione di **campo medio** piuttosto che lavorare su un variazionale relativo agli stati eccitati. Vi riscrivo per chiarezza l'Hamiltoniana BCS che è stata il nostro punto di partenza per l'approccio variazionale:

$$H_{BCS} \equiv \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}. \quad (12.3.47)$$

L'idea di campo medio a  $T = 0$  è quella di scrivere un generico operatore  $A$  come somma del suo valore medio sullo stato fondamentale e della fluttuazione rispetto ad esso:

$$A = \langle A \rangle + (A - \langle A \rangle).$$

Assumendo di poter trascurare ordini superiori al primo nelle fluttuazioni degli operatori rispetto alle loro medie si può approssimare il prodotto di due operatori  $A, B$  in questo modo

$$AB = [\langle A \rangle + (A - \langle A \rangle)][\langle B \rangle + (B - \langle B \rangle)] \simeq \langle A \rangle B + A \langle B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle.$$

Nel nostro caso prendiamo come operatori quelli che creano o distruggono coppie di Cooper:

$$\begin{cases} A = c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ B = c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{cases}$$

Lo stato fondamentale superconduttivo, su cui fare le medie, è scelto della stessa forma già discussa nell'approccio variazionale. Ve lo riscrivo:

$$|\Psi_{BCS}\rangle \equiv \prod_{\mathbf{k}} \left[ u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle, \quad (12.3.48)$$

con i pesi  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$ , funzioni pari, che sceglieremo per semplicità nuovamente reali e che andranno calcolati in maniera auto-consistente<sup>8</sup>. Con questa scelta, l'Hamiltoniana BCS viene approssimata, in campo medio, così:

---

<sup>8</sup>Alla fine questi parametri saranno identici a quelli trovati nell'approccio variazionale.

$$H_{BCS} \simeq \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[ \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} + c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \right] \quad (12.3.49)$$

Questa espressione può essere riscritta introducendo l'energia  $\Delta_{\mathbf{k}}$ :

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle. \quad (12.3.50)$$

Analogamente alla teoria variazionale,  $\Delta_{\mathbf{k}}$  dipende dal valore medio anomalo non nullo solo in presenza di accoppiamento superconduttivo; la sua espressione andrà calcolata in modo consistente. Quello che si può dimostrare è che a  $T = 0$  risulterà esattamente lo stesso valore del variazionale.

Inserendo la (12.3.50) nella (12.3.49) si ottiene la forma finale dell'Hamiltoniana in campo medio:

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} \left[ \Delta_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} + \Delta_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle. \quad (12.3.51)$$

Notate che così scritta l'Hamiltoniana non commuta più con l'operatore numero di particelle, il quale smette di essere un buon numero quantico, con la conseguenza che gli autostati non avranno un numero definito di particelle. Questo non è un problema; infatti, è già stato a lungo osservato che lo stato fondamentale è ben rappresentato da una funzione d'onda a numero di particelle variabile.

La procedura di campo medio ha semplificato sensibilmente la forma dell'Hamiltoniana. Quest'ultima, inizialmente, conteneva un'interazione a quattro fermioni, la cui soluzione per lo spettro non è risolubile esattamente. Adesso invece l'interazione è un operatore a due fermioni, e, di conseguenza, l'Hamiltoniana è **diagonalizzabile in modo analitico**. La procedura di diagonalizzazione utilizza una *trasformazione canonica* introdotta indipendentemente da Bogoliubov e Valatin nel 1958, che vi descrivo in sintesi.

Abbiamo visto che nella descrizione in termini di coppie, per ogni coppia di momento  $\pm\mathbf{k}$ , si utilizzano quattro operatori fermioni:  $c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$ ,  $c_{\mathbf{k}\uparrow}$ ,  $c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger$ ,  $c_{-\mathbf{k}\downarrow}$ . La trasformazione di Bogoliubov-Valatin definisce quattro nuovi operatori fermionici:  $\gamma_{\mathbf{k}0}^\dagger$ ,  $\gamma_{\mathbf{k}0}$ ,  $\gamma_{\mathbf{k}1}^\dagger$ ,  $\gamma_{\mathbf{k}1}$ , che si differenziano per via dell'indice  $i = 0, 1$ . Questi operatori devono essere anche loro dei fermioni e quindi devono soddisfare le usuali regole di anticommutazione:

$$\{\gamma_{\mathbf{k},i}, \gamma_{\mathbf{k}',i'}\} = \{\gamma_{\mathbf{k},i}^\dagger, \gamma_{\mathbf{k}',i'}^\dagger\} = 0, \quad \{\gamma_{\mathbf{k},i}^\dagger, \gamma_{\mathbf{k}',i'}\} = \delta_{i,i'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \quad (12.3.52)$$

La trasformazione canonica che lega i nuovi fermioni ai vecchi è la seguente:

$$\begin{cases} \gamma_{\mathbf{k}0} = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ \gamma_{\mathbf{k}1}^\dagger = v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} + u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases} \gamma_{\mathbf{k}0}^\dagger = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ \gamma_{\mathbf{k}1} = v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{cases} \quad (12.3.53)$$

Affinché gli operatori  $\gamma$  soddisfino le regole di anticommutazione fermioniche (12.3.52) occorre imporre la normalizzazione  $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$ . La trasformazione inversa è la seguente

$$\begin{cases} c_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}0} + v_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}1}^{\dagger} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} = -v_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}0} + u_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}1}^{\dagger} \end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} = u_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}0}^{\dagger} + v_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}1} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow} = -v_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}0}^{\dagger} + u_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}1} \end{cases} \quad (12.3.54)$$

Le trasformazioni scritte sono chiamate **canoniche** perché i nuovi operatori  $\gamma$  mantengono le regole di anticommutazione fermioniche. Per capire il significato dei nuovi operatori consideriamo l'applicazione dell'operatore  $\gamma_{\mathbf{k}0}$  sullo stato fondamentale, utilizzando la definizione di  $\gamma_{\mathbf{k}0}$  scritta in Eq.(12.3.53):

$$\gamma_{\mathbf{k}0}|\Psi_{BCS}\rangle = \left[ u_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right] \prod_{\mathbf{k}'} \left[ u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} \right] |0\rangle, \quad (12.3.55)$$

Questa può essere riscritta nel seguente modo, sfruttando le anticommutazioni degli operatori  $c_{\pm\mathbf{k}\uparrow\downarrow}^{\dagger}$ ,  $c_{\pm\mathbf{k}\uparrow\downarrow}$ :

$$\gamma_{\mathbf{k}0}|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \left[ u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'}c_{\mathbf{k}'\uparrow}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^{\dagger} \right] \left[ u_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right] \left[ u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right] |0\rangle, \quad (12.3.56)$$

Guardiamo ora il prodotto degli ultimi 2 fattori, questo, sfruttando nuovamente le anticommutazioni può essere riscritto nel seguente modo:

$$\left[ u_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right] \left[ u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right] |0\rangle = \left[ u_{\mathbf{k}}^2 + u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right] c_{\mathbf{k}\uparrow}|0\rangle = 0 \quad (12.3.57)$$

Questo significa che

$$\gamma_{\mathbf{k}0}|\Psi_{BCS}\rangle = 0, \quad (12.3.58)$$

analogo risultato vale per  $\gamma_{\mathbf{k}1}$ :  $\gamma_{\mathbf{k}1}|\Psi_{BCS}\rangle = 0$ .

Questo implica che lo stato fondamentale BCS è **lo stato di vuoto per gli operatori di distruzione di Bogoliubov**  $\gamma_{\mathbf{k}0}$  e  $\gamma_{\mathbf{k}1}$  e quindi gli operatori di creazione  $\gamma_{\mathbf{k}0}^{\dagger}$  e  $\gamma_{\mathbf{k}1}^{\dagger}$  applicati allo stato fondamentale **creano eccitazioni** rispetto allo stato fondamentale, chiamate quasi particelle.

Nel seguito non entreremo nel dettaglio della diagonalizzazione, ma l'idea è semplice:

- si riscrive  $H_{BCS}$  in Eq.(12.3.51) inserendo gli operatori  $\gamma$ ,  $\gamma^{\dagger}$ .
- avremo tutte le possibili combinazioni di due prodotti tra operatori  $\gamma$ ,  $\gamma^{\dagger}$ . Lo scopo è scegliere i parametri  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  in modo tale che  $H_{BCS}$  contenga **solo termini diagonali nei  $\gamma$**  del tipo:  $\gamma_{\mathbf{k}0}^{\dagger}\gamma_{\mathbf{k}0}$  o  $\gamma_{\mathbf{k}1}^{\dagger}\gamma_{\mathbf{k}1}$ .

- Così facendo si ottengono i parametri  $u_k$  e  $v_k$  che sono identici a quelli trovati nell'approccio variazionale, si veda Eq.(12.3.33). L'Hamiltoniana  $H_{BCS}$  può quindi essere riscritta nel seguente modo:

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} [\gamma_{\mathbf{k}0}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}0} + \gamma_{\mathbf{k}1}^\dagger \gamma_{\mathbf{k}1}] + E_{BCS}. \quad (12.3.59)$$

con  $\Delta_{\mathbf{k}}$  identico a quello trovato nel variazionale (si veda Eq.(12.3.40)):

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta_0 = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh \frac{1}{V_0 \mathcal{D}_0(E_F)}} & \text{se } |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (12.3.60)$$

Possiamo così vedere che:

- l'energia dello stato fondamentale corrisponde esattamente a quella trovata con l'approccio variazionale:

$$E_{BCS} = E_{Normale} - \frac{1}{2} \Delta_0^2 \mathcal{D}_0(E_F) \quad (12.3.61)$$

- Lo spettro energetico degli stati eccitati ha la seguente forma:

$$E^{(ex)}(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} = \sqrt{\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \mu + \Delta_{\mathbf{k}}^2}. \quad (12.3.62)$$

Ricordando l'andamento dell'energia  $\Delta_{\mathbf{k}}$ , che è diversa da zero e uguale a  $\Delta_0$ , solo nella shell  $\pm \hbar\omega_D$  attorno al livello di Fermi, possiamo concludere che **esiste un gap minimo tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato** ottenuto al livello di Fermi quando  $\xi(k_F) = 0$  e dato da:

$$E_{min}^{(ex)}(\mathbf{k} = k_F) = \Delta_0. \quad (12.3.63)$$

In altre parole se ad esempio vogliamo aggiungere un ulteriore elettrone al superconduttore dobbiamo pagare almeno un'energia pari a  $\Delta_0$ . Se invece vogliamo rompere una coppia di Cooper mandando i due elettroni negli stati eccitati occorre una energia uguale  $2\Delta_0$ .

**In sintesi lo stato fondamentale è un unico stato condensato ed è richiesta almeno un'energia pari al gap  $\Delta_0$  per creare un'eccitazione.**

### Energia del Gap in funzione della temperatura

Finora ho sempre discusso lo stato superconduttivo a temperatura nulla con un gap tra lo stato fondamentale e gli stati eccitati pari a  $\Delta_0$ . Aumentando la temperatura, con sempre  $T < T_c$ , ci saranno sempre più coppie di Cooper che si romperanno, con conseguente effetto distruttivo sullo stato superconduttivo. Infatti, per  $T = T_c$ , il superconduttore va nel suo stato normale e il condensato di coppie di Cooper cessa di esistere. Perciò a  $T = T_c$  l'energia del gap  $\Delta$  deve andare a zero, perché nello stato normale le eccitazioni sono un continuo e non hanno un gap! Questo significa che l'energia del gap è **una funzione della temperatura**  $\Delta(T)$ , con  $\Delta(T \rightarrow T_c) = 0$ . Usando la teoria di campo medio che vi ho illustrato sopra, estesa al caso di temperatura finita, è possibile calcolare la dipendenza della temperatura di  $\Delta(T)$ . In Figura 12.12 vi mostro il suo tipico andamento. Ci sono due limiti importanti:

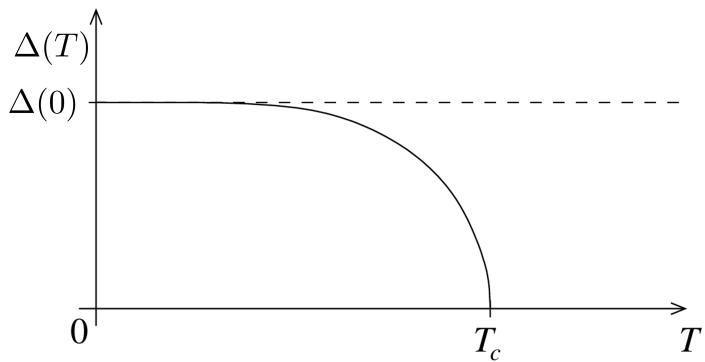


Figura 12.12: Andamento del gap  $\Delta(T)$  in funzione della temperatura. In prossimità di  $T_c$  il gap ha un andamento del tipo  $\Delta(T) \simeq (T_c - T)^{1/2}$  con indice critico pari a  $1/2$ . Per  $T = 0$  si ha  $\Delta(0) = \Delta_0$  che è il valore trovato con il formalismo variazionale.

- $T = 0$ . Qui si riottiene il valore del variazionale

$$\Delta(T = 0) = \Delta_0 = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh\left[\frac{1}{V_0\mathcal{D}_0(E_F)}\right]} \quad (12.3.64)$$

con, in aggiunta, l'importante legame con la temperatura critica:

$$\Delta(T = 0) = 1.76 k_B T_c = \Delta_0. \quad (12.3.65)$$

- $T \rightarrow T_c^-$ . Nelle vicinanze di  $T_c$  l'andamento del gap ha la tipica legge di potenza:

$$\Delta(T \rightarrow T_c^-) = 3.06 k_B T_c \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (12.3.66)$$

con un indice critico pari a  $1/2$ .

Le informazioni che vi ho dato sul gap sono utili non solo per la spiegazione del fenomeno della supercondutività, ma anche perché è proprio questa quantità l'anello di congiunzione tra la teoria BCS e quella di Ginzburg-Landau. Infatti, Gor'kov nel 1959 ha dimostrato che, nelle ipotesi di  $\Delta(T)$  piccolo, cioè in prossimità della transizione ( $T \rightarrow T_c$ ) le due teorie sono formalmente equivalenti. Gor'kov dimostrò che per ritrovare le equazioni di Ginzburg-Landau, partendo da BCS, occorreva assumere che i due parametri fenomenologici  $e^*$  e  $m^*$  fossero:

$$e^* = -2e, \quad m^* = 2m,$$

dove  $e > 0$  è l'unità di carica elettrica e  $m$  è la massa dell'elettrone. Pensando all'esistenza delle coppie di Cooper in BCS, questo legame è molto naturale.

Inoltre, Gorkov dimostrò che il gap superconduttivo era direttamente collegato al *parametro d'ordine*  $\psi$ . Nel caso omogeneo, che abbiamo trattato in BCS, si ha:

$$\psi(T) \propto \Delta(T).$$

Questo legame peraltro giustifica l'andamento del gap al punto critico mostrato in Fig.(12.12): è la tipica forma di un parametro d'ordine per una transizione di fase del second'ordine in una teoria di campo medio.

### Corrente persistente non dissipativa

Abbiamo visto nelle Sezioni precedenti che sono le coppie di Cooper a partecipare alla conduzione nello stato superconduttivo con resistenza nulla. Sappiamo, da quanto visto nei metalli nello stato normale, che la presenza di una corrente dissipativa è dovuta ai fenomeni di scattering. Occorrerebbe quindi capire perché nello stato superconduttivo le coppie di Cooper non risentano, nel muoversi dentro al superconduttore, dei fenomeni di scattering pur sempre presenti. Purtroppo spiegare quantitativamente perché un superconduttore abbia resistenza nulla è molto complicato da affrontare dal punto di vista microscopico. Innanzi tutto perché bisognerebbe includere nella teoria i fenomeni di scattering con impurezze e fononi e in aggiunta perché occorrerebbe estendere la teoria BCS al caso di coppie con centro di massa non più fermo. Infatti, avere una corrente nel superconduttore implica che le coppie di Cooper si muovono tutte insieme con un momento complessivo del centro di massa della coppia  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \neq 0$ , uguale per tutte le coppie. In questo modo la coppia avrà i seguenti momenti:  $(\mathbf{k} + \mathbf{K}/2 \uparrow, -\mathbf{k} + \mathbf{K}/2 \downarrow)$ . Ogni coppia darà così un contributo all'energia cinetica dovuto al moto del centro di massa pari a  $E_{CM} = \hbar^2 \mathbf{K}^2 / (4m)$ , uguale per tutte le coppie.

Non entreremo per questi motivi nel dettaglio di questo conto troppo formale, mi limito a darne una spiegazione intuitiva.

Supponiamo di avere iniettato una corrente all'interno del superconduttore, tipo a forma di anello, e di voler vedere come eventualmente decada. In un metallo normale i continui processi di scattering, con ad esempio impurezze e fononi, ridurrebbero i momenti degli elettroni fino a che ciascuno di loro avrebbe in media la distribuzione dei momenti di equilibrio con corrente nulla.

Esaminiamo invece la situazione quando si ha un superconduttore. Intanto ci mettiamo nel caso in cui la corrente iniettata non sia troppo elevata, altrimenti sappiamo che perdiamo la superconduttività. Questo significa avere l'energia cinetica della coppia inferiore all'energia necessaria per rompere la coppia  $E_{CM} < 2\Delta$ .

In questo caso pensando a possibili scattering, ci potrebbero essere collisioni con la singola coppia che potrebbero ridurre il momento  $\mathbf{K}$  del centro di massa della coppia o rompere la coppia se ci fosse una energia di collisione pari a  $2\Delta$ . Però non dobbiamo dimenticarci che lo stato superconduttivo è un condensato in cui tutte le coppie hanno lo stesso momento  $\mathbf{K}$  e sono fra loro strettamente interconnesse. Questo significa che non basta degradare individualmente il centro di massa di alcune coppie, che peraltro tenderebbero a ricondensare nel condensato. Le uniche possibilità sarebbero o quella di avere uno scattering simultaneo che rompa tutte le coppie che però costerebbe moltissima energia. Oppure si potrebbe pensare ad una collisione simultanea su tutte le coppie facendole passare da uno stato del condensato ad un altro in cui tutte le coppie abbiano però di nuovo un momento comune. Anche questo è difficile immaginare come possa accadere.

Per questo la corrente superconduttiva scorre nel superconduttore, in maniera persistente senza degradarsi.

## 12.4 Appendice su seconda quantizzazione

La seconda quantizzazione è una tecnica molto efficiente per descrivere un sistema a molte particelle in modo compatto e intuitivo. Sono diverse le motivazioni per usare questo formalismo, ve ne elenco alcune.

- Ragioni pratiche: permette di rappresentare il determinante di Slater, in modo rapido e consente di rappresentare elementi di matrice di operatori tra funzioni a  $N$  particelle che coinvolgono moltissimi termini (integrali).
- E' un metodo estremamente utile per trattare sistemi con numero di particelle variabile. Questo succede in materia condensata quando si lavora nell'insieme gran canonico o in fisica delle alte energie dove ci sono processi che creano o distruggono particelle.
- E' di gran lunga superiore per descrivere le interazioni fra particelle, rispetto alla trattazione in prima quantizzazione.

Nel seguito cercherò di sintetizzare i punti chiave di questo formalismo nel caso di Fermioni, senza entrare però troppo nel dettaglio<sup>9</sup>.

### 12.4.1 Richiami alla scrittura in prima quantizzazione della funzione d'onda a molti fermioni

Rivediamo come si rappresenta una funzione d'onda di un sistema a  $N$  fermioni (per noi elettroni). Consideriamo una base di funzioni ortonormali di particella singola. Le indico con  $\{\psi_\alpha\}$  con  $\alpha$  che rappresenta il set di numeri quantici. Ad esempio, nel caso di nostro interesse, abbiamo le onde piane con componente  $z$  dello spin  $\sigma = \uparrow, \downarrow$

$$\psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} |\sigma\rangle$$

con  $\alpha = (\mathbf{k}, \sigma)$ . Per descrivere una data funzione d'onda di  $N$  elettroni selezioniamo  $N$  funzioni dal set della base  $\{\psi_\alpha\}$  che chiamiamo  $\psi_{\alpha_1} \psi_{\alpha_2} \cdots \psi_{\alpha_N}$ . La funzione d'onda appropriata, che rappresenta lo stato dovrà essere antisimmetrica per scambio di due qualsiasi elettroni. La scriviamo nella forma:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \mathcal{A}\{\psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1), \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2\sigma_2), \dots, \psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N\sigma_N)\},$$

dove  $\mathcal{A}$  è l'operatore di antisimmetrizzazione. Il modo più rapido ed esplicito di rappresentare questa funzione è attraverso la forma di un determinante detto di Slater:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \begin{bmatrix} \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{bmatrix} \quad (12.4.1)$$

---

<sup>9</sup>Per chi volesse approfondire questo argomento può consultare H. Bruus, K. Flensberg "Many body quantum theory in condensed matter physics", Oxford Press (2018).

Questa forma ha la giusta simmetria perché scambiando due colonne cambia il segno del determinante. Notate che lo stato  $|\Psi_0\rangle$  è normalizzato a uno se le funzioni  $\psi$  sono ortonormali. Nel seguito useremo una scrittura compatta per questa funzione scrivendo:

$$|\Psi_0(N)\rangle = \mathcal{A}\{\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}\} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\text{Det}\{\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}\}. \quad (12.4.2)$$

### 12.4.2 Operatori di creazione e distruzione Fermionici

Ripartiamo dalla funzione d'onda  $|\Psi_0(N)\rangle$  scritta sopra come determinante di Slater. Ora consideriamo  $N + 1$  elettroni rappresentati da altro determinante di Slater che chiamiamo  $|\Psi(N+1)\rangle$ . Questo è ottenuto aggiungendo alle  $N$  funzioni già presenti  $\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}$  un ulteriore funzione, a singolo elettrone, scelta sempre tra quelle della base  $\{\psi_\alpha\}$ . Chiamiamo tale generica funzione  $\psi_m$ . Possiamo rappresentare la nuova funzione  $|\Psi(N+1)\rangle$  **definendo un operatore di creazione  $c_m^\dagger$** , che applicato sullo stato  $|\Psi_0(N)\rangle$  crea il nuovo stato  $|\Psi(N+1)\rangle$ :

$$c_m^\dagger |\Psi_0(N)\rangle \equiv |\Psi(N+1)\rangle = \mathcal{A}\{\psi_m\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}\} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}}\text{Det}\{\psi_m\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}\}$$

Notate l'ordine scelto nell'operazione definita sopra: la funzione  $\psi_m$  è la prima a sinistra, cioè è la prima riga del determinante.

Vi faccio anche osservare che, nel caso  $\psi_m$  appartenesse al set degli stati già occupati  $\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}$ , la nuova funzione  $|\Psi(N+1)\rangle$  sarebbe nulla perché il determinante avrebbe due righe uguali (principio di esclusione di Pauli). Possiamo continuare e aggiungere ancora un'altra particella con funzione  $\psi_n$  generando così una funzione a  $N + 2$  elettroni:

$$|\Psi(N+2)\rangle = c_n^\dagger c_m^\dagger |\Psi_0(N)\rangle = \mathcal{A}\{\psi_n\psi_m\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}\} = \frac{1}{\sqrt{(N+2)!}}\text{Det}\{\psi_n\psi_m\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}\}$$

Nuovamente se  $\psi_n = \psi_m$  avremmo zero. Questo comporta il primo vincolo per l'operatore di creazione:

$$(c_m^\dagger)^2 = 0, \quad \text{per ogni } m. \quad (12.4.3)$$

La spiegazione di ciò è semplice ed è dovuta al principio di esclusione di Pauli: non posso mettere due elettroni nello stesso stato quantico. Inoltre notate che:

$$\begin{aligned} c_m^\dagger c_n^\dagger |\Psi_0(N)\rangle &= \mathcal{A}\{\psi_m\psi_n\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}\} \\ c_n^\dagger c_m^\dagger |\Psi_0(N)\rangle &= \mathcal{A}\{\psi_n\psi_m\psi_{\alpha_1}\psi_{\alpha_2}\cdots\psi_{\alpha_N}\} = -c_m^\dagger c_n^\dagger |\Psi_0(N)\rangle. \end{aligned} \quad (12.4.4)$$

dove l'ultima uguaglianza discende dal fatto che le funzioni  $\psi_m\psi_n$  sono scambiate dentro i due determinanti di Slater e quindi essi hanno segno opposto. Da questo deduciamo l'importante relazione di anticommutazione tra i due operatori di creazione:

$$\{c_m^\dagger, c_n^\dagger\} = c_m^\dagger c_n^\dagger + c_n^\dagger c_m^\dagger = 0, \quad (12.4.5)$$

valida per ogni  $m$  e  $n$  visto che sono stati generici.

Usando la definizione, appena data, possiamo anche riscrivere lo stesso stato a  $N$  elettroni,  $|\Psi_0(N)\rangle$ , applicando ripetutamente gli operatori di creazione sullo stato di vuoto, cioè lo stato senza elettroni. Infatti, se indico con il simbolo  $|0\rangle$  lo stato di vuoto, abbiamo:

$$|\Psi_0(N)\rangle = c_{\alpha_1}^\dagger c_{\alpha_2}^\dagger \cdots c_{\alpha_N}^\dagger |0\rangle$$

Questa scrittura così compatta rappresenta quello che in prima quantizzazione è il determinante di Slater.

Unitamente agli operatori di creazione è necessario definire anche quelli di distruzione che rimuovono elettroni da uno stato. Vediamo come. Chiamiamo con  $c_m$  l'operatore che rimuove la funzione  $\psi_m$  da uno stato a  $N + 1$  elettroni:

$$c_m |\Psi(N+1)\rangle = c_m \mathcal{A}\{\psi_m \psi_{\alpha_1} \psi_{\alpha_2} \cdots \psi_{\alpha_N}\} \equiv \mathcal{A}\{\psi_{\alpha_1} \psi_{\alpha_2} \cdots \psi_{\alpha_N}\}. \quad (12.4.6)$$

Se invece la funzione  $\psi_m$  non fosse presente dentro la funzione  $|\Psi(N+1)\rangle$  allora l'azione di  $c_m$  è definita dare valore nullo:

$$c_m \mathcal{A}\{\psi_{\alpha_1} \psi_{\alpha_2} \cdots \psi_{\alpha_N}\} = 0, \quad \text{se } \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N \neq m,$$

non posso distruggere qualcosa che non c'è. Questo comporta peraltro il risultato che applicare due volte lo stesso operatore di distruzione su uno stato da sempre valore nullo:

$$c_m^2 \mathcal{A}\{\psi_m \psi_{\alpha_1} \psi_{\alpha_2} \cdots \psi_{\alpha_N}\} = 0.$$

Data la generalità di  $\psi_m$ , si ha il vincolo:

$$(c_m)^2 = 0, \quad \text{per ogni } m. \quad (12.4.7)$$

Anche in questo caso questa relazione ci dice che non posso distruggere due elettroni nello stesso stato quantico. Inoltre, nel caso in cui la funzione  $\psi_m$ , non si trovasse in prima riga del determinante, come invece era in Eq.(12.4.6), occorre **sempre portarla in prima riga**, prima di far agire l'operatore di distruzione, tenendo opportunamente conto del numero totale di trasposizioni fatte per portarcela e ricordando che per ogni scambio ho un fattore  $-1$ . Usando questa proprietà è possibile dimostrare in generale la seguente proprietà di anticommutazione degli operatori di distruzione:

$$c_n c_m \mathcal{A}\{\psi_{\alpha_1} \psi_{\alpha_2} \cdots \psi_m \cdots \psi_n \cdots \psi_{\alpha_N}\} = -c_m c_n \mathcal{A}\{\psi_{\alpha_1} \psi_{\alpha_2} \cdots \psi_m \cdots \psi_n \cdots \psi_{\alpha_N}\}$$

Da questo deduciamo, una relazione di anticommutazione, simile alla (12.4.5):

$$\{c_m, c_n\} = c_m c_n + c_n c_m = 0, \quad \text{per ogni } m, n \quad (12.4.8)$$

Concludo dandovi ancora due importanti risultati che non dimostrerò, ma che non sono difficili da verificare seguendo quanto vi ho esposto finora.

Se consideriamo l'applicazione mista di operatori di creazione insieme a quelli di distruzione, finora non discussa, otteniamo la seguente regola di anticommutazione:

$$\{c_m^\dagger, c_n\} = c_m^\dagger c_n + c_n c_m^\dagger = \delta_{m,n}. \quad (12.4.9)$$

Inoltre non è complicato dimostrare che l'operatore di distruzione  $c_m$  è l'hermitiano coniugato dell'operatore di creazione  $c_m^\dagger$ :

$$c_m = (c_m^\dagger)^\dagger \quad (12.4.10)$$

Chiudo questa parte ricapitolando le regole di anticommutazione degli operatori di creazione e distruzione:

$$\{c_m^\dagger, c_n^\dagger\} = 0, \quad \{c_m, c_n\} = 0, \quad \{c_m^\dagger, c_n\} = \delta_{m,n}. \quad (12.4.11)$$

### 12.4.3 Cambio di base e Operatori di campo

Per completezza, anche se noi non lo useremo, vorrei dire due parole sulla scelta della base. Come detto all'inizio gli operatori di creazione e distruzione possono essere introdotti abbinati ad ogni base completa di stati a singolo elettrone. Molto usata in materia condensata è la base dei momenti e spin  $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$ , che abbiamo ampiamente discusso in precedenza.

Cambiare base e quindi passare da una rappresentazione degli operatori ad un'altra è sempre possibile. Se indichiamo con  $|\alpha\rangle$  e  $|\nu\rangle$  due diverse basi sappiamo dalla meccanica quantistica ordinaria come si trasformano gli stati:

$$|\nu\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| \nu \rangle = \sum_{\alpha} \langle \nu| \alpha\rangle^* |\alpha\rangle$$

da qui discende la trasformazione degli operatori. Sappiamo infatti come operano sul vuoto gli operatori di creazione:

$$c_{\nu}^\dagger |0\rangle = |\nu\rangle = \sum_{\alpha} \langle \nu| \alpha\rangle^* |\alpha\rangle = \sum_{\alpha} \langle \nu| \alpha\rangle^* c_{\alpha}^\dagger |0\rangle.$$

Questa relazione si può dimostrare essere vera per ogni stato il che comporta il seguente cambio di base:

$$c_{\nu}^\dagger = \sum_{\alpha} \langle \nu| \alpha\rangle^* c_{\alpha}^\dagger, \quad c_{\nu} = \sum_{\alpha} \langle \nu| \alpha\rangle c_{\alpha} \quad (12.4.12)$$

Una base molto usata in teoria dei campi della materia condensata è la base continua della

posizione  $|\mathbf{r}, \sigma\rangle$  con i corrispondenti operatori di creazione e distruzione detti operatori di campo. In questo caso possiamo infatti definire l'operatore campo  $\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$  quell'operatore che applicato al vuoto crea un elettrone nell'autostato della posizione con autovalore  $\mathbf{r}$  e componente  $z$  dello spin pari a  $\sigma$ , il suo hermitiano coniugato è  $\Psi_\sigma(\mathbf{r})$  che distrugge (se presente) un elettrone in  $\mathbf{r}$  con spin  $\sigma$ . Il cambio di base, tipicamente usato, è quello che lega lo spazio reale e momenti. La base dei momenti è  $|\alpha\rangle = |\mathbf{k}, \sigma\rangle$  e abbiamo quindi la rappresentazione:

$$\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger, \quad \Psi_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}, \sigma}$$

Infine, usando le regole di anticommutazione dei  $c_\alpha^\dagger, c_\alpha$ , date in Eq.(12.3.3) e il cambio di base, sopra scritto, si ottengo le regole di anticommutazione per gli operatori di campo:

$$\{\Psi_\sigma(\mathbf{r}), \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')\} = \{\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}), \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}')\} = 0, \quad \{\Psi_\sigma^\dagger(\mathbf{r}), \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}')\} = \delta_{\sigma, \sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

con  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  la delta di Dirac.

#### 12.4.4 Scrittura degli operatori in seconda quantizzazione

Finora abbiamo introdotto gli operatori di creazione e distruzione utilizzandoli per scrivere in modo molto compatto una funzione d'onda a molti elettroni. Abbiamo anche capito che questi operatori variano il numero di particelle e quindi non operano all'interno di uno dato spazio di Hilbert a numero di particelle fissato. Lo spazio in cui operano è chiamato spazio di Fock<sup>10</sup> che è somma diretta di spazi di Hilbert a diverso numero di particelle, incluso lo spazio vuoto.

Per rendere però efficiente tutta questa procedura occorre anche rappresentare un generico operatore in seconda quantizzazione, cioè in funzione degli operatori di creazione e distruzione. Gli operatori che incontriamo, quando trattiamo molti elettroni sono, per quanto ci riguarda, di due tipi:

- **operatori a singola particella,**
- **operatori a due particelle.**

Operatori a particella singola sono quelli scrivibili nella forma:

$$H_1 = \sum_{i=1}^N h(i)$$

dove  $h(i)$  è l'operatore relativo alla particella  $i$ -esima. Per esempio:

$$h(i) = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i)$$

---

<sup>10</sup> nome del suo inventore che lo introdusse nel 1932.

con il termine cinetico più quello di potenziale di singola particella. Quelli invece a due particelle sono del tipo:

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(i, j)$$

con  $V(i, j)$  che vede coinvolte l'interazione tra due particelle. L'esempio tipico è il termine di interazione Coulombiana tra due elettroni:

$$V(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Senza entrare nel dettaglio della dimostrazione vi scrivo il risultato di come scrivere il generico operatore a singola particella  $H_1$  o quello a due particelle,  $H_2$ , in funzione degli operatori  $c_m^\dagger, c_m$ .

### Operatori a singola particella:

$$H_1 = \sum_{m,n} h_{m,n} c_m^\dagger c_n, \quad (12.4.13)$$

dove  $h_{m,n}$  è il seguente volere medio:

$$h_{m,n} = \langle m | h | n \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_m^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}).$$

### Operatori a due particelle:

$$\begin{aligned} H_2 &= \frac{1}{2} \sum_{klmn} V_{kl,mn} c_k^\dagger c_l^\dagger c_n c_m, \\ V_{kl,mn} &= \langle kl | V | mn \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_k^*(\mathbf{r}_1) \psi_l^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (12.4.14)$$

### Esempi

Vi presento ora qualche esempio che sarà utile per la parte di superconduttività. Inizio con scegliere come base di funzioni d'onda di singolo elettrone quella delle onde piane:

$$\psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} |\sigma\rangle.$$

In questo caso gli operatori di creazione e distruzione su questa base sono:  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, c_{\mathbf{k}\sigma}$ .

### Termine cinetico

Partiamo con la scrittura del termine cinetico, che vi riscrivo in prima e seconda quantizzazione:

$$K = - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \implies K = \sum_{m,n} K_{m,n} c_m^\dagger c_n.$$

Ora,  $K_{m,n}$  va calcolato sulla nostra base, usando la (12.4.13):

$$K_{m,n} \rightarrow K_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'} = \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m} \right] \psi_{\mathbf{k}'\sigma'}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{\sigma, \sigma'},$$

vediamo che su questa base il termine cinetico è diagonale. Quindi alla fine otteniamo:

$$K = \sum_{m,n} h_{m,n} c_m^\dagger c_n \implies K = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma},$$

### Termine Coulombiano

Scriviamo ora il termine a due corpi Coulombiano in prima e seconda quantizzazione:

$$V_{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \implies V_{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_{klmn} V_{kl,mn} c_k^\dagger c_l^\dagger c_n c_m,$$

dove  $V_{kl,mn}$  va calcolato sulla nostra base, usando la definizione (12.4.14):

$$\begin{aligned} V_{kl,mn} &\rightarrow V_{\mathbf{k}'_1 \sigma'_1 \mathbf{k}'_2 \sigma'_2, \mathbf{k}_1 \sigma_1, \mathbf{k}_2 \sigma_2} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_{\mathbf{k}'_1 \sigma'_1}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}'_2 \sigma'_2}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}(\mathbf{r}_2) \\ &= \delta_{\sigma'_1, \sigma_1} \delta_{\sigma'_2, \sigma_2} \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{i(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \mathbf{r}_2 - \mathbf{k}'_1 \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}'_2 \mathbf{r}_2)}. \end{aligned} \quad (12.4.15)$$

La scrittura generale del termine Coulombiano è perciò la seguente:

$$V_{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2} V_{\mathbf{k}'_1 \sigma'_1 \mathbf{k}'_2 \sigma'_2, \mathbf{k}_1 \sigma_1, \mathbf{k}_2 \sigma_2} c_{\mathbf{k}'_1 \sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2 \sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 \sigma_2} c_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}. \quad (12.4.16)$$

Questa espressione può essere riscritta in modo più chiaro tenendo conto che il potenziale di interazione è funzione solo della differenza  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Possiamo infatti utilizzare la sua trasformata di Fourier già definita nel Capitolo precedente, ve la ricordo:

$$V_c(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} V_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \frac{e^2}{\epsilon_0 \mathbf{q}^2} \quad \Leftrightarrow \quad V_c(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) = e^2 / (4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|) = \sum_{\mathbf{q}} V_c(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

Inserendo quest'ultima espressione nella (12.4.15) otteniamo una forma più chiara e compatta per l'interazione:

$$V_{\mathbf{k}'_1\sigma'_1\mathbf{k}'_2\sigma'_2,\mathbf{k}_1\sigma_1,\mathbf{k}_2\sigma_2} = V_c(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}_1-\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{k}'_2,\mathbf{k}_2+\mathbf{q}} \delta_{\sigma'_1,\sigma_1} \delta_{\sigma'_2,\sigma_2}. \quad (12.4.17)$$

La scrittura in seconda quantizzazione è quindi:

$$V_{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1\sigma_2} \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{q}} V_c(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}'_1\sigma_1}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\sigma_2} c_{\mathbf{k}_1\sigma_1} \delta_{\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}_1-\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{k}'_2,\mathbf{k}_2+\mathbf{q}} \quad (12.4.18)$$

Notate che così scritta si vede subito la conservazione dei momenti:  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2$ , cioè la somma dei due momenti,  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ , degli elettroni che vengono distrutti dagli operatori  $c_{\mathbf{k}_2\sigma'} c_{\mathbf{k}_1\sigma}$ , è uguale alla somma dei momenti,  $\mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2$ , degli elettroni che vengono creati dagli operatori  $c_{\mathbf{k}'_1\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\sigma'}$ . In Figura 12.13 vi ridisegno il corrispondente diagramma di questo processo. Il momento  $\mathbf{q}$  è il momento trasferito e l'intensità dell'interazione è rappresentata dalla trasformata di Fourier del potenziale Coulombiano  $V_c(\mathbf{q}) > 0$ .

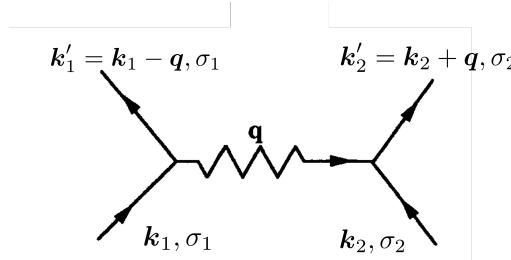


Figura 12.13: Scattering coulombiano repulsivo tra due elettroni con scambio di un momento  $\mathbf{q}$  e intensità del processo data da  $V_c(\mathbf{q}) > 0$ .

### Operatore numero

Chiudo questi esempi introducendo l'operatore numero associato ad un dato stato  $|\mathbf{k}\sigma\rangle$  della nostra base. Definisco l'operatore numero  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  come:

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (12.4.19)$$

Vediamo il suo significato applicandolo ad un generico stato  $|\Psi(N)\rangle$  ad  $N$  elettroni. Sapendo come operano gli operatori di creazione e distruzione abbiamo:

$$n_{\mathbf{k}\sigma} |\Psi(N)\rangle = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} |\Psi(N)\rangle = \begin{cases} 0 & \text{se } |\mathbf{k}\sigma\rangle \notin |\Psi(N)\rangle \\ 1 & \text{se } |\mathbf{k}\sigma\rangle \in |\Psi(N)\rangle \end{cases}$$

Quindi  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  **conta** se uno stato è occupato o meno. Scrivo anche l'operatore numero totale di particelle:

$$N_{op} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma},$$

che è la somma di tutti i singoli  $n_{\mathbf{k}\sigma}$ .