

Risoluzione dell'equazione di Schrödinger e calcolo della densità di portatori in uno slab di silicio

Francesco Guzzetta
Giulia Torregrossa

FONDAMENTI DI CALCOLO NUMERICO

Politecnico di Milano, AA2019-2020

Indice

1. Sommario
2. Introduzione al problema
 - 2.2 Equazione di Schrödinger
 - 2.3 Buca di potenziale
 - 2.4 Densità di portatori
 - 2.5 Calcolo di autovalori e autofunzioni
3. Codice MATLAB
 - 3.1 Schrödinger_1D
 - 3.2 Funzione En_esatti
 - 3.3 Confronto con autovalori esatti
 - 3.4 Funzione calcolo_n
4. Bibliografia

1. Sommario

Nel seguente progetto si intende calcolare la densità di portatori e l'andamento del potenziale in uno slab di silicio. Per farlo è stata risolta l'equazione di Schrödinger e sono state trovate le autofunzioni e gli autovalori relativi alla buca analizzata. Da qui si sono calcolate la densità di stati e la probabilità di occupazione di ciascun livello energetico da parte di uno stato.

2. Introduzione al problema:

Equazione di Schrödinger

L'equazione di Schrödinger è un'equazione differenziale alle derivate parziali, che vede come soluzione la funzione d'onda.

Questa funzione si può intendere come la rappresentazione dello stato di un elettrone; il modulo quadro della funzione infatti descrive la probabilità di trovare l'elettrone in una determinata porzione di spazio.

Normalizzando la funzione su tutto il dominio dunque, la probabilità di trovare la particella è pari a uno.

Considerando per semplicità il problema monodimensionale riferito ad una particella di massa m , data la sua quantità di moto p , l'energia cinetica della particella sarà:

$$E_k = \frac{p^2}{2m} \quad (1.1)$$

Supponiamo l'energia totale

$$E_{totale} = E_k + V_0$$

e considerando l'energia potenziale V_0 costante.

In accordo con i postulati di De Broglie e le relazioni di Plank, si può riscrivere la relazione energetica come :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 = \hbar\omega \quad (1.2)$$

Descrivendo la funzione di un'onda piana $\psi(x, t) = \psi_0 e^{i(kx - \omega t)}$ e derivandola una volta rispetto al tempo e due volte rispetto allo spazio si ottiene

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -i\omega \psi(x, t) \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = -k^2 \psi(x, t) \quad (1.4)$$

Ricavando e sostituendo ω e k dalle (1.3) e (1.4) e aggiungendo all'energia cinetica (1.1) un termine rappresentante l'energia potenziale si può dunque scrivere l'energia totale come

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x, t) \psi(x, t) \quad (1.5)$$

Questa viene indicata come equazione di Schrödinger.

Nel caso tridimensionale questa si presenta nella seguente forma:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x)\right) \psi(x,t) \quad (1.6)$$

Buca di potenziale

Considerato un profilo di potenziale costante nel tempo e descritto dalla seguente relazione

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{altrimenti} \end{cases}$$

in cui le pareti della buca di larghezza “a” sono assimilabili a infinito, la funzione dell’onda relativa ad una particella intrappolata all’interno è stazionaria, in quanto la probabilità di trasmissione dell’onda al di fuori delle pareti è nulla. Dunque la funzione si annullerà ai bordi.

Per risolvere il problema assegnato si cercheranno gli stati stazionari, cioè soluzioni dell’equazione

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad (1.7)$$

Oltre alle funzioni d’onda della forma

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (1.8)$$

Necessario sarà ottenere anche gli autovalori, calcolati come

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \quad (1.9)$$

Gli autovalori rappresentano i livelli di energia permessa della particella. Essi sono valori discreti, quantizzati in base ad n, che prende il nome di numero quantico.

Densità di portatori

Si definisce densità di portatori il numero di portatori di carica presenti per unità di volume. Per il calcolo della densità di portatori è necessario calcolare la densità di stati e moltiplicarla per la probabilità di occupazione del singolo stato.

La densità di stati descrive il numero di stati per ogni livello di energia disponibile ad essere occupati. La probabilità di occupazione invece rappresenta la probabilità di che lo stato stesso sia occupato da un elettrone.

Matematicamente dunque, considerando una buca tridimensionale, si può calcolare come:

$$n_q(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E)f(E)dE \quad (1.10)$$

Con $g(E)$ funzione del numero di stati:

$$g(E, E_c(x)) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c(x))^{1/2} \quad \text{con } E \geq E_c(x) \quad (1.11)$$

ed $f(E)$ probabilità di occupazione di Maxwell-Boltzmann:

$$f(\psi_n(x), E) = e^{\left(-\frac{E + q\psi_n(x)}{k_b T} \right)} \quad (1.12)$$

In questo caso si è analizzato il caso di uno slab di semiconduttore, nel quale il calcolo della probabilità di occupazione è stato svolto sostituendo i diversi autovalori e le rispettive autofunzioni.

Moltiplicando dunque le due funzioni si giunge alla seguente:

$$n_q(x) = \int_{E_c}^{+\infty} g(E)f(\psi_n(x), E)dE = \sum_i |\psi_i(x)|^2 \int_{E_c}^{+\infty} g_{3-d}(E)f(\psi_n(x), E)dE \quad (1.13)$$

Dove:

$$\begin{cases} g_2 = \frac{m_n}{\pi \hbar^2} \quad \text{per } d = 1 \\ g_1 = \sqrt{\frac{m_n}{\pi \hbar^2}} (E - E_i)^{-1/2} \quad \text{per } d = 2 \end{cases}$$

E' importante sottolineare che il valore di densità di portatori è strettamente legata al drogaggio del materiale analizzato, in quanto in base al drogaggio il livello di fermi (E_f) si porta a un valore diverso dal valore del livello di fermi intrinseco ($E_f = E_i$ per il silicio intrinseco).

Calcolo di autovalori e autofunzioni dall'equazione di Schrödinger

Per il calcolo delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger monodimensionale tempo indipendente è stato sfruttato il metodo delle differenze finite.

Tale metodo consiste nel trasformare l'equazione differenziale studiata, in una matrice di equazioni che risolta porterà ad ottenere autovalori e autofunzioni. Queste a loro volta sono le soluzioni approssimate dell'equazione differenziale di partenza.

È stato prima discretizzato il dominio in N nodi equispaziati. Così facendo la funzione d'onda è espressa come vettore:

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \vdots \\ \psi(x_n) \end{bmatrix}$$

Si può calcolare la derivata di ψ al primo ordine rispetto a x in un generico punto x_i come:

Derivata in avanti:

$$\left. \frac{d\psi(x_i)}{dx} \right|_{forward} = \frac{\psi(x_{i+1}) - \psi(x_i)}{\Delta}$$

Derivata all'indietro:

$$\left. \frac{d\psi(x_i)}{dx} \right|_{backward} = \frac{\psi(x_i) - \psi(x_{i-1})}{\Delta}$$

E di conseguenza ricavare la derivata seconda rispetto a x di ψ in un generico punto x_i come:

$$\frac{d^2\psi(x_i)}{dx^2} = \frac{\left. \frac{d\psi(x_i)}{dx} \right|_{forward} - \left. \frac{d\psi(x_i)}{dx} \right|_{backward}}{\Delta}$$

$$\frac{d^2\psi(x_i)}{dx^2} = \frac{\frac{\psi(x_{i+1}) - \psi(x_i)}{h} - \frac{\psi(x_i) - \psi(x_{i-1}))}{h}}{\Delta}$$

$$\frac{d^2\psi(x_i)}{dx^2} = \frac{\psi(x_{i+1}) - 2\psi(x_i) + \psi(x_{i-1}))}{\Delta^2}$$

Sostituendo nell'equazione di Schrödinger e riordinando l'equazione si ottiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{\Delta^2} + V_i\psi_i = E\psi_i$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2}\psi_{i-1} + \left(\frac{\hbar^2}{m\Delta^2} + (V_i - E)\right)\psi_i - \frac{\hbar^2}{2m\Delta^2}\psi_{i+1} = 0$$

Ipotizzando una buca a pareti di altezza infinita si può imporre l'annullamento della funzione d'onda agli estremi del dominio (pareti della buca). Così facendo si possono definire le condizioni al contorno di Dirichlet come:

$$\begin{cases} \psi_1 = 0 \\ \psi_n = 0 \end{cases}$$

Il problema in forma matriciale assume adesso la forma:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} & \left(\frac{\hbar^2}{m\Delta^2} + (V_1 - E)\right) & -\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} & \left(\frac{\hbar^2}{m\Delta^2} + (V_2 - E)\right) & -\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \left(\frac{\hbar^2}{m\Delta^2} + (V_{n-1} - E)\right) & -\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \psi_2 \\ \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_{n-2} \\ \psi_{n-1} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

3. Codice Matlab

Le costanti utilizzate nel codice sono:

```
%% MAIN

%Costanti
q = 1.60217662e-19; % [C] carica elettrone
mh = 1.6398e-31; % [Kg] massa lacuna
h = 6.6261e-34; % [J s] costante di Plank
kb = 1.38064852e-23; % [J K^-1] costante di Boltzman
T = 300; % [K] temperatoura in kelvin
ht = 1.0545718e-34; % [J s] costante di plank (tagliata)
m0 = 9.9359e-31; % [m] massa elettrone
Nd = 1e22; % [m^-3] concentrazione di drogaggio in un m^-3

e0 = 8.85e-12; % [F m^-1] costante dielettrica nel vuoto
er = 5.4; % [/] costante dielettrica nel material
Eg = 1.1082*q; % [J]

Nc = sqrt(((m0*kb*T/(ht^2*pi))^3) / 2); % [m-3]
Nv = sqrt(((mh*kb*T/(ht^2*pi))^3) / 2); % [m-3]
ni = sqrt(Nc * Nv) * exp(-(Eg/2)/(kb*T)); % [m-3]
```

Funzione Schrödinger_1D

```
function [En, psi] = Schrodinger_1D(dx, V, autovalori, m0, h, N)

% Matrice H
e = ones(N,1);
H = -(h/2/pi/dx)^2/2/m0*spdiags([1*e -(2*e+V) 1*e],-1:1, N, N);

%condizione al contorno
H(1,1)=1;
H(N,N)=1;
H(1,2)=0;
H(N,N-1)=0;

% Calcolo autovalori ed autovettori
[F,D] = eigs(H,autovalori,'smallestabs');
En = D;

psi = sqrt(1/dx)*F(:,1:autovalori)';
```

La funzione ha lo scopo di calcolare gli autovalori (E_n) e le autofunzioni ($\psi - psi$) in una buca di potenziale con un profilo di potenziale V .

Per i calcoli è stata definita una matrice H per la quale sono stati cercati solo gli autovalori (e le rispettive autofunzioni) più piccoli, attraverso la funzione *eigs* già presente in Matlab.

Prima di effettuare i calcoli sono state assegnate le condizioni al contorno del problema, indispensabili per la risoluzione del sistema.

Degli autovalori possibili ne sono stati considerati solo un numero limitato; questo è dovuto al fatto che non tutte le soluzioni di tale sistema avrebbero avuto una valenza fisica.

Il codice è stato inoltre ottimizzato rispetto alla versione¹ precedente relativamente al modo in cui veniva definita la matrice e rispetto al calcolo degli autovalori, ottenendo notevoli miglioramenti nelle prestazioni e nella velocità di calcolo.

I valori sono stati analizzati modificando l'ampiezza della buca e mantenendo invariato l'intervallo dx tra due nodi adiacenti.

Qui vengono riportate le tempistiche di calcolo delle soluzioni con le due versioni del codice:

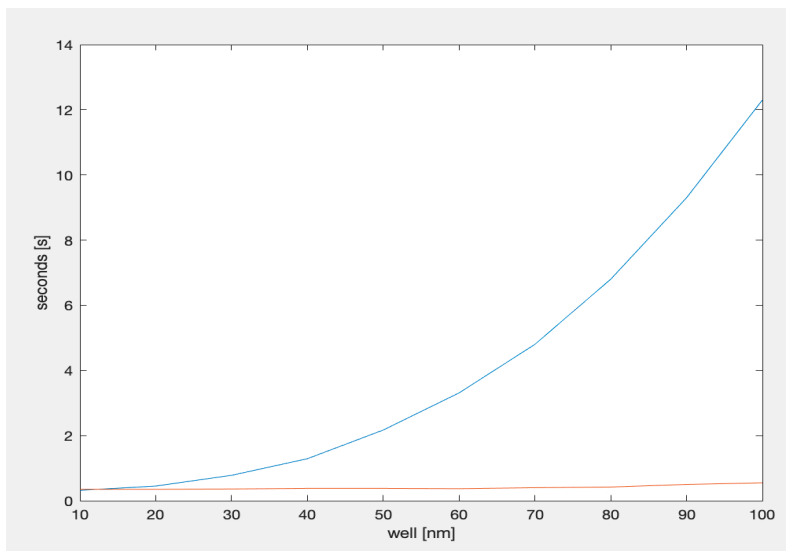


Figura 1 In Blu la prima versione del codice, In Arancione la versione ottimizzata

Funzione En_esatti

```
function [En_esatti, psi_esatte] = En_esatti(autovalori, m, a, h, x)
%% autovalori esatti
En_esatti = zeros(autovalori, 1);
for i = 1:autovalori
    En_esatti(i) = (i^2*(h^2))/(8*m*(a^2));
    psi_esatte(i,:) = sqrt(2/a)*sin((i*pi*x)/a);
end
end
```

La funzione En_esatti ha lo scopo di definire i valori esatti degli autovalori e delle autofunzioni per valutare l'accuratezza del codice e l'errore nelle soluzioni numerica.

1. La versione precedente del codice viene riportato in appendice

Confronto con autovalori esatti

Confrontando gli autovalori esatti con quelli calcolati attraverso il metodo delle differenze finite con l'equazione di Schrödinger, possiamo notare che diminuendo l'intervallo tra due nodi successivi (dx) l'errore tra le soluzioni tende a diminuire.

Prendendo infatti come esempio l'errore relativo al primo autovalore esatto e quello calcolato numericamente rispetto a dx otteniamo:

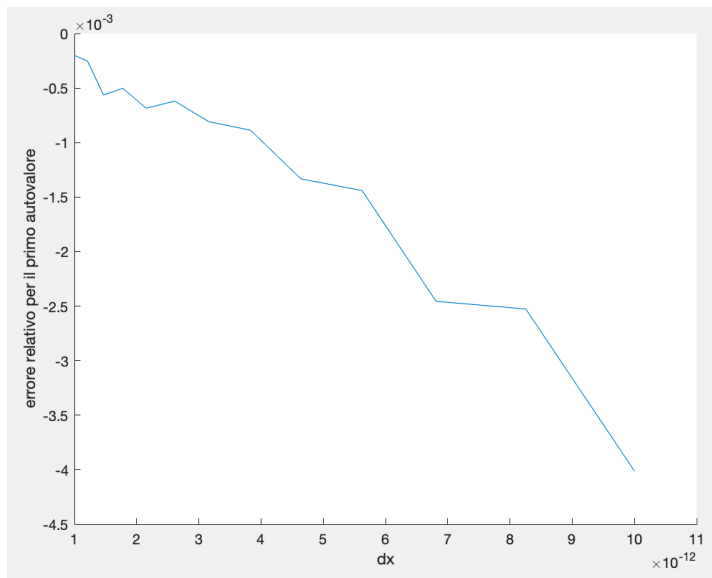


Figura 2

Inoltre rappresentando gli errori tra i primi 30 autovalori al variare del dx possiamo notare che più grande è l'autovalore, maggiore è l'errore rispetto al valore esatto.

Il peggioramento dell'errore per gli autovalori più grandi non influenza eccessivamente il calcolo dei portatori nello slab di semiconduttore considerato, in quanto gli autovalori più piccoli saranno quelli più influenti per suddetto calcolo.

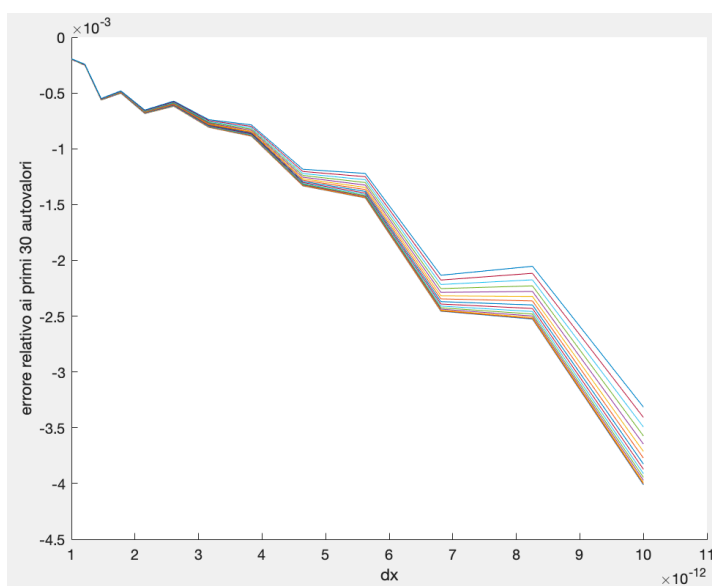


Figura 3

Funzione calcolo_n

```
function [n, fun] = calcolo_n(Eg, kb, T, a,autovalori, m, Ef, ht, x, En,psi)

fun = zeros(autovalori,numel(x));
f = zeros(autovalori,numel(x));
qn = zeros(1,numel(x));

for i = 1:autovalori
Ei = En(i);
f(i,:) = kb*T*exp(-(Ei+Ef)./(kb*T)).*(abs(psi(i,:)).^2);
g2d = m/(pi*ht^2);
fun(i,:) = f(i,:).*g2d;
end

for i = 1:autovalori
n = n + fun(i,:);
end
end
```

La funzione *calcolo_n* è stata usata per il calcolo della concentrazione dei portatori nel caso di uno slab di semiconduttore, il calcolo nel caso specifico assume la forma:

$$n(x) = \int_{E_c}^{+\infty} g(E)f(\varphi(x),E)dE = \sum_i |\psi_i(x)|^2 \int_{E_i}^{\infty} g_{3-d}(E)f(\varphi(x),E)dE$$

dove

$$\begin{cases} g_2 = \frac{m_n^*}{\pi \hbar^2} & \text{per } d = 1 \\ g_1 = \sqrt{\frac{m_n^*}{2\pi^2 \hbar^2}} (E - E_i)^{-\frac{1}{2}} & \text{per } d = 2 \end{cases}$$

E rappresenta l'energia, $g(E, E_c(x))$ è la densità di stati, $f(\varphi_n(x), E)$ è la densità di probabilità di occupazione, $E_c(x)$ è l'energia di fondo banda della banda di conduzione, m_n^* rappresenta la massa elettronica effettiva, la costante di Boltzman è espressa come k_b , T è la temperature del cristallo di silicio.

Il calcolo della concentrazione di portatori è stato svolto utilizzando g_2 ovvero per $d = 1$ Modificando la larghezza della buca a partire da un valore di $10^{-9} m$ fino ad arrivare a un valore di $10^{-7} m$ mentre sono stati lasciati inalterati gli altri parametri della buca.

Nel caso specifico i valori di riferimento sono stati:

```
% potenziale di fermi intrinseco
Ef0 = Eg/2+kb*T*log(sqrt(Nc/Nv));           %[J]

% dati buca
buca = logspace(-9, -7, 20);               %[m]

% concentrazione portatori intrinseca
ni = sqrt(Nc * Nv) * exp(-(Eg/2)/(kb*T))    %[m-3]
```

In queste condizioni i risultati ottenuti sono riportati nell'immagine:

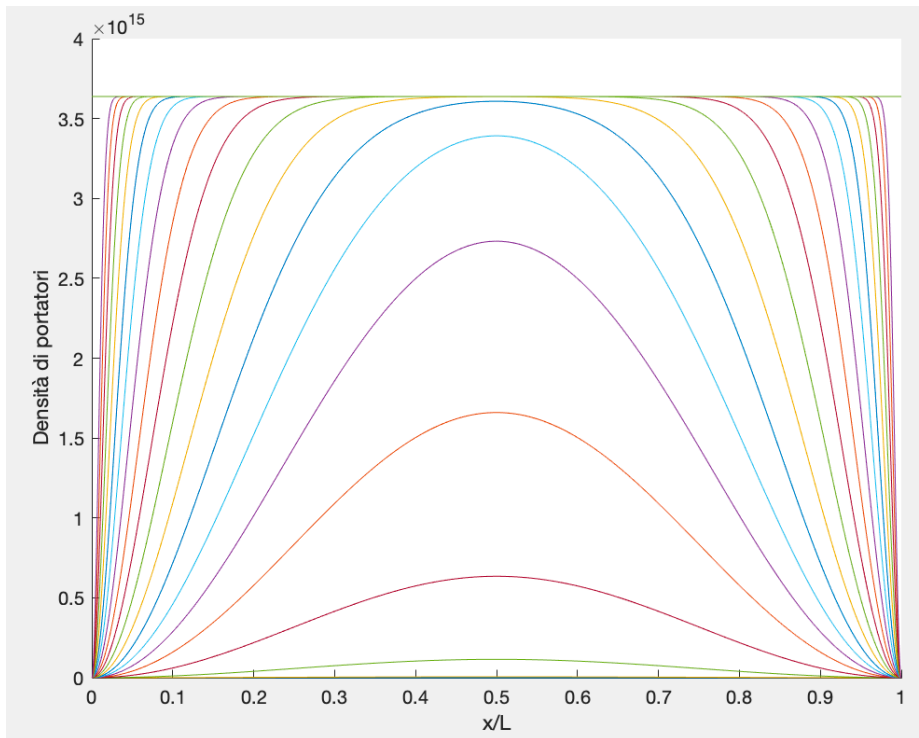


Figura 4 l'asse delle ascisse riporta il valore normalizzato della larghezza della buca. La linea verde superiore rappresenta il valore intrinseco del silicio.

Si può notare che per larghezze della buca molto inferiori a 10^{-8} m (rappresentati dalle curve notevolmente più basse) la densità di portatori non raggiunge il valore intrinseco in quanto solo pochi stati vengono occupati. Al contrario per una buca di larghezza maggiore di 10^{-8} m più stati vengono occupati fino al raggiungimento della densità intrinseca di portatori del silicio (curve con fronti molto ripidi).

Infatti per una buca più larga gli autovalori tenderanno ad avvicinarsi tra loro e a collocarsi nelle vicinanze di E_c .

Nel caso del silicio drogato con Nd pari a $10^{22} \text{ [m}^{-3}\text{]}$ il grafico è analogo, con l'unica differenza che il valore al quale si assestano le curve è circa il valore del drogaggio stesso, poiché è nettamente maggiore della densità intrinseca e dunque il valore dei portatori è assimilabile a Nd.

Nel caso specifico i valori di riferimento sono stati:

```
% potenziale di fermi
Ef = Ef0 - kb*T*log((Nd/(ni)))           %[J]

% dati buca
buca = logspace(-9, -7, 20);             %[m]
```

In queste nuove condizioni otteniamo:

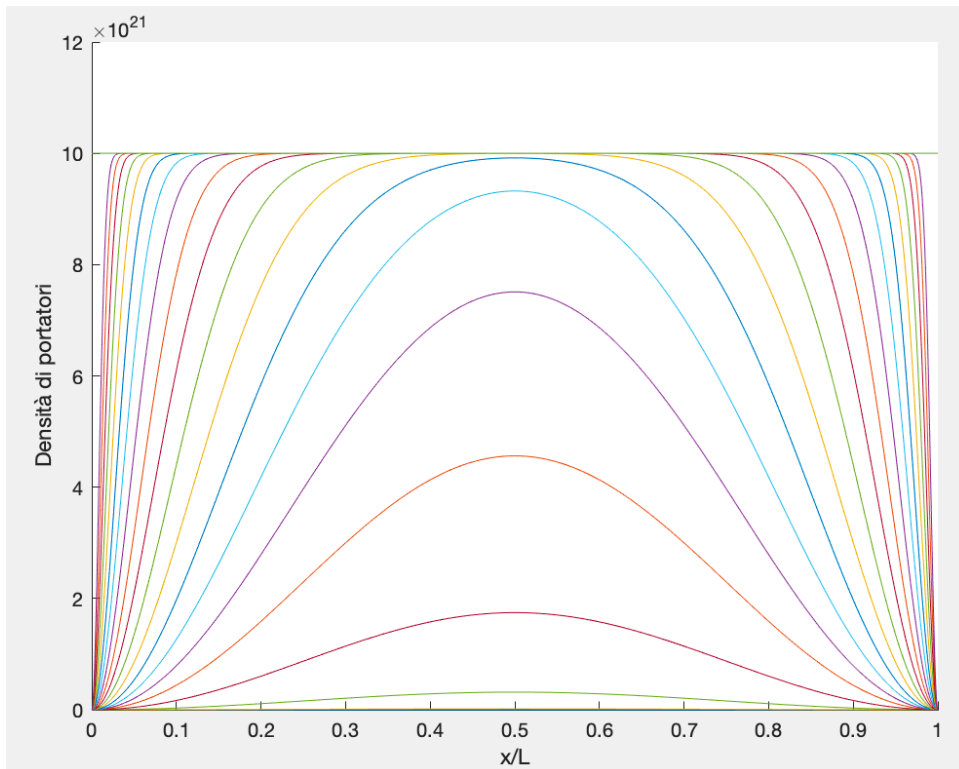


Figura 5 l'asse delle ascisse riporta il valore normalizzato della larghezza della buca. La linea verde superiore rappresenta il valore del silicio drogato.

Le considerazioni svolte per il caso intrinseco valgono anche con queste nuove condizioni con l'unica differenza che per un materiale drogato è più facile per i portatori localizzarsi nella banda di conduzione. Da qui il notevole aumento dei portatori.

Appendice

```
function [En,psi] = Schrödinger_1D_ver1(dx, V, autovalori, m0, h, N);

% Costruzione della Matrice per la risoluzione dell'Eq.
H = diag([(-(h/2/pi/dx)^2/2/m0)*ones(1,N-1) ],-1) + ...
      diag([(-(h/2/pi/dx)^2/2/m0)*ones(1,N-1)],1) + ...
      diag((h/2/pi/dx)^2/m0+V));

%condizione al contorno
H(1,1)=1;
H(N,N)=1;
H(1,2)=0;
H(N,N-1)=0;

% Calcolo autovalori ed autovettori
[F,D] = eig(H);

W = diag(D);

[En, kk] = sort(W, 'ascend');

En = En(1:autovalori);

psi_completa = F(:,kk);

psi = sqrt(1/dx)*psi_completa(:,1:autovalori)';
```

Bibliografia:

1. Quantum Corrected Drift Diffusion Models for Transport in Semiconductor Devices
- Carlo de Falco, Emilio Gatti, Andrea L. Lacaita, Riccardo Sacco
2. Advanced semiconductor fundamentals – Robert f. Pierret ()
3. *Scientific Computing with MATLAB and Octave* - Alfio Quarteroni, Fausto Saleri, Paola Gervasio, Quarta Edizione, ed. Springer
4. Chemisorption on semiconductors: The role of quantum corrections on the space charge regions in multiple dimensions - Francesco Ciucci, Carlo de Falco, Marcelo I. Guzman, Sara Lee, and Tomonori Honda (2012)