

Prof. Francesco Ambrosio

Nothing is perfect!

Come imperfezioni e difetti **colorano** il nostro mondo



PLS Chimica 2025 – I colori della chimica

Di cosa mi occupo

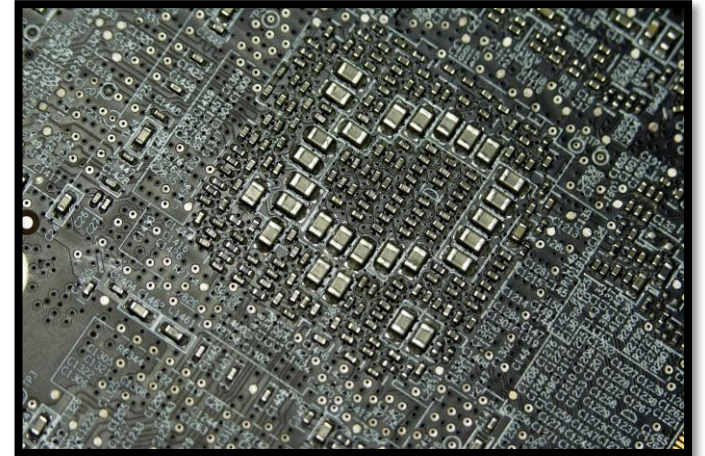
Principalmente di materiali innovativi
per applicazioni **elettroniche** ed **energetiche**

LED

Celle solari



Transistors



Come me ne occupo

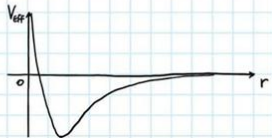
Sviluppo di teoria

Implementazione

OTTENGO ALLORA

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] u = E u$$

HO QUINDI UN PROBLEMA UNIDIMENSIONALE CON POTENZIALE EFFICACE $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}$



HO ALLORA:

- $E > 0 \Rightarrow$ STATI DI DIFFUSIONE
- $E < 0 \Rightarrow$ STATI LEGATI $\Rightarrow$ LIVELLI QUANTIZZATI

IL CASO INTERESSANTE È DATO DAGLI STATI LEGATI $\Rightarrow$ STUDIO $E < 0$

RICORDANDO CHE ABBIAMO POSTO LA CONDIZIONE DI NORMALIZZAZIONE COME $\int_0^{+\infty} |R(r)|^2 r^2 dr = 1$
 $\Rightarrow \int_0^{+\infty} |u(r)|^2 dr = 1 \Rightarrow u(r) \xrightarrow{r \rightarrow +\infty} 0$

STUDIO I CASI LIMITE:

- HO $r \rightarrow 0$

L'EQUAZIONE È $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - E \right] u = 0$, $V(r) = \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

HO ALLORA CHE $V(r)$ ESPLODE PIÙ LENTAMENTE DI $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}$

$\Rightarrow$ POSSO SCRIVERE $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} u = 0 \Rightarrow \frac{d^2 u}{dr^2} = \frac{l(l+1)}{r^2} u$

$\Rightarrow u(r) \sim r^{l+1}$, $\frac{du}{dr} \sim (l+1)r^l$, $\frac{d^2 u}{dr^2} \sim l(l+1)r^{l-1}$

ALLORA SE $V=0 \left(\frac{1}{r} \right) \Rightarrow R(r) = \frac{u(r)}{r} \sim r^l$ PER $r \rightarrow 0$

- HO $r \rightarrow +\infty$

L'EQUAZIONE È $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - E \right] u = 0$. HO CHE I POTENZIALI VANDO A ZERO

Carta e penna



Il mio povero
laptop

Server di
calcolo

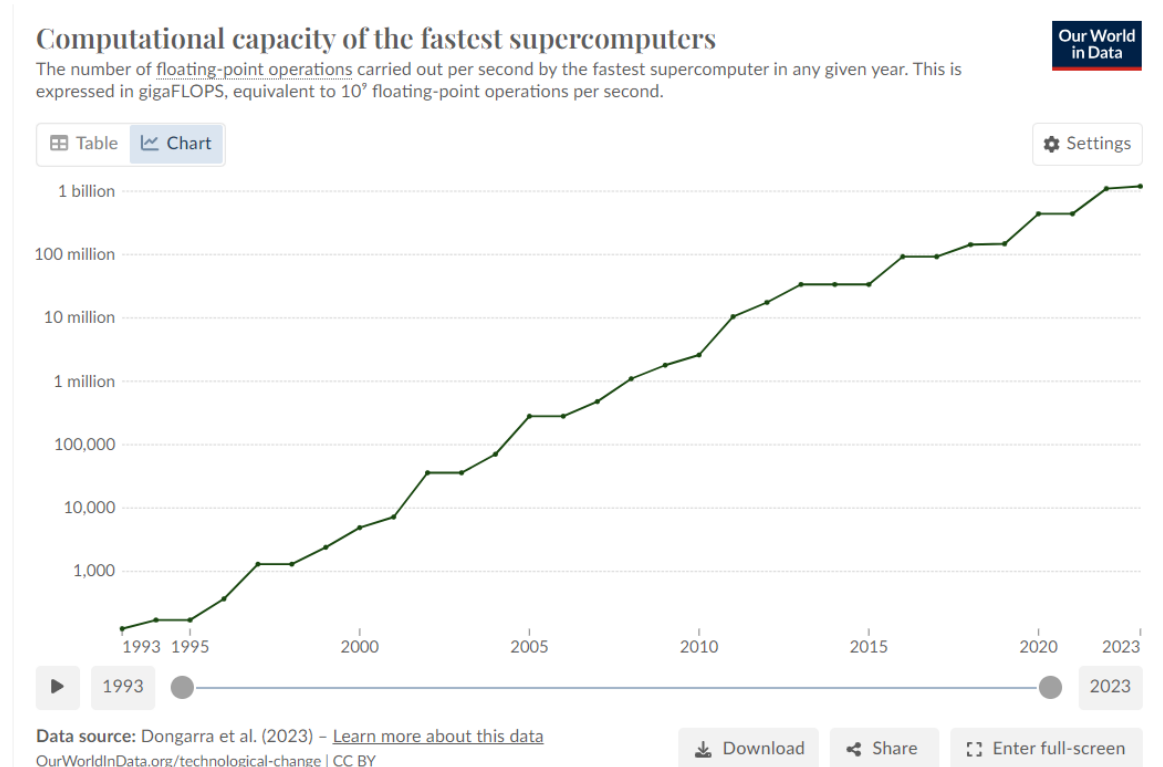


Teoria, esperimento e il ruolo delle nuove tecnologie



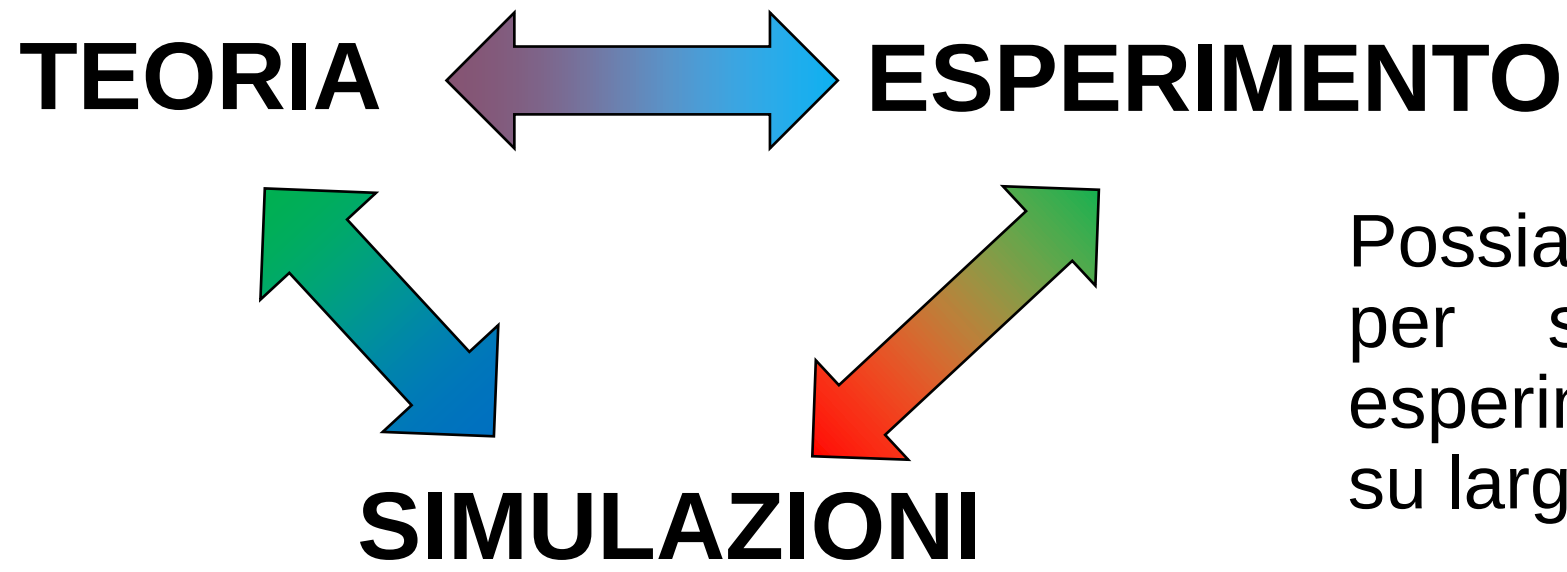
“If Ptolemy had the access to a supercalculator, he would have used it to prove that the sun moves around the Earth.”

L'incremento costante nella potenza di calcolo (**hardware**) e lo sviluppo di algoritmi di intelligenza artificiale (**software**) ci obbligano a re-immaginare il progresso scientifico.



Teoria, esperimento e il ruolo delle nuove tecnologie

Questo rapido cambiamento sta rivoluzionando il classico approccio alla scienza...

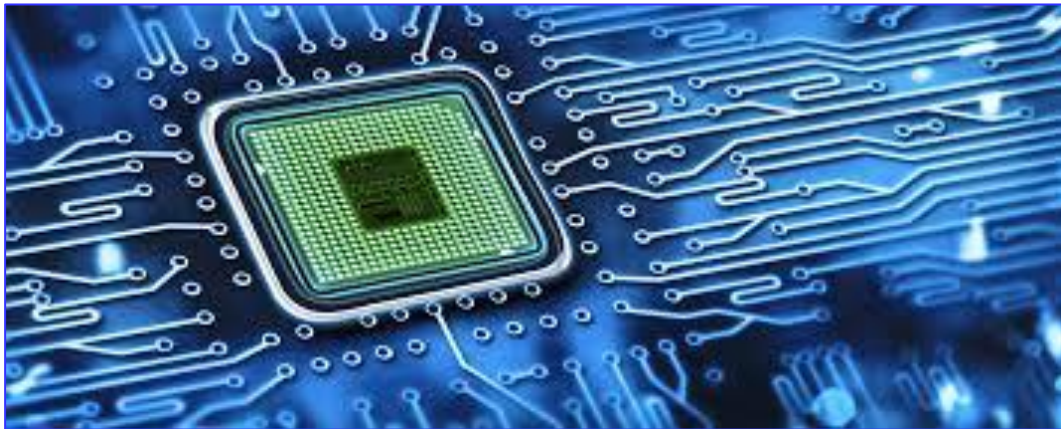


Possiamo usare le simulazioni per spiegare l'esito di un esperimento o testare una teoria su larga scala!

Perché i difetti?

“Do not seek perfection. None exists. All we can do is strive.”

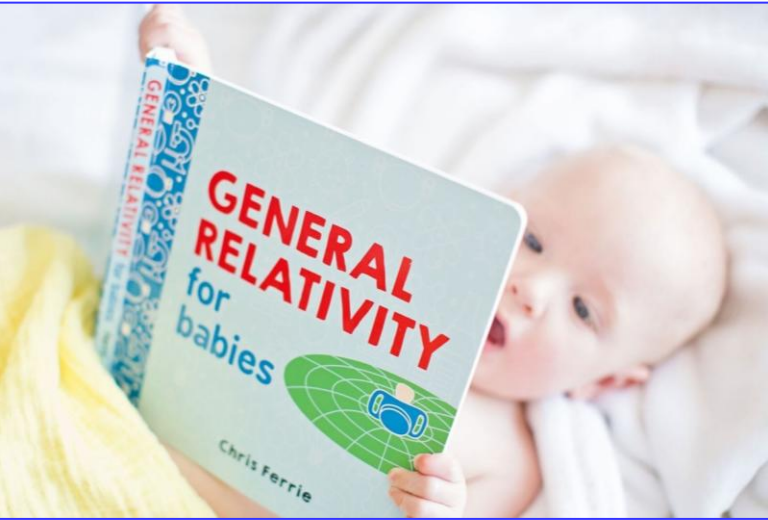
Ho scelto di parlarvi dei difetti nei semiconduttori anche per un motivo extra-scientifico: viviamo in una società che ci propone spesso **modelli di perfezione irrealistici**.



Mi piaceva l'idea di mostrarvi che, persino nei materiali più tecnologici, sono proprio i **difetti** a rendere possibile gran parte del loro funzionamento.

Avviso di servizio: sto per mentirvi...

...ma non preoccupatevi, è tutto normale per una sana istruzione



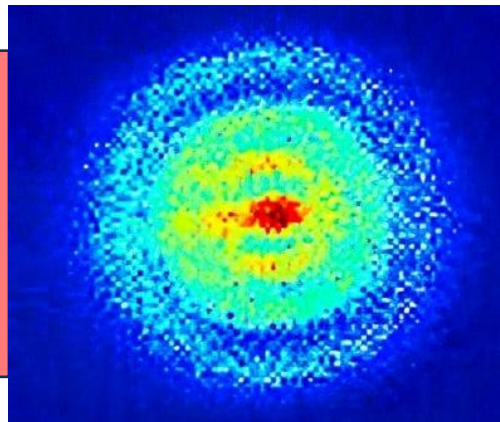
Disclaimer: ciò che ascolterete nei prossimi minuti saranno, per larga parte, cosiddette **bugie per bambini**.

Definizione di bugie per bambini: Spiegazioni semplificate che diamo per aiutare le persone (in particolare i bambini *ma non solo loro*) a comprendere idee complesse prima che siano pronte per la verità completa. Queste non sono vere e proprie bugie, ma trampolini di lancio, utili semplificazioni che rendono l'apprendimento gestibile (ed evitano domande *scomode*).

Prendiamo ad esempio l'atomo

Bugia

Gli elettroni orbitano intorno al nucleo come i pianeti intorno al Sole

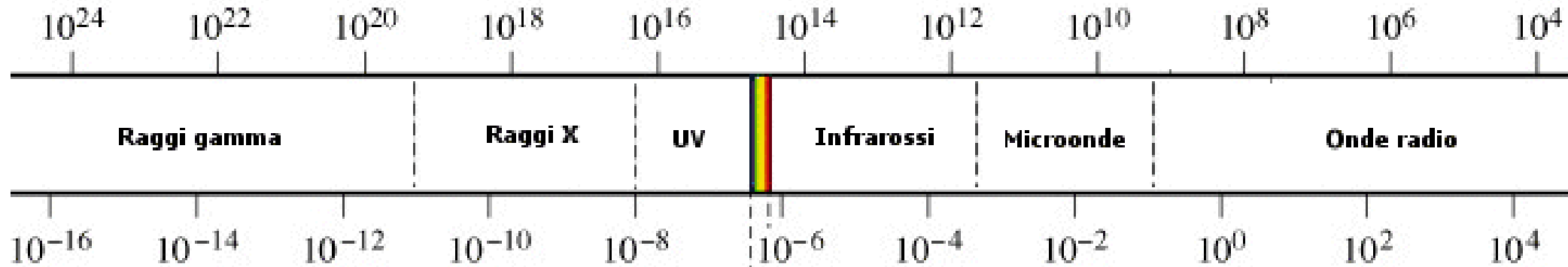


«Verità»

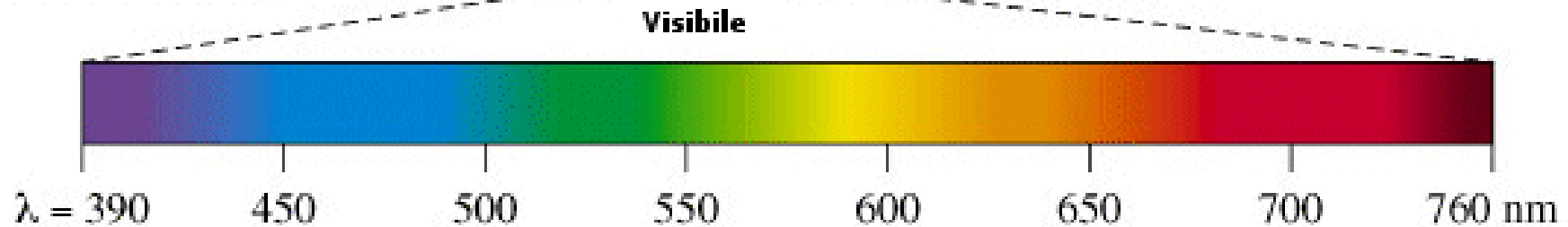
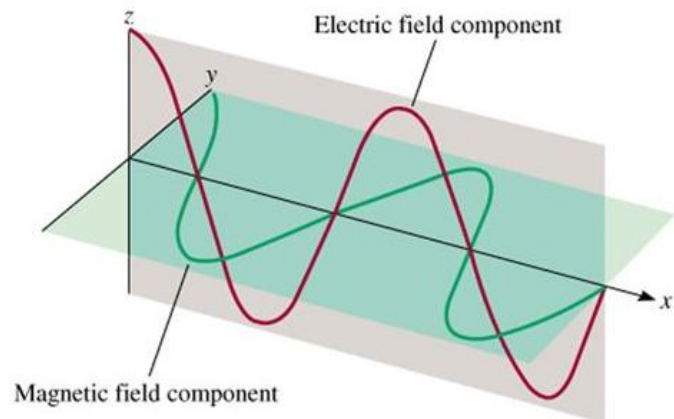
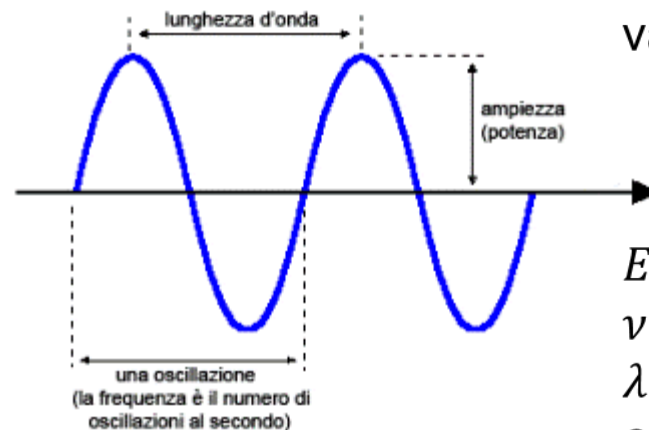
La quantomeccanica ci dice che gli elettroni non descrivono orbite intorno al nucleo ma «esistono» come «nuvole» di probabilità

Lo spettro elettromagnetico

Frequenza (Hz)



Lunghezza d'onda (m)



Ricordiamo che per la radiazione elettromagnetica vale:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$E = h\nu$$

E energia, h =costante di Planck

ν frequenza

λ lunghezza d'onda

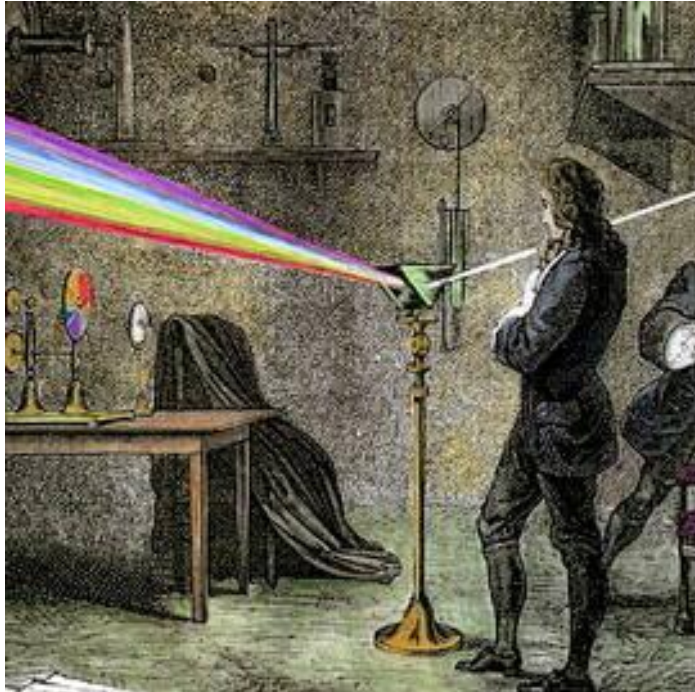
c velocità della luce nel vuoto

Prime prove di interazione luce-materia

Qual è il colore della luce solare?

Risposta esatta: Bianco

Eppure al tramonto... A causa della maggiore diffusione della luce blu, ci può *apparire* rosso/giallo quando è basso all'orizzonte.

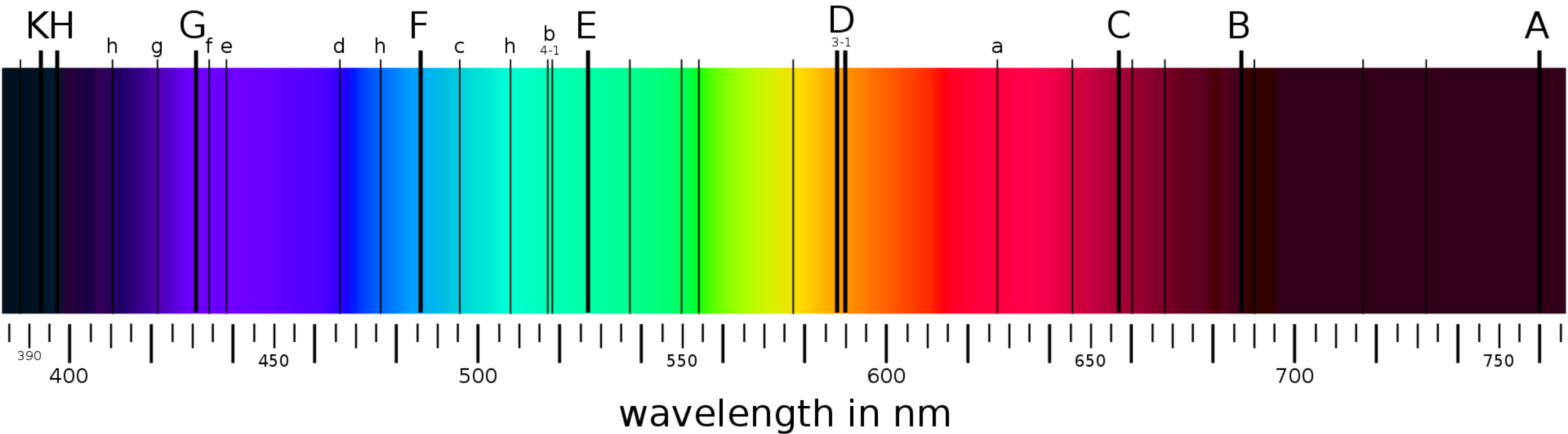


Fatto sta che, se prendiamo la luce solare (bianca), potremmo scomporla nelle sue componenti (un po' come fece Newton con il suo prisma...). E potremmo chiederci...**ma ci sono davvero TUTTE queste lunghezze d'onda?**



Prime prove di interazione luce-materia

Risposta: NO

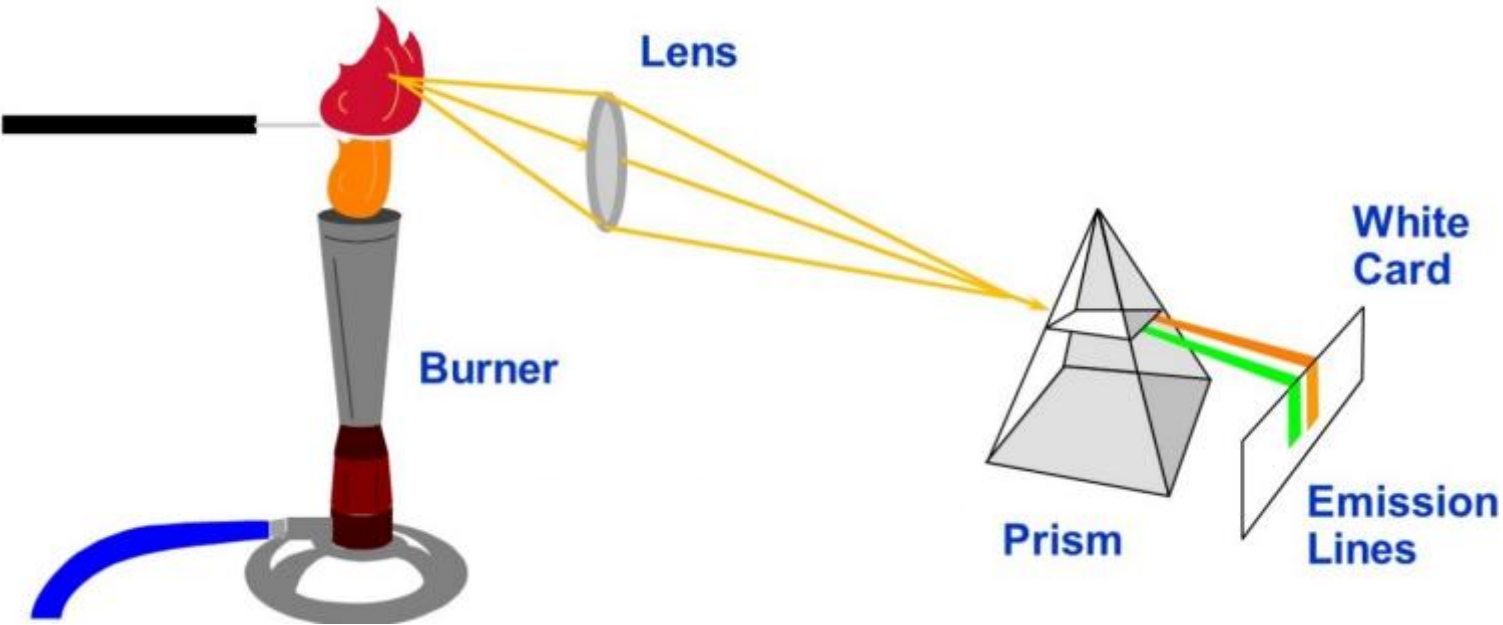


Nel 1814 Fraunhofer osservò **righe nere all'interno dello spettro solare**, dovuta all'assenza di radiazione solare a specifiche lunghezze d'onda.

Tali righe erano dovute all'assorbimento della radiazione da parte di elementi negli strati più esterni del sole. **Ma perché solo a specifiche lunghezze d'onda?**

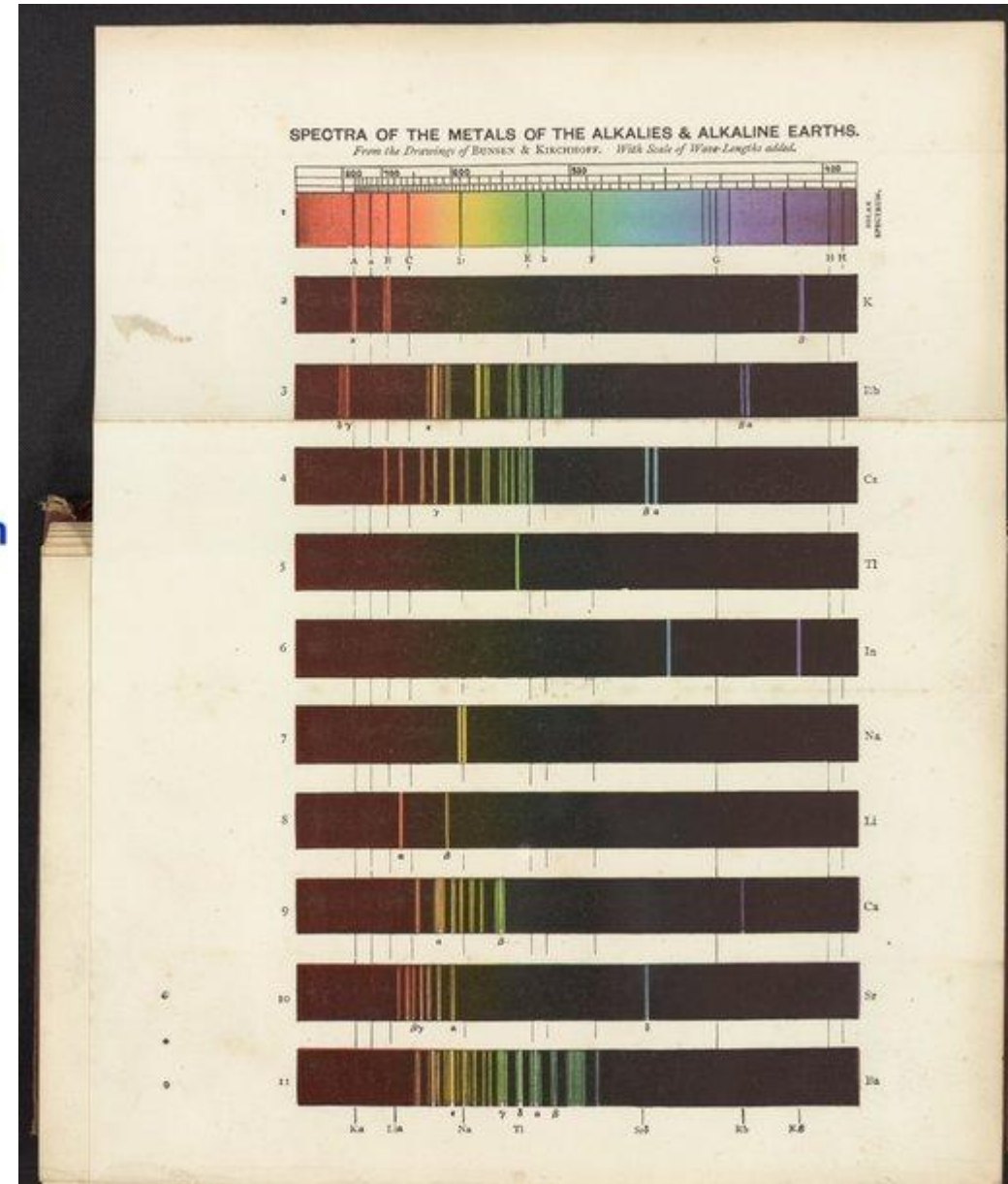
Prime prove di interazione luce-materia

Chi ha “rubato” la luce mancante? L'esperimento di Kirchhoff e Bunsen



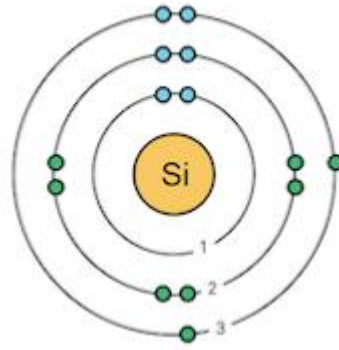
Ogni elemento ha la sua «impronta digitale» luminosa. I ladri di luce sono gli elementi!

Ma, ancora una volta, come e perché?



La struttura atomica

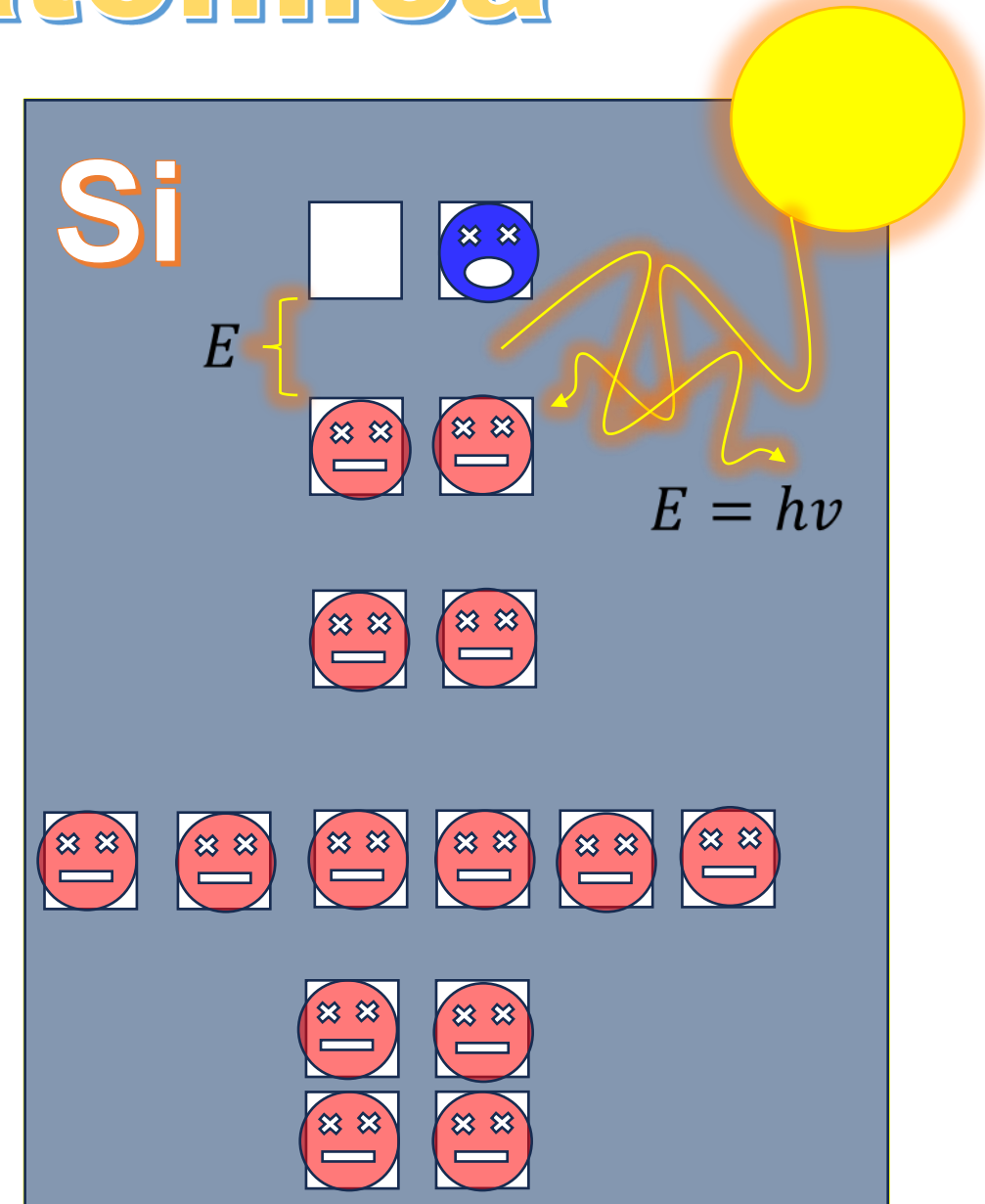
In un atomo isolato, ad esempio il Silicio, ogni elettrone occupa un **livello energetico discreto**.



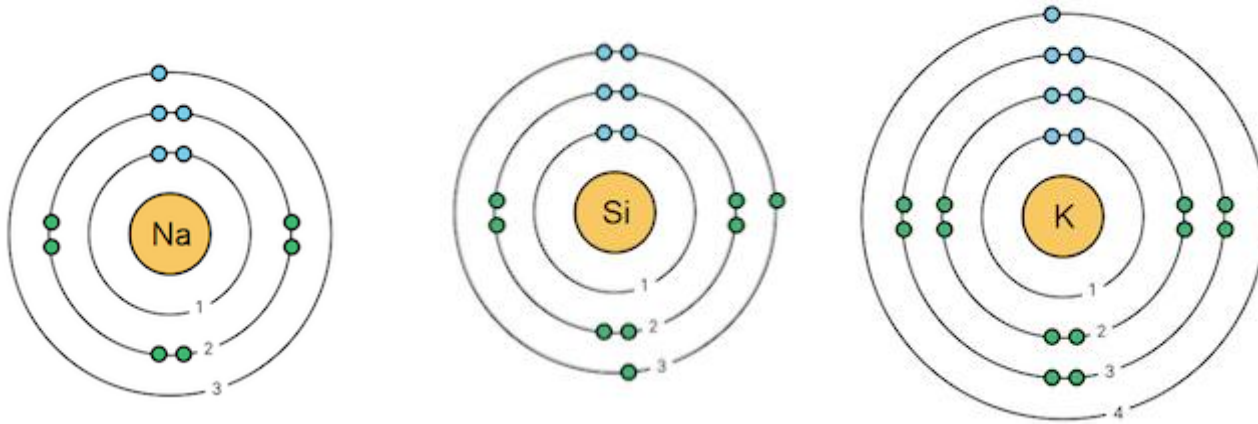
Possiamo immaginare gli elettroni affacciati alle finestre di diversi piani di un edificio...

La luce può fornire l'energia necessaria ad un elettrone per «scalare» l'edificio e passare alla finestra successiva. Questo processo si chiama **assorbimento**.

Allo stesso modo, l'elettrone può tornare al suo «piano» e, nel farlo, rilasciare una radiazione luminosa. Questo processo si chiama **emissione**.



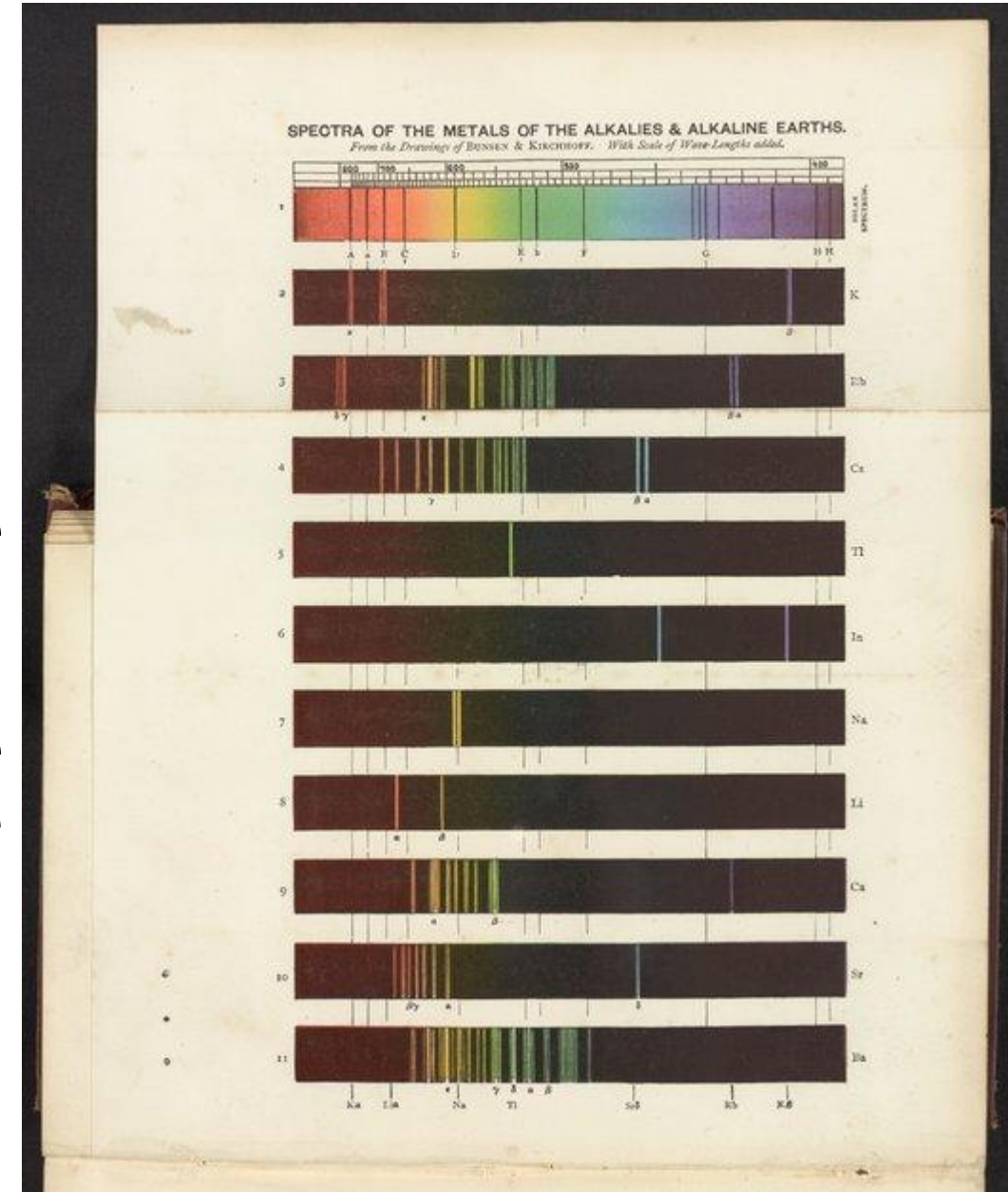
L'interazione radiazione-materia



Ogni elemento ha un diverso numero di elettroni e dunque una diversa configurazione elettronica.

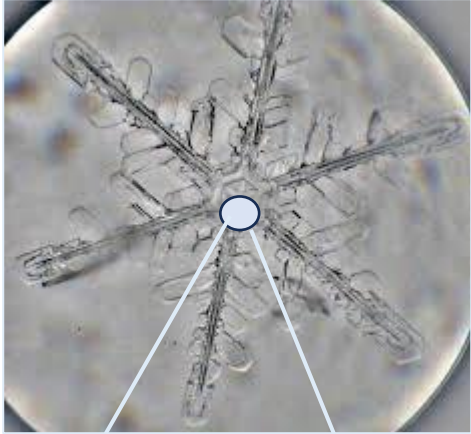
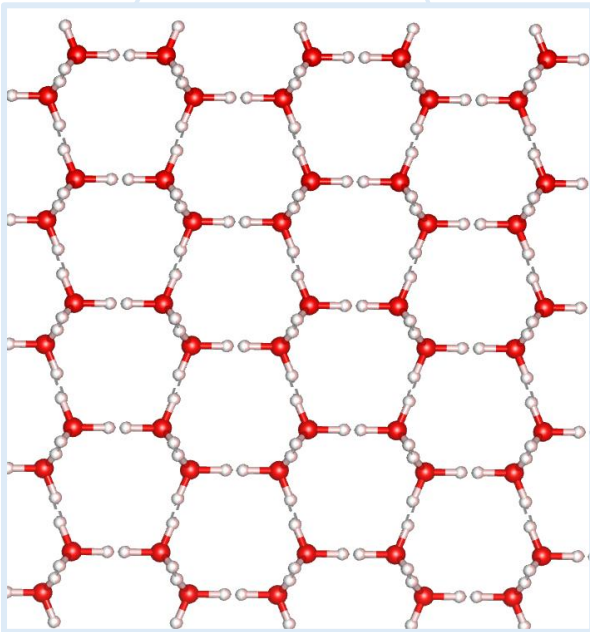
Per questo ogni elemento assorbe o emette luce solo a particolari lunghezze d'onda (e dunque colori).

Ma cosa succede quando mettiamo tanti atomi insieme per formare un solido?

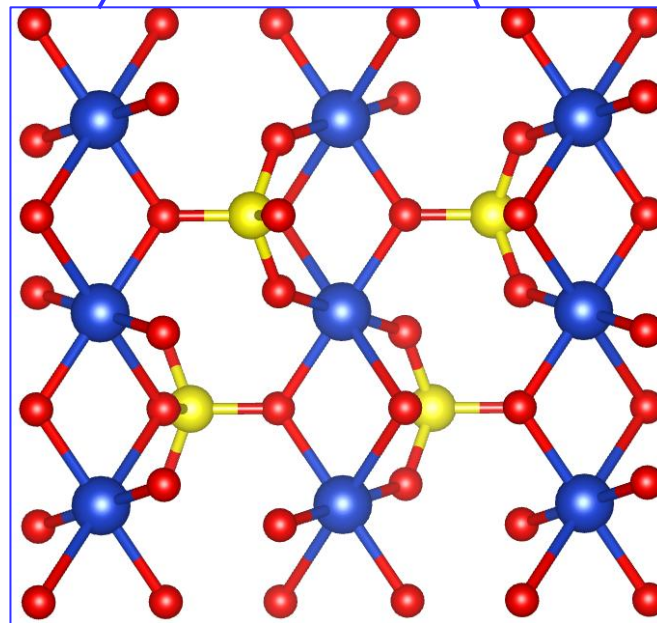


I solidi cristallini

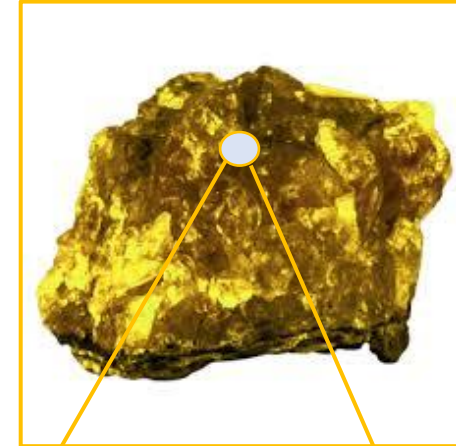
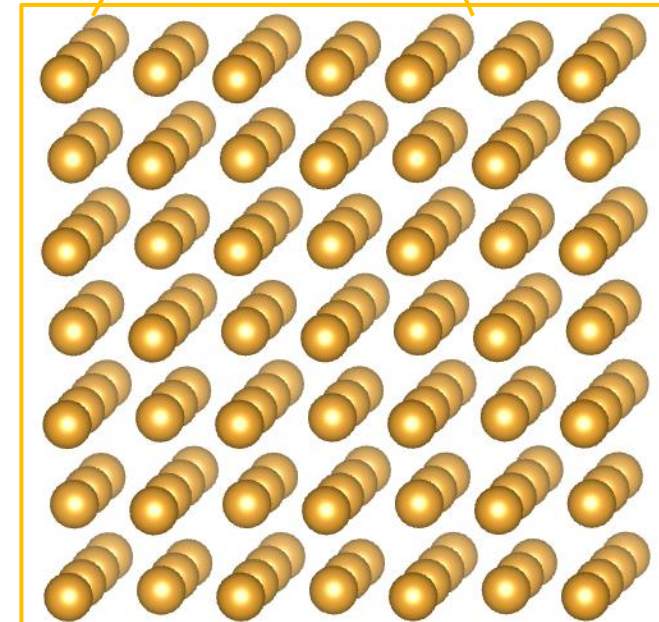
Ghiaccio



Solfato di rame



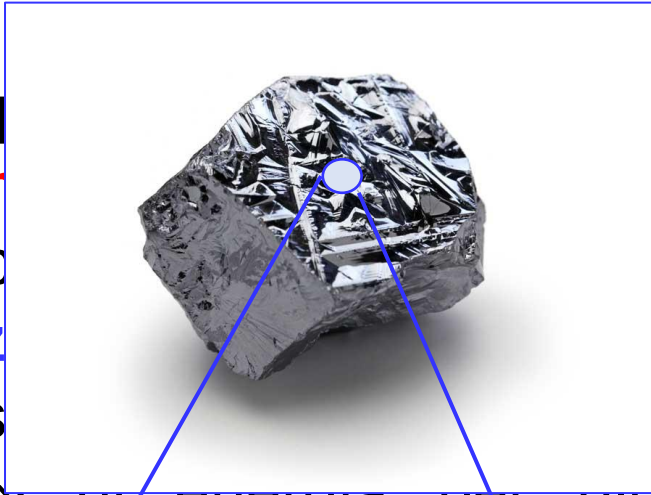
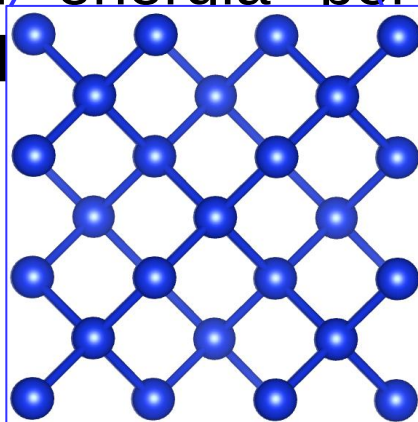
Oro



Gli elettroni nei solidi

Prendiamo tanti atomi (per comodità dello stesso tipo, ad esempio il Silicio) e mettiamoli uno accanto all'altro fino a formare un solido cristallino. due grandi

«zone»
una a p
di valer
una a p
conduz
Esse s
proibita» un'energia per gli elettroni
detta «band

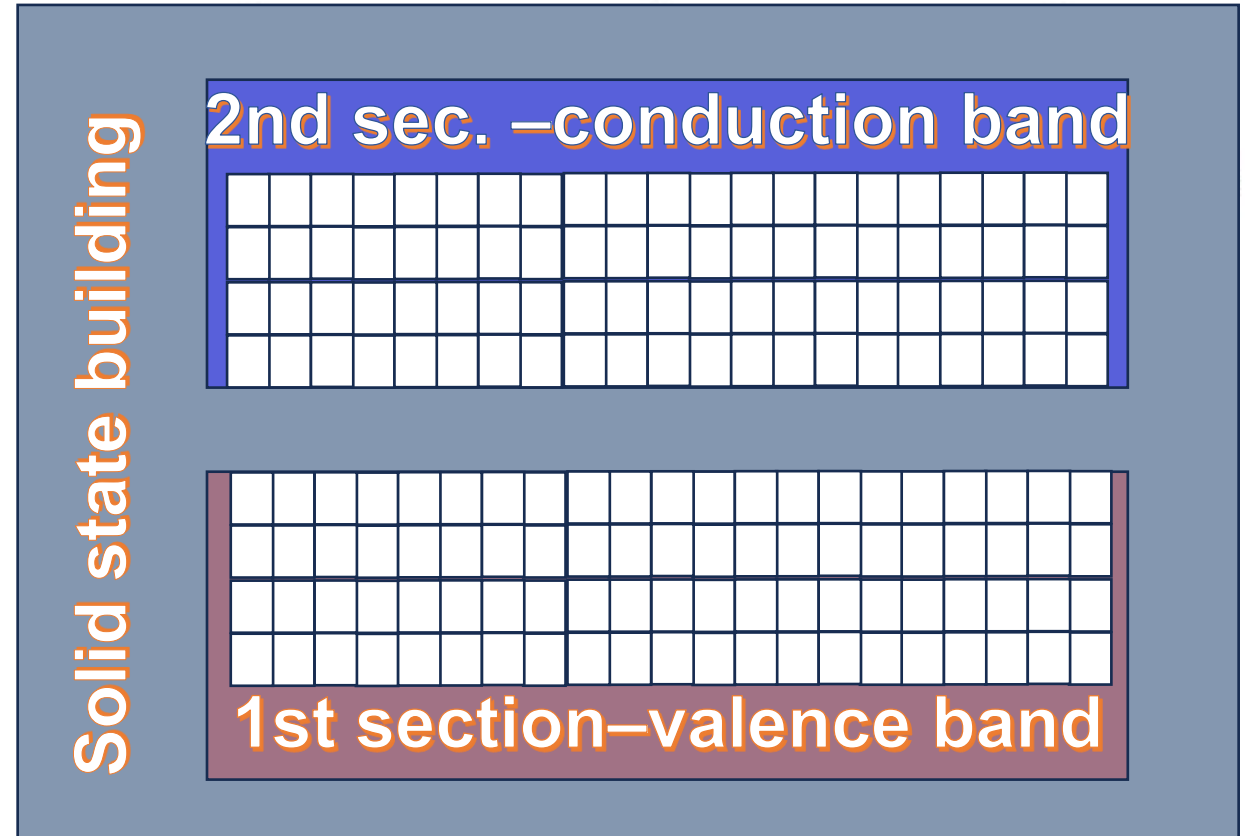


ta **banda**

banda di

a «zona

elettroni



Ora come riempiamo i livelli energetici?

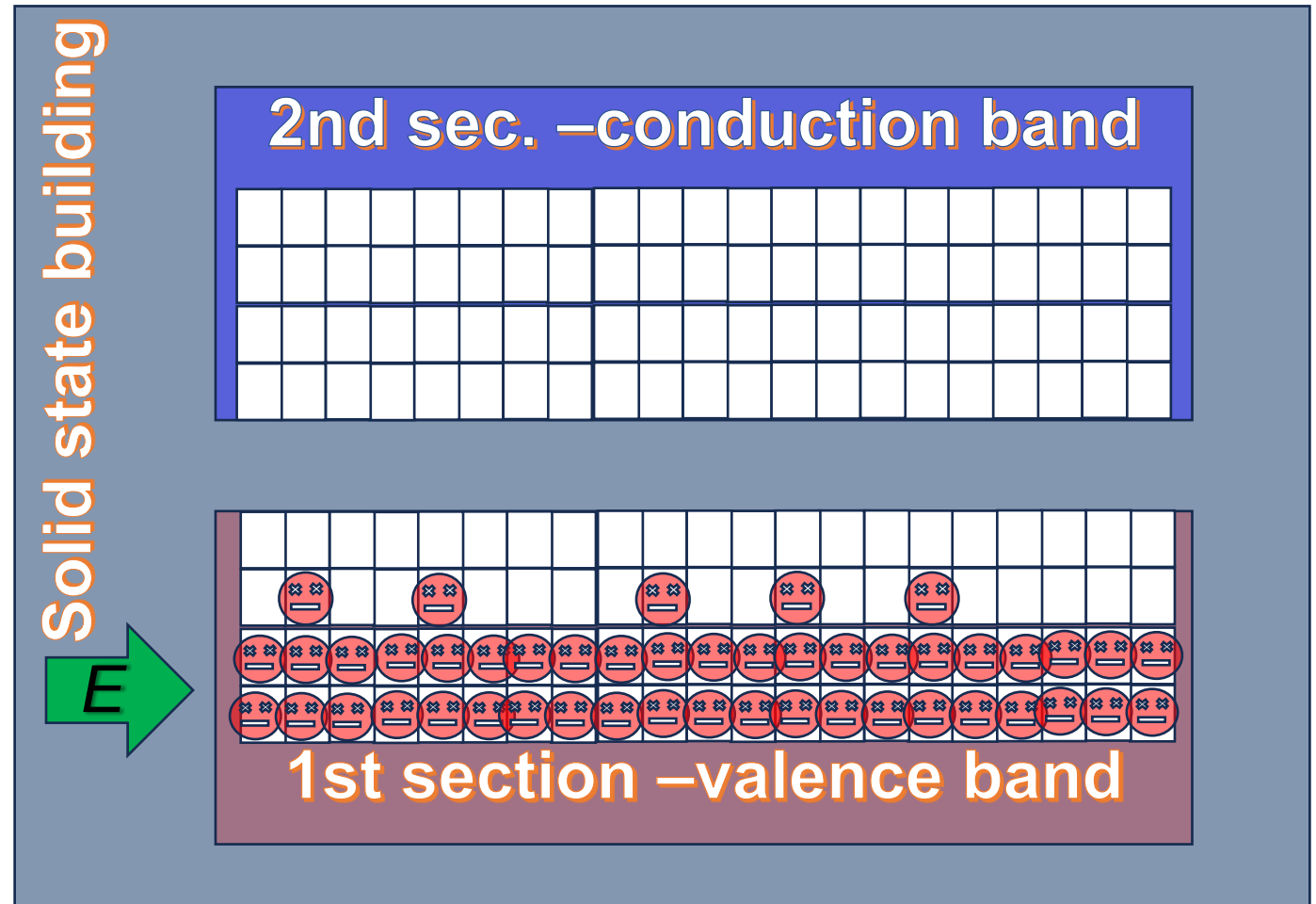
Gli elettroni nei solidi

In base al numero di elettroni degli atomi che formano il materiale, possiamo avere due situazioni.

1. Metà prima sezione occupata. Il materiale è un metallo/conduttore.

Gli elettroni possono muoversi liberamente alle finestre dei piani contigui nella prima «sezione».

Se applico un campo elettrico, gli elettroni si muoveranno attraverso i livelli vuoti, generando una **corrente**.



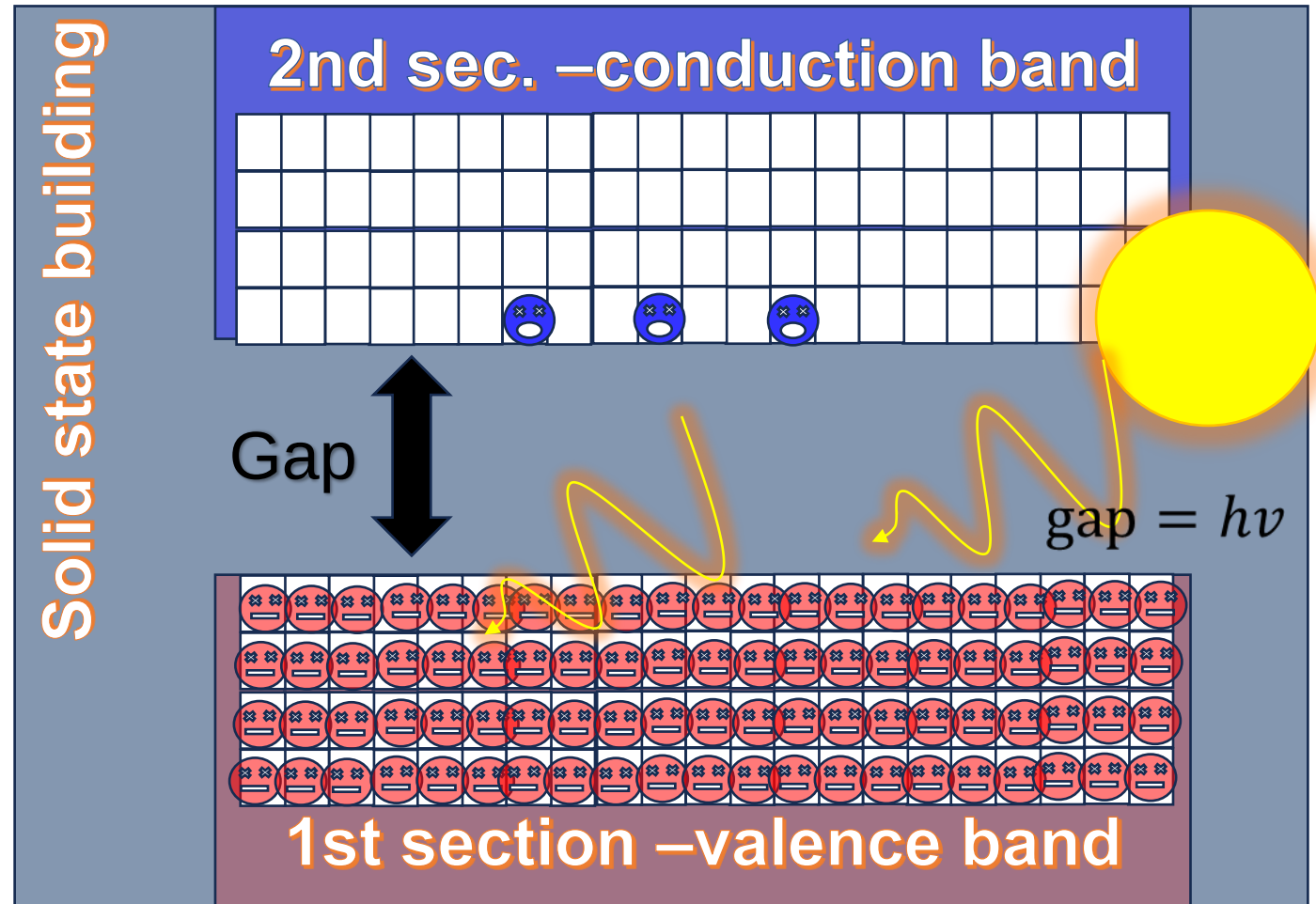
Gli elettroni nei solidi

In base al numero di elettroni degli atomi che formano il materiale, possiamo avere due situazioni.

2. Tutta la prima sezione è occupata. Il materiale è un **semiconduttore/isolante**.

Gli elettroni NON possono muoversi liberamente nella **seconda sezione** a causa del gap energetico né possono muoversi nella **prima sezione** perché i posti sono tutti occupati.

Tuttavia se la luce da una mano...



ASSORBIMENTO

EMISSIONE

Emissione e colori

La luce emessa da un semiconduttore/isolante e dunque il suo **colore** dipende dalla grandezza del suo **band gap**.

Se il gap del materiale ricade nel range della luce visibile, allora vedrò quel colore. Altrimenti, il materiale sarà trasparente alla luce visibile.

Frequenza (Hz) **COLORATO**



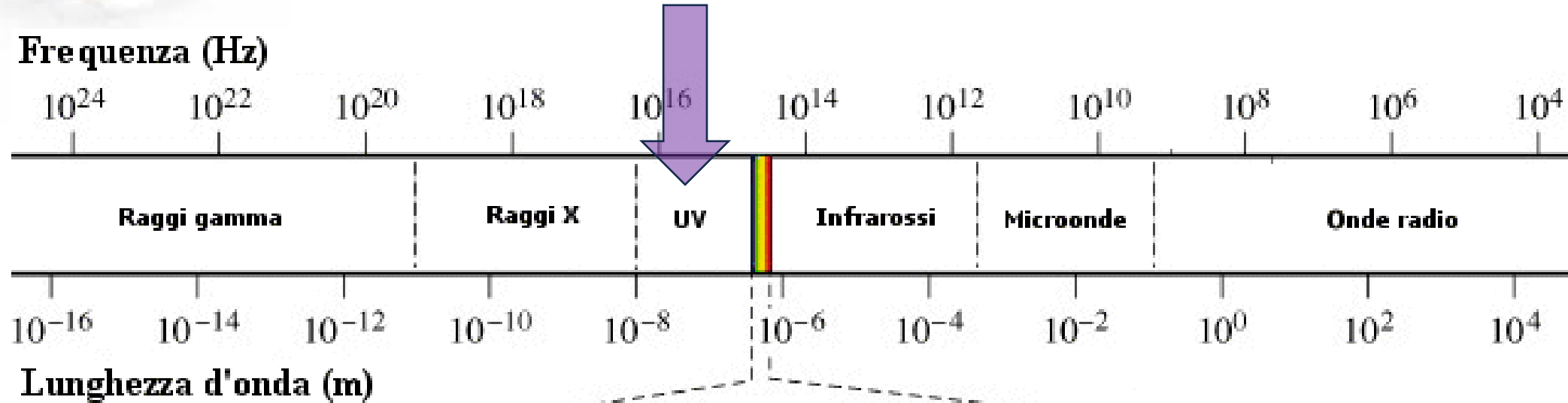
TRASPARENTE



Eppure...



Il diamante puro (carbonio) è un classico esempio di isolante trasparente. Assorbe nel **profondo UV**



Eppure il diamante in natura presenta una varietà di colori incredibile



blue



green



olive



yellow



brown



orange



red



purple



black

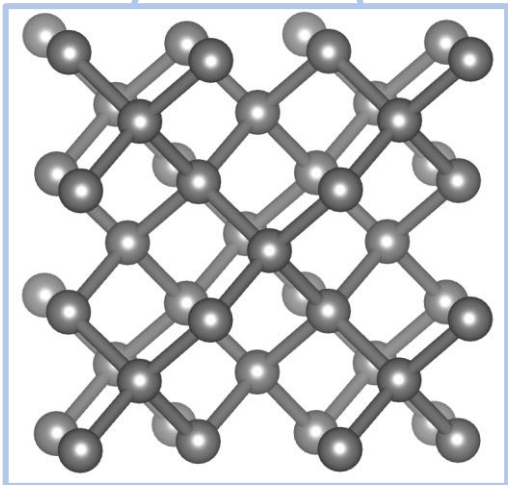
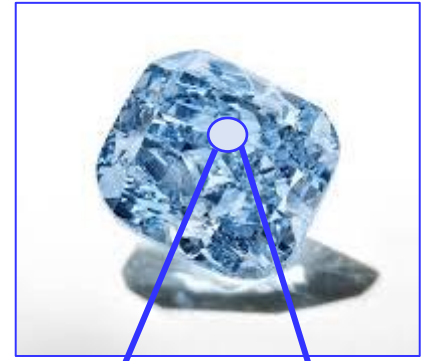
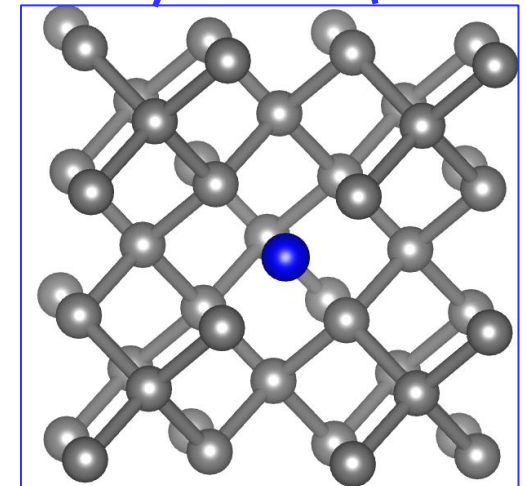
Nulla è perfetto!

Nemmeno i solidi cristallini

I materiali presenti in natura tendono ad incorporare **difetti/impurità** al loro interno. Un difetto è ad esempio un elemento diverso rispetto a quelli presenti nella composizione del materiale.

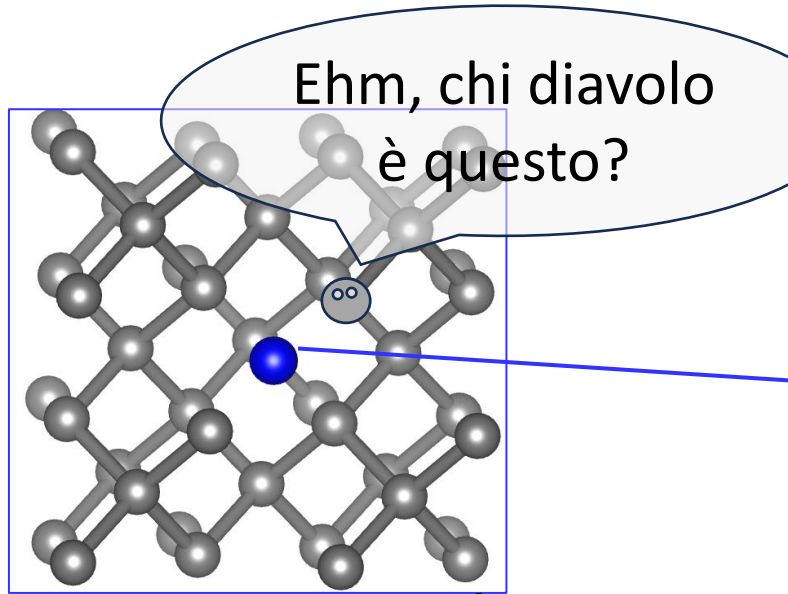


Il diamante blu deve la sua colorazione ad una piccola quantità di **Boro** che **sostituisce** il **Carbonio** nella struttura del materiale.



Ma come funziona?

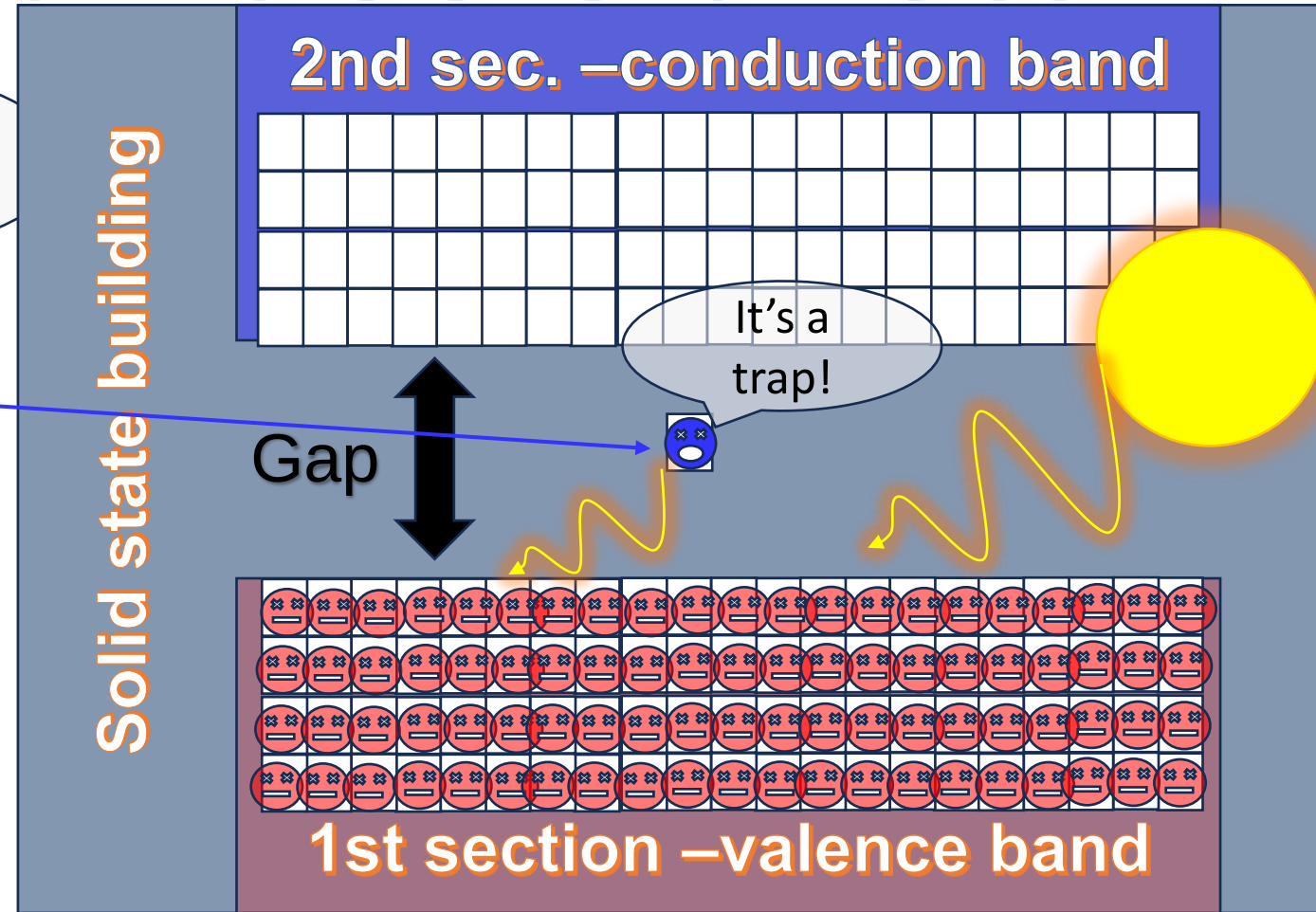
Emissione di luce e difetti



Avremo ancora una volta una struttura a bande...

Ma il **difetto** darà un livello «isolato» all'interno del gap.

Una radiazione con la giusta frequenza può portare un elettrone dalla vacanza allo **stato-trappola**.

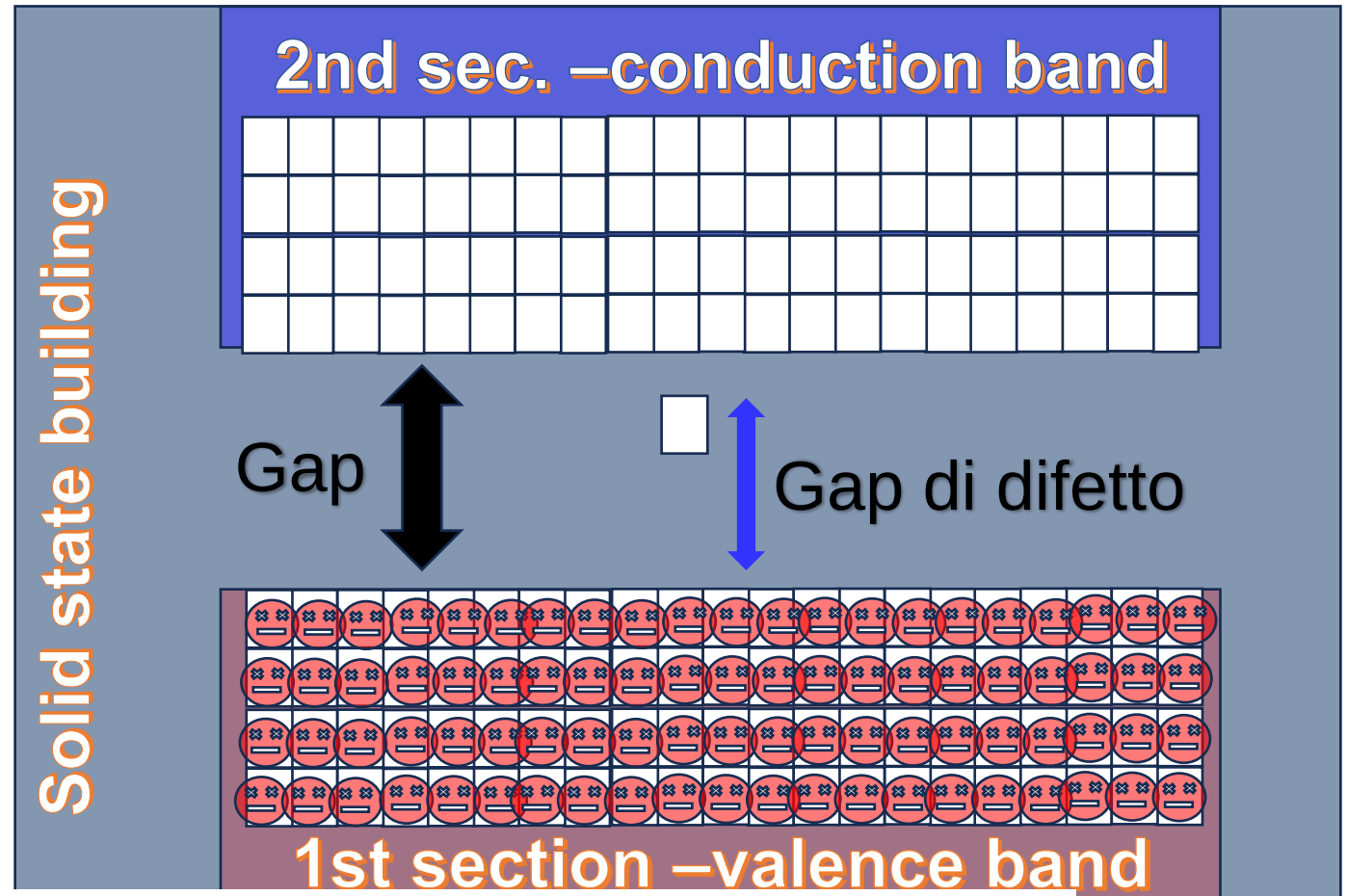


Di nuovo, quando l'elettrone torna al suo posto vi è **emissione** di luce.

Emissione di luce e difetti

La colorazione blu del diamante con impurità di **Boro** è dovuta alla differenza di energia tra la banda di valenza e il livello di difetto.

Difetti diversi (i.e. altre impurità) porteranno altri livelli energetici e dunque una colorazione differente.



blue



green



olive



yellow



brown



orange



red



purple

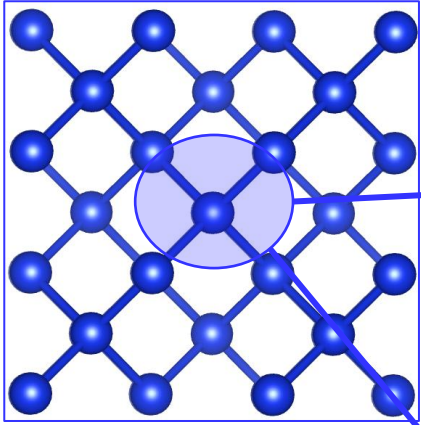


black

Come usiamo i difetti per colorare il mondo

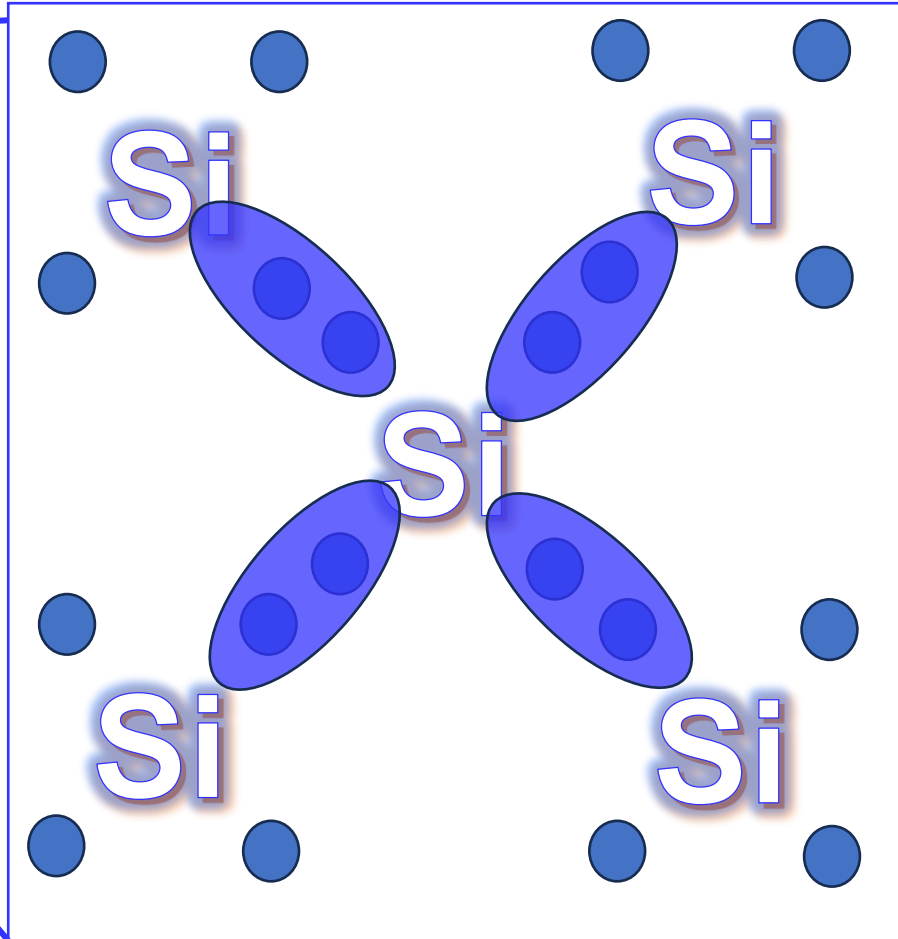
Alias il drogaggio/doping

Riprendiamo il silicio, uno dei più importanti **semiconduttori**.



Ogni Si ha 4 elettroni di valenza.

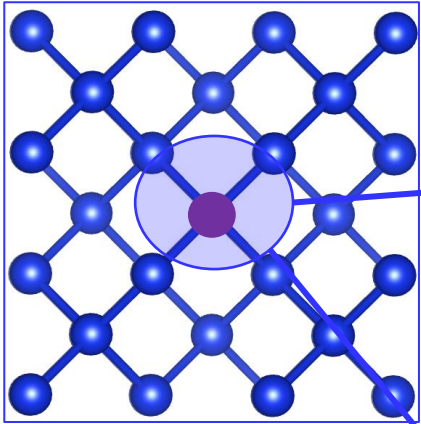
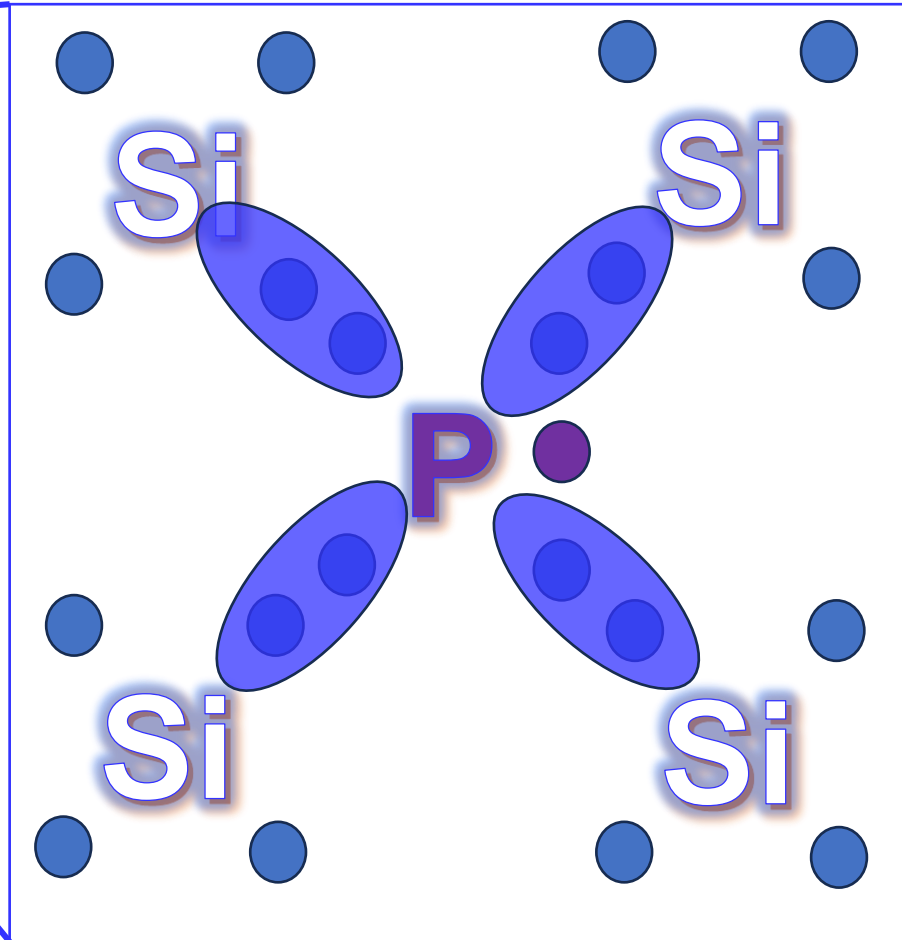
Ogni Si si coordina con altri 4 atomi di Si formando 4 legami.



Come usiamo i difetti per colorare il mondo

Alias il drogaggio/doping

Ora sostituiamo un Si con **un atomo con un elettrone di valenza in più** (ad esempio il fosforo P).

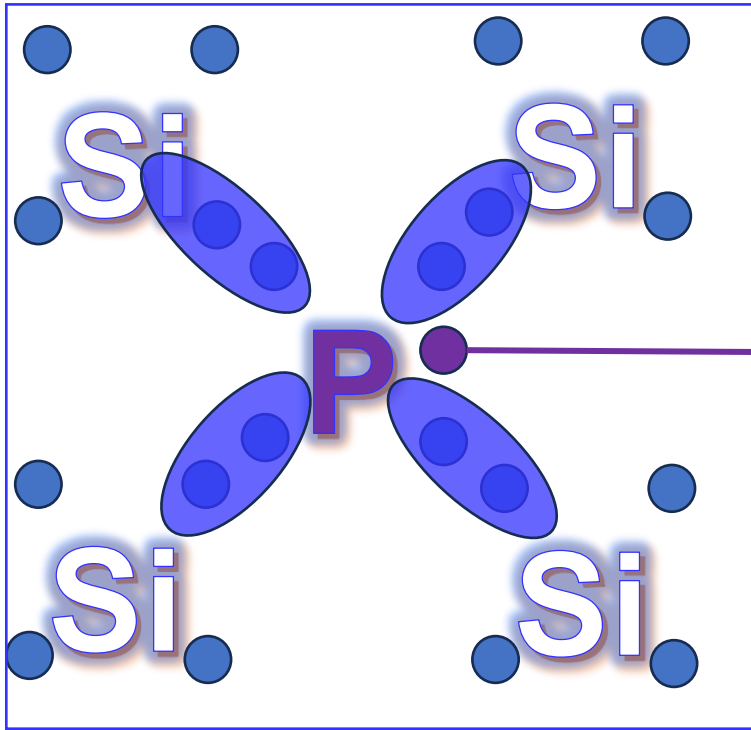


Il P ha 5 elettroni di valenza.

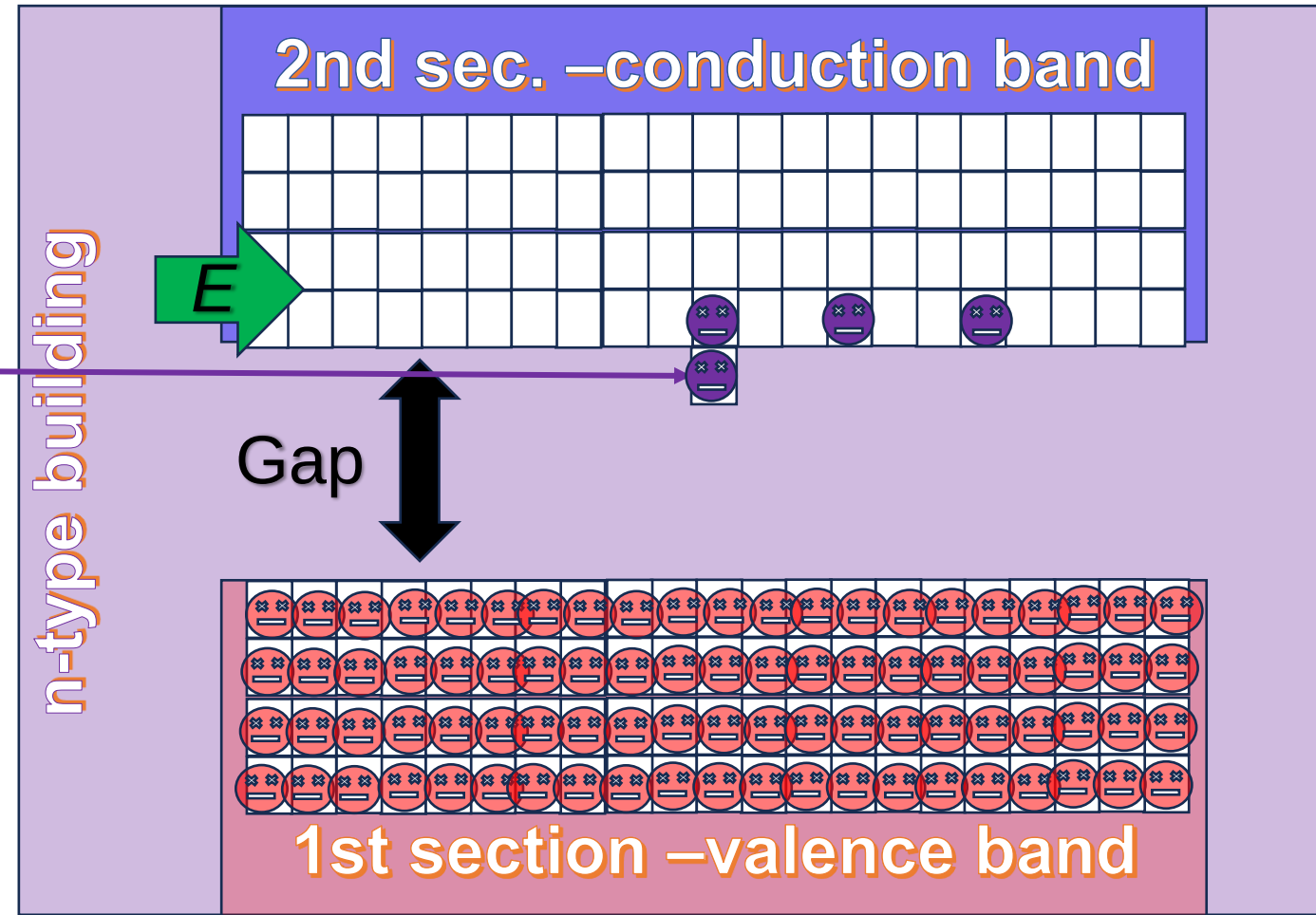
Con 4 elettroni si coordina con 4 atomi di Si formando 4 legami.

Ed il quinto elettrone?

Come usiamo i difetti per colorare il mondo



L'elettrone extra si trova ad un livello energetico molto simile alla conduzione e viene **donato** ad essa, dove può muoversi liberamente.

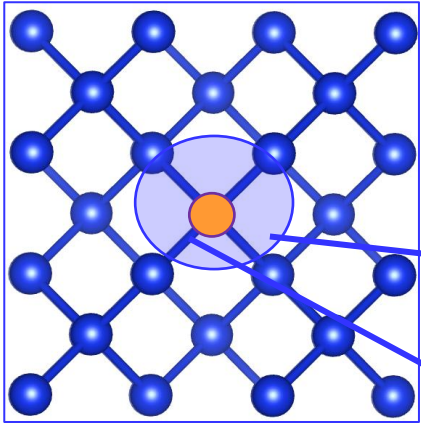
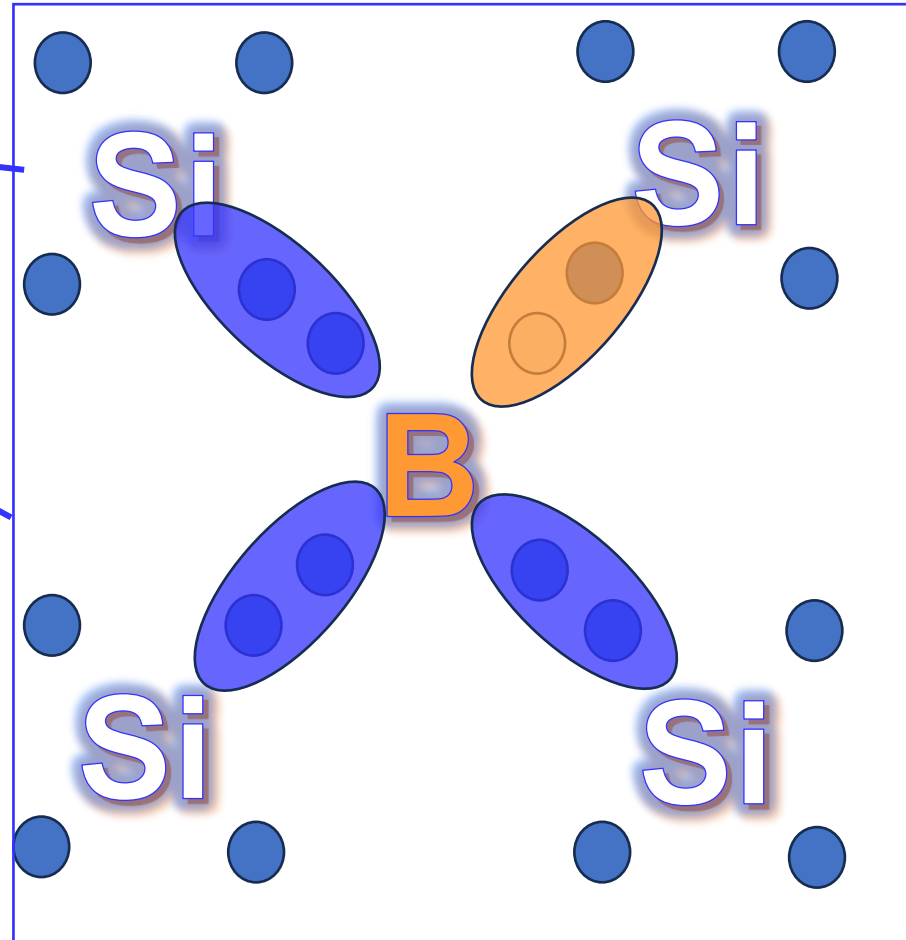


Il difetto ha generato elettroni liberi nel materiale, per questo prende il nome di **n-dopante** ($n=negative$)

Come usiamo i difetti

Alias il drogaggio/doping

Proviamo invece a sostituire un Si con **un atomo con un elettrone di valenza in meno** (ad esempio il boro B).

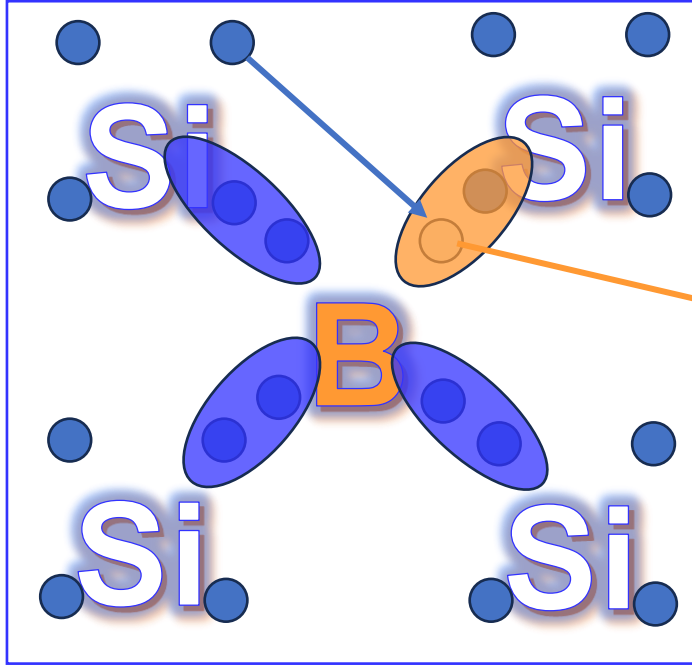


**E rimane con
un legame a
metà?**

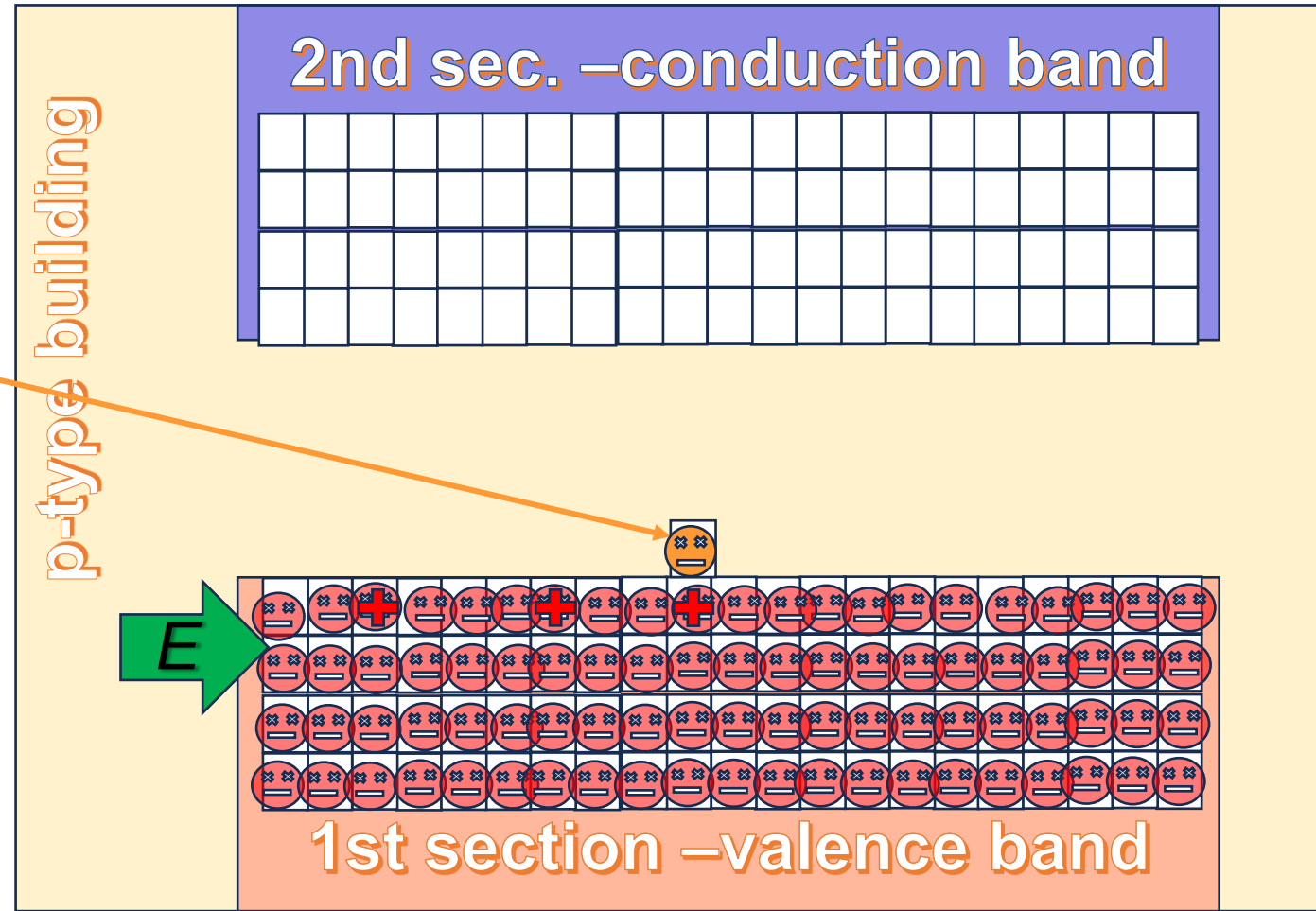
Il B ha 3 elettroni di valenza.

Con 3 elettroni si coordina con 4 atomi di Si formando 3 legami.

Come usiamo i difetti per colorare il mondo



Il livello vuoto del B è molto vicino alla valenza. Esso accetta un elettrone dalla valenza che non è più completamente occupata (e dunque le cariche positive

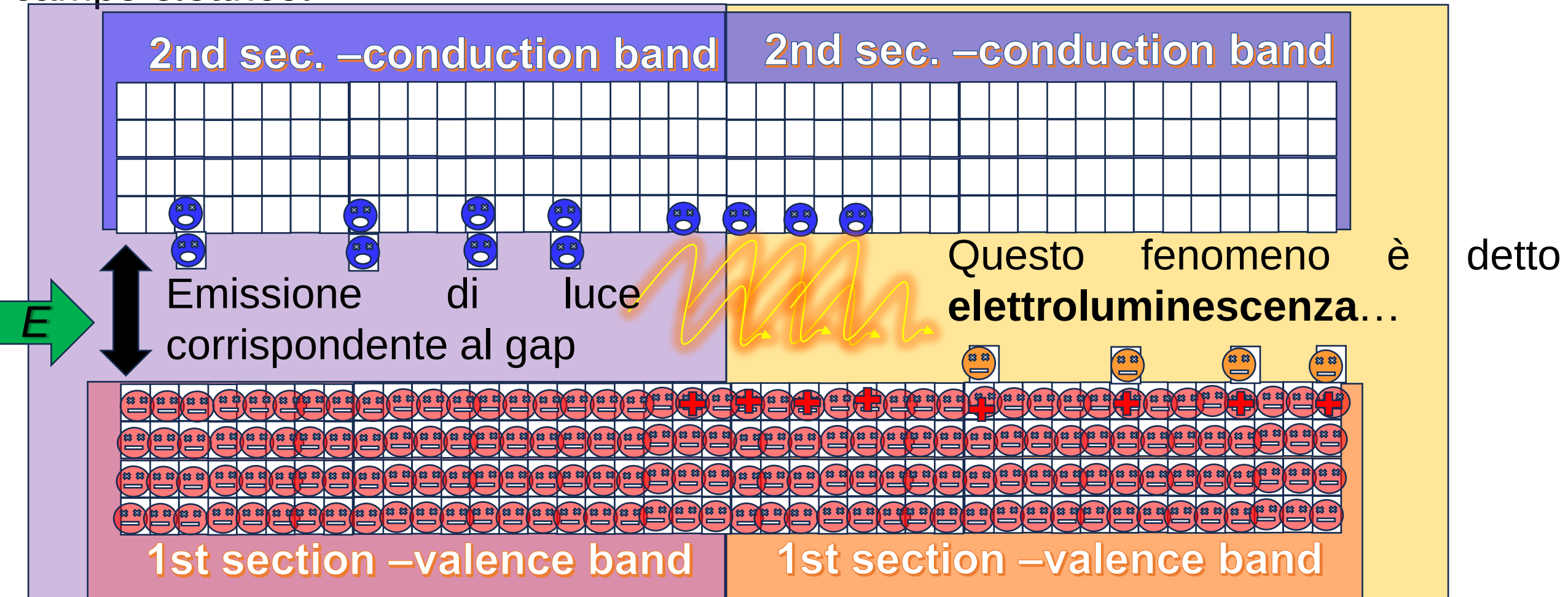


Il difetto ha generato cariche positive libere nel materiale, per questo prende il nome di **p-dopante** ($p=positive$)

Come usiamo i difetti per colorare il mondo

E adesso illuminiamo (e coloriamo) il mondo...

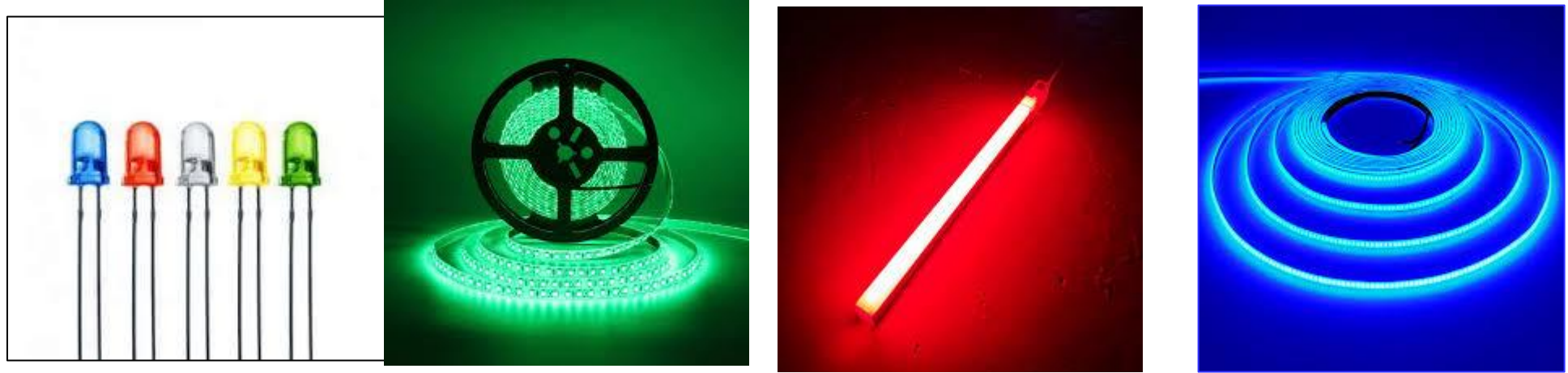
La vera magia accade quando prendiamo un materiale **n-dopato** e un materiale **p-dopato**, li mettiamo a contatto **creando una giunzione p-n** e applichiamo un campo elettrico.



Come usiamo i difetti per colorare il mondo

...ed è alla base del funzionamento dei LED

Light
Emitting
Diode

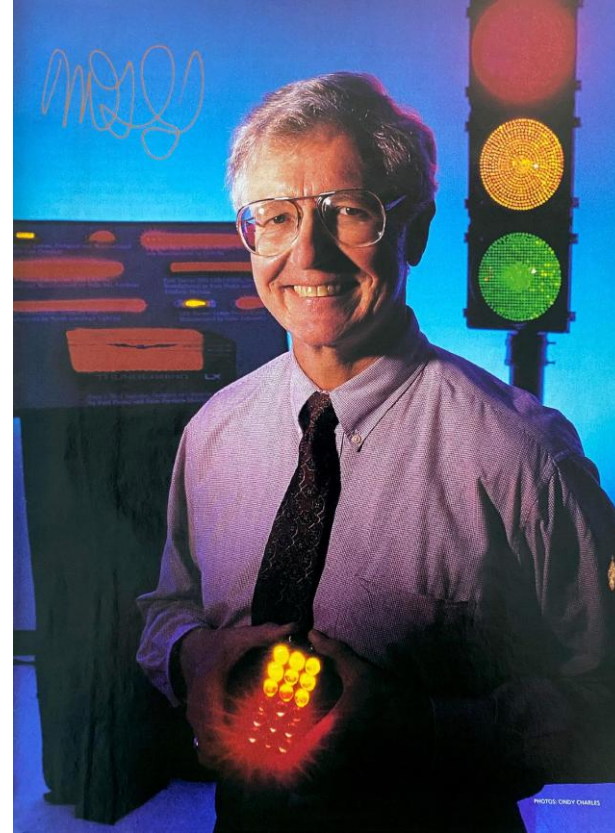


Dunque, per creare qualsiasi colore basta scegliere un materiale con il **gap** corrispondente, **n-doparlo** e **p-doparlo**.

Facile, no?

Il premio Nobel per il LED blu

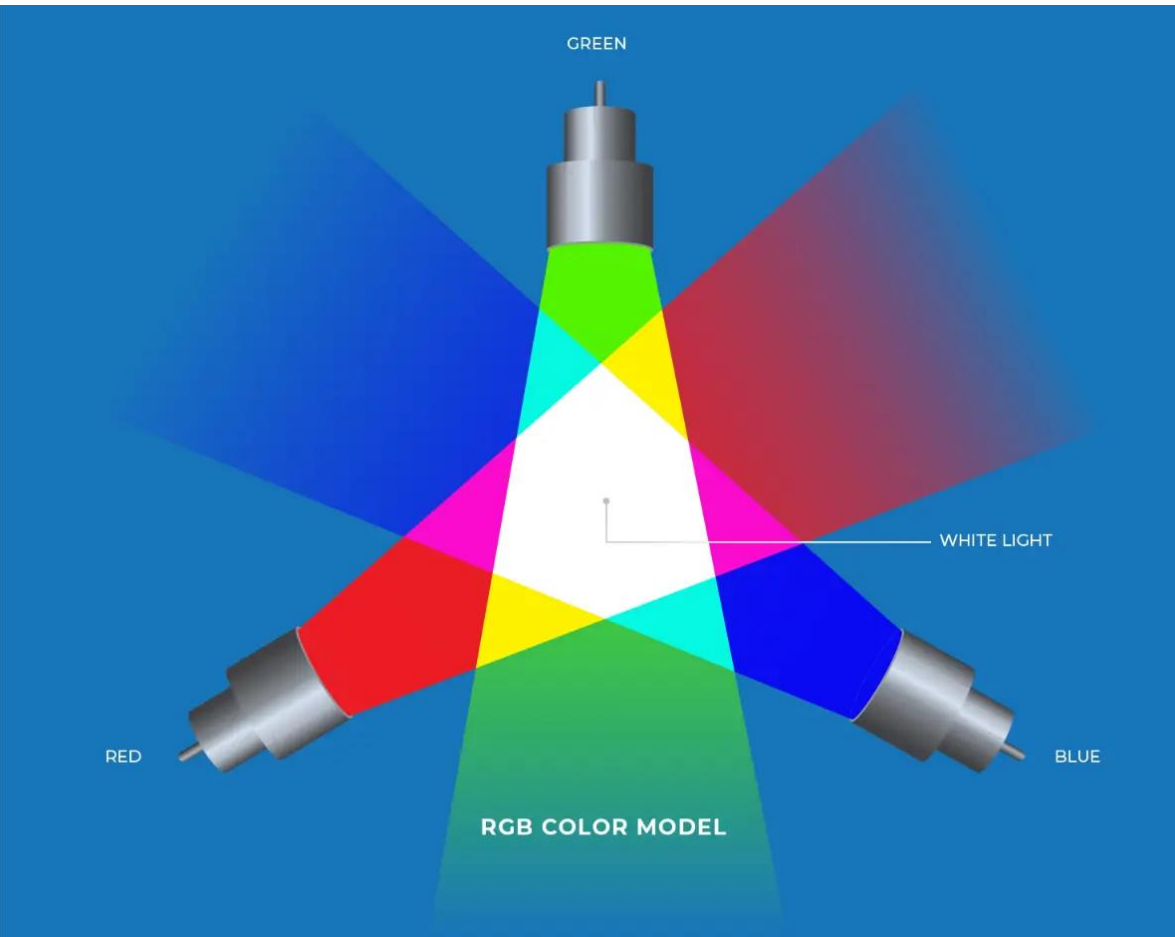
L'ingegnere Nick Holonyak produsse il primo LED rosso nel 1962



All'inizio degli anni 70 il fisico George Craford espanse la «palette» dei LED al verde e al giallo

Sembrava vicina una svolta nel modo di produrre luce, eppure nessuno, per decenni, riuscì a produrre un **LED blu**

Il premio Nobel per il LED blu



Il LED blu era il tassello mancante per sbloccare tutti i colori dell'arcobaleno ma soprattutto per ottenere il **bianco** e illuminare ogni genere di dispositivo



Il premio Nobel per il LED blu

Ma non ci bastava la classica lampadina a filamento incandescente?



La lampada incandescente si basa:

- 1) sull'**effetto Joule** per cui il filamento, attraversato da una corrente elettrica, si riscalda.
- 2) sull'emissione di luce da parte del corpo riscaldato secondo **la legge di Planck**.

Dell'energia elettrica consumata per accendere la lampadina...

5% diventa luce visibile

95% viene dispersa in calore

In pratica, la lampadina ad incandescenza è un mini(mini)-termosifone...

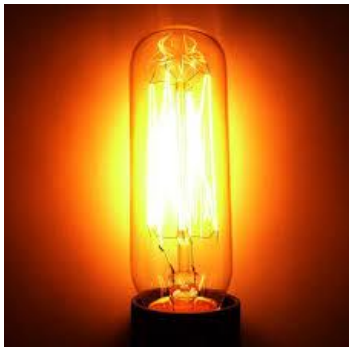
Il premio Nobel per il LED blu

Ma non ci bastava la classica lampadina a filamento incandescente?

Prendiamo la nostra cara città di **Potenza**



- Circa 64000 abitanti nel 2024.
- Media di componenti di un nucleo familiare: 2.3.
- Circa 28000 abitazioni (**A**).
- 5 lampadine (**L**) per casa.
- Accensione media giornaliera: 3 ore (**t**)
- Costo (**C**) elettricità medio regionale: 0.25 € per kWh



P = 60 W



P = 10 W

$$\text{Costo annuo} = P \times C \times A \times L \times t \times 365g$$

Costo: circa 3 milioni di euro con lampadine tradizionali

Costo: circa 500000 euro con LED

Il premio Nobel per il LED blu

inventare il LED blu avrebbe sbloccato questo genere di economia su scala mondiale

SONY

IBM

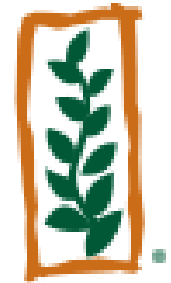


TOSHIBA

Panasonic

Per questo motivo, vennero effettuati copiosi investimenti da parte delle compagnie leader del settore, che, tuttavia, rimasero infruttuosi.

MONSANTO



Alla fine degli anni 80, il settore era dato per morto.

Il premio Nobel per il LED blu



Proprio alla fine degli anni 80, un giovane ingegnere **Shuji Nakamura** rischiava di essere licenziato poiché la divisione di semiconduttori della sua azienda, la Nichia, stentava a decollare, causa concorrenza di aziende molto più grandi e attrezzate.



Nel tentativo, più o meno disperato, di salvare il proprio posto di lavoro, Nakamura propose di lavorare alla realizzazione dell'oramai considerato impossibile **LED blu**...



Il premio Nobel per il LED blu



Seleniuro di Zinco
 ZnSe

Il Seleniuro di zinco era considerato l'unica possibile soluzione per il problema del LED blu. Le sue «quotazioni» erano in ascesa e migliaia di ricercatori lavoravano allo sviluppo di giunzioni p-n a base di ZnSe .



Nitruro di Gallio
 GaN

Il Nitruro di Gallio era una sorta di brutto anatroccolo e la ricerca nel settore era considerata ad un vicolo cieco.

Ovviamente Nakamura scelse GaN

Il premio Nobel per il LED blu

Il percorso di Nakamura fu decisamente tribolato...



Passò un periodo di circa un anno ai **laboratori di Gainesville in Florida** per imparare ad usare uno strumento al quale non aveva accesso fisico...fu costretto ad imparare a costruirselo da sé.

I suoi competitor accademici (con i quali condividerà il Nobel) sembravano essere sempre un passo avanti rispetto alla sua ricerca, che stentava a decollare.

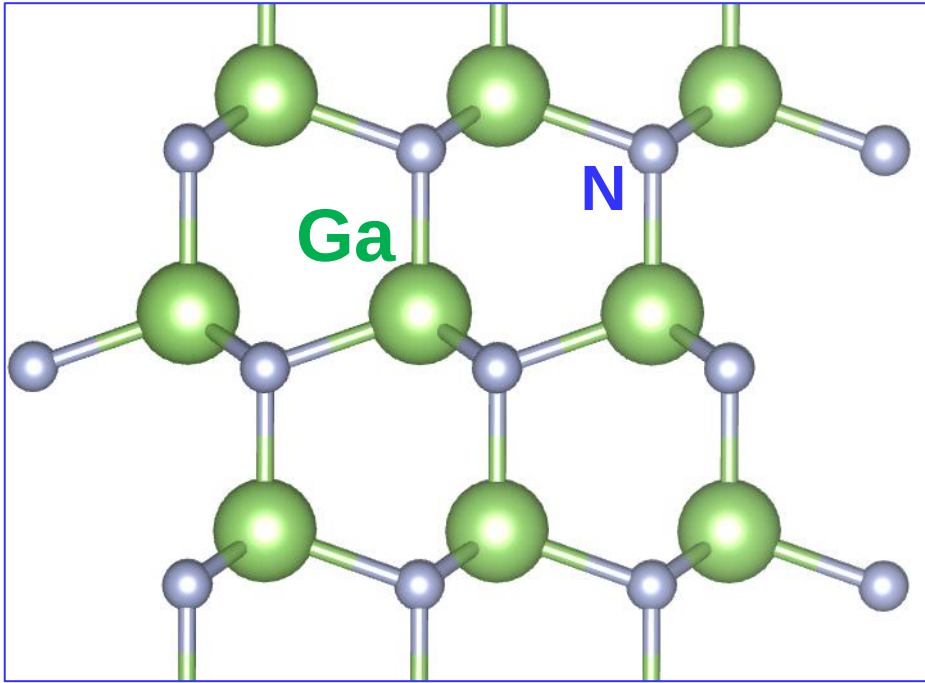


Il *management* della sua azienda era insoddisfatto della mancanza di risultati ottenuti e lo invitava costantemente ad abbandonare il progetto, pena il **licenziamento**.



Il premio Nobel per il LED blu

...ed i problemi scientifici erano ancora più gravi



Nel nitruro di Gallio, ogni **Ga** lega 4 atomi di azoto (**N**) ed è presente nel materiale come catione ossia come:



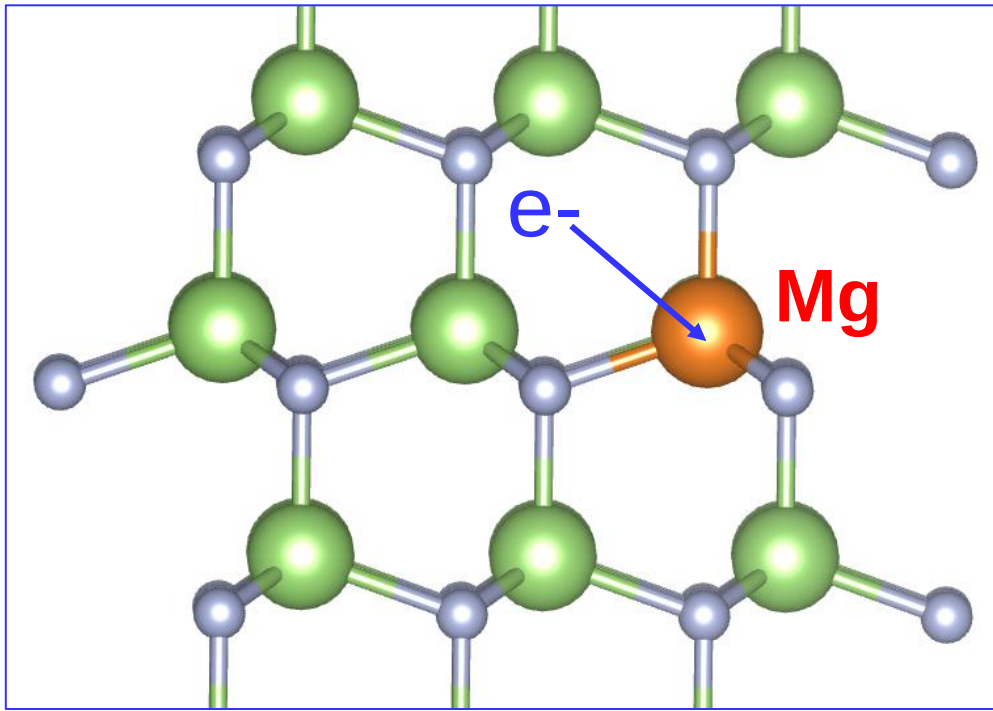
Da cui lo stato di ossidazione dell'azoto è:



All'epoca, il GaN era quasi stato abbandonato perché sembrava impossibile realizzare il materiale **p-dopato**.

Nakamura provò allora ad aggiungere il **Magnesio** ottenendo risultati bizzarri...

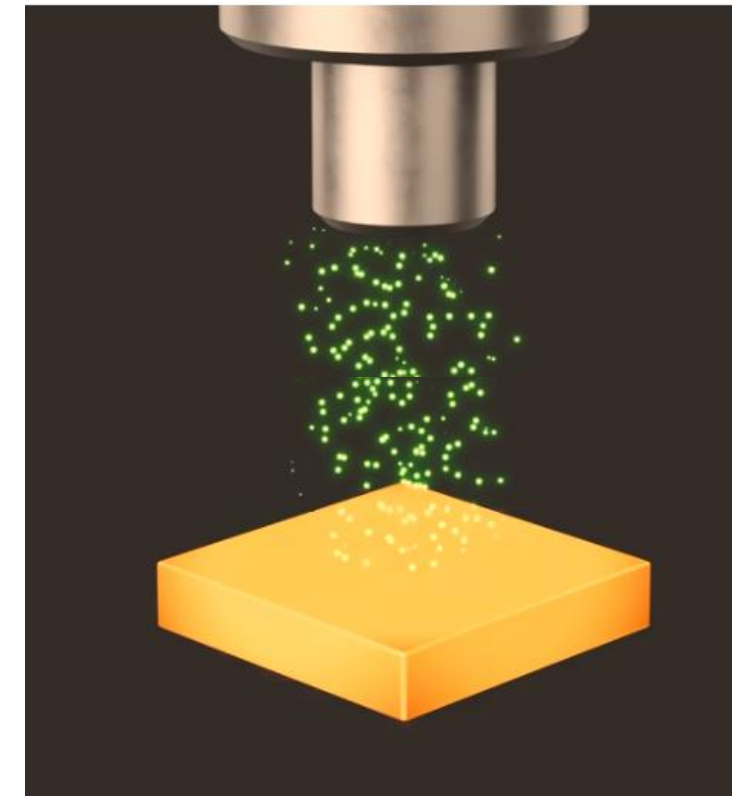
Il premio Nobel per il LED blu



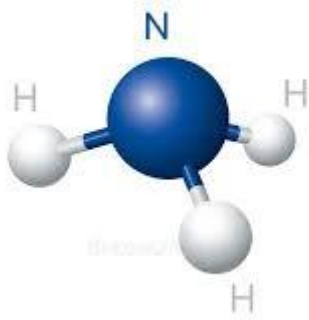
Teoricamente **Mg** era un dopante ideale. Infatti, il Ga ha 3 elettroni di valenza ($4s^2 4p^1$) mentre Mg solo 2 ($3s^2$). Dunque, sostituzione di una piccola frazione di Ga con Mg dovrebbe portare a p-doping (ossia eccesso di cariche positive).

Tuttavia, il materiale funzionava solo a seguito di un trattamento estremamente dispendioso a base di **irraggiamento con un fascio di elettroni**.

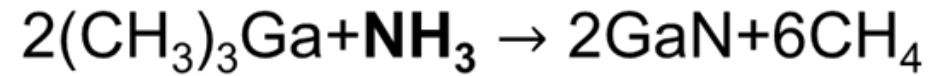
Inoltre, dettaglio non poco trascurabile, non si aveva la più pallida idea del perché funzionasse in questo modo.



Il premio Nobel per il LED blu

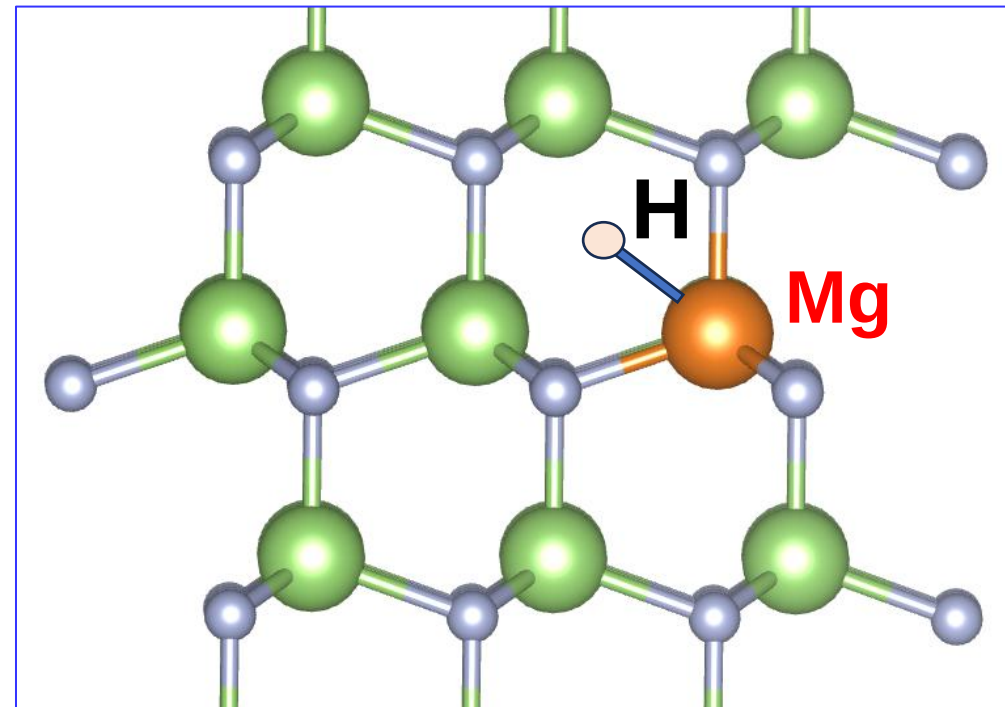


Qui Nakamura ebbe **un'intuizione chimica** decisiva. La sintesi di GaN condotta in laboratorio prevede la seguente reazione chimica:

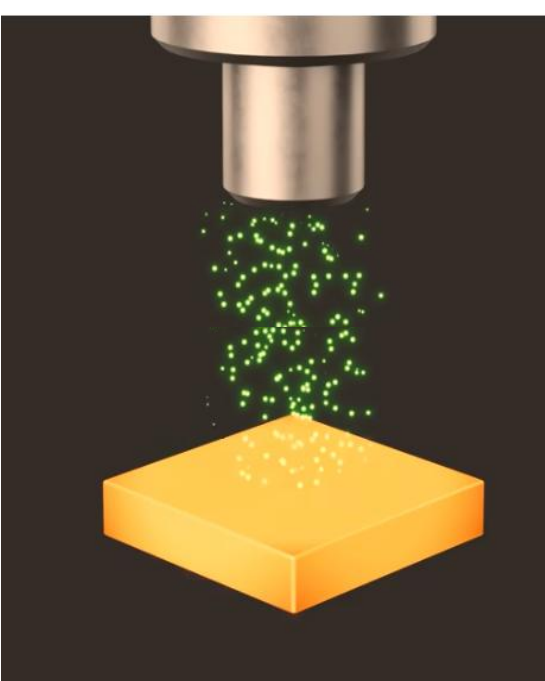
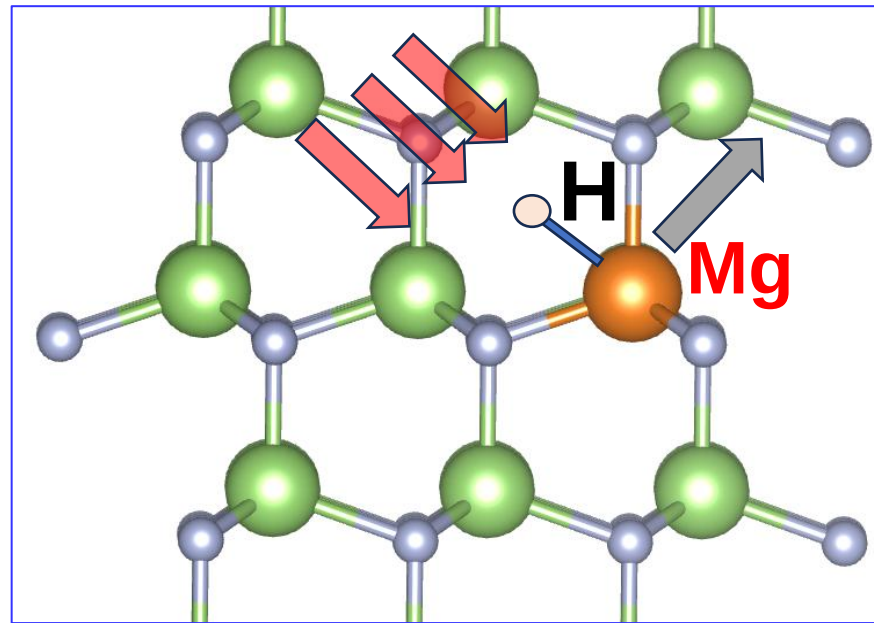
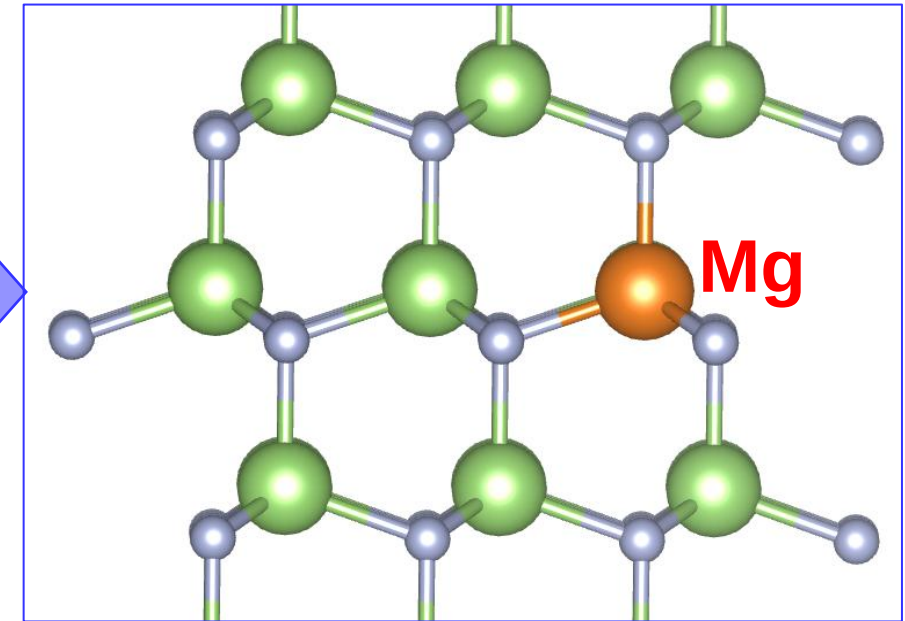


La fonte di azoto è l'ammoniaca...e se un po' di idrogeno rimanesse intrappolato nel materiale?

L'idrogeno poteva legarsi al Magnesio fornendogli un elettrone e bloccando il meccanismo di p-doping.



Il premio Nobel per il LED blu



Da questa considerazione, ipotizzò che il fascio di elettroni ad alta energia, semplicemente «urtando» con l'idrogeno, gli fornisse l'energia necessaria per fuoriuscire dal materiale.

Se la sua ipotesi era corretta, lo stesso risultato si poteva ottenere semplicemente riscaldando il materiale (*annealing*)...cosa che effettivamente Nakamura dimostrò!



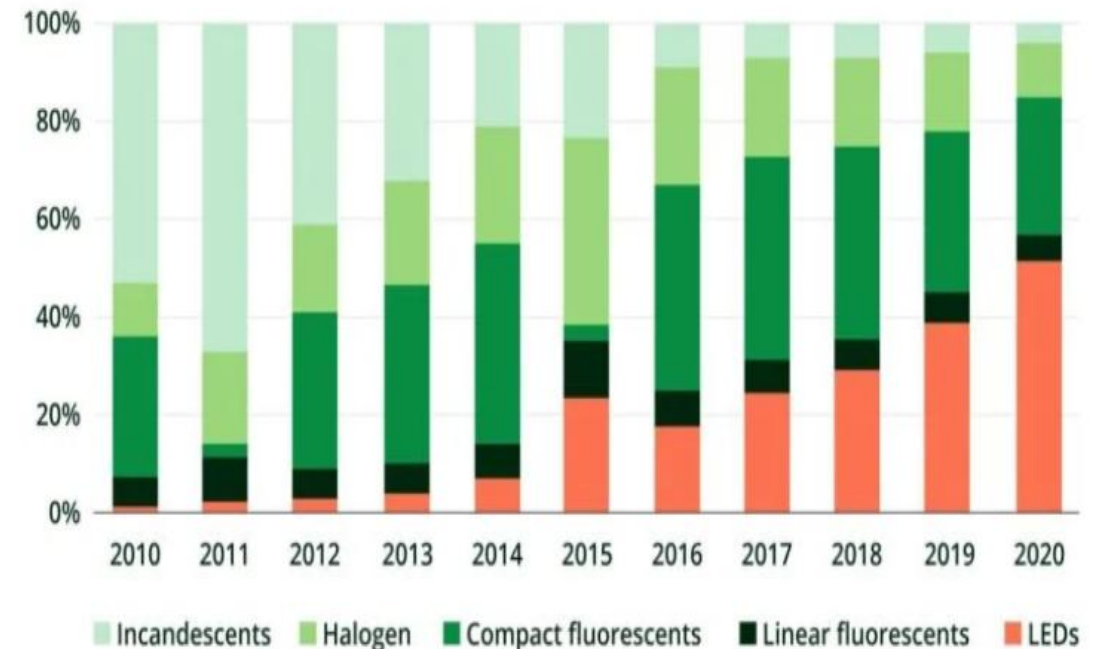
Il premio Nobel per il LED blue



E finalmente nel 1992, Nakamura produsse il primo **LED blu perfettamente funzionante**, rivoluzionando per sempre il mondo dell'elettronica. Questa scoperta gli valse il **premio Nobel per la fisica** nel 2014.

Global lighting sales

LED LIGHTING SUPPLY



Reports / Targeting 100% LED lighting sales by 2025

Targeting 100% LED lighting sales by 2025

Part of Technology and innovation pathways for zero-carbon-ready buildings by 2030

Il premio Nobel per il LED blue

...alcuni insegnamenti da trarre oltre l'aspetto scientifico

Originalità

Ha scelto di puntare ad un obiettivo ambizioso, sviluppando e applicando tecniche diverse rispetto a quelle «in voga» in quel periodo.

Pazienza

Il suo progetto è durato diversi anni, durante i quali ha alternato lunghi periodi di formazione a numerosi tentativi infruttuosi.

Perseveranza

Nonostante forti pressioni esterne e l'assenza iniziale di risultati, Nakamura ha creduto nella sua idea originale.

Non si è fatto condizionare dal *mainstream*!

Prof. Francesco Ambrosio

Grazie per la vostra attenzione

Nothing is perfect!

Come imperfezioni e difetti **colorano** il nostro mondo



PLS Chimica 2025