

Bande elettroniche nei cristalli - Esercizi con soluzioni

Fisica della Materia Condensata

Dipartimento di Matematica e Fisica
Università degli Studi Roma Tre

A.A. 2016/2017

Bande elettroniche nei cristalli

Esercizio 1	1
Esercizio 2	3
Esercizio 3	5
Esercizio 4	8
Esercizio 5	11
Esercizio 6	13
Esercizio 7	17
Esercizio 8	19
Esercizio 9	24
Esercizio 10 - Simulazione prova di esonero AA 2014/2015	27
Esercizio 11 - Es. 3 Appello I AA 2014/2015	29
Esercizio 12 - Es. 3 Appello II AA 2014/2015	33
Esercizio 13 - Es. 3 Appello I AA 2015/2016	36
Esercizio 13 - Es. 3 Appello II AA 2015/2016	38

BANDE NEI CRISTALLI

Esercizio 1

In un reticolo lineare monoatomico di passo a e disposto lungo l'asse \hat{z} , la banda di più bassa energia deriva da orbitali di tipo s e quella a più alta energia da orbitali di tipo p_z . Utilizzando il modello del tight binding, trascurando l'integrale di sovrapposizione α e limitando l'interazione a primi vicini, scrivere la $E(q)$ per le due bande e graficarla indicando a quale q si ottiene la minima gap di energia E_g . Trovare poi il valore di γ_{p_z} Sapendo che:

$$\gamma_s = 0.5 \text{ eV} \quad , \quad E_g = 2 \text{ eV} \quad , \quad E_s - \beta_s = -13.5 \text{ eV} \quad , \quad E_{p_z} - \beta_{p_z} = -9 \text{ eV}$$

$$E_i(q) = E_i - \frac{\beta_i + \sum \gamma_i(R) e^{iq \cdot R}}{1 + \sum \alpha_i(R) e^{iq \cdot R}} \quad \textcircled{A}$$

Soluzioni

In questo caso la formula \textcircled{A} diventa:

$$E_{s,p_z}(q) = E_{s,p_z} - \beta_{s,p_z} - \sum_{\text{n.n. } s,p_z} \gamma(R) e^{iqR} \quad \sum_{\text{n.n.}} \rightarrow \text{sui primi vicini}$$

Nella catena lineare i primi vicini sono in $R = \pm a$:

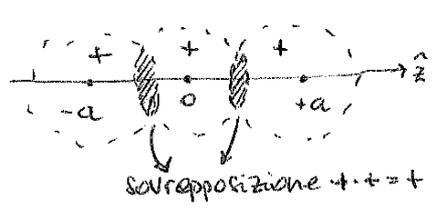
$$\begin{aligned} E_{s,p}(q) &= E_{s,p} - \beta_{s,p} - \gamma(a) e^{iqa} - \gamma(-a) e^{-iqa} = \\ &= E_{s,p} - \beta_{s,p} - \gamma(a) [e^{iqa} + e^{-iqa}] = \\ &= E_{s,p} - \beta_{s,p} - 2\gamma_{s,p}(a) \cos(qa) \end{aligned}$$

$$\gamma(\underline{R}) = - \int d\underline{r} \phi^*(\underline{r}) \Delta U(\underline{r}) \phi(\underline{r}-\underline{R}) \quad \alpha(\underline{R}) = \int d\underline{r} \phi^*(\underline{r}) \phi(\underline{r}-\underline{R})$$

Se $\phi(\underline{r})$ è reale e dipende solo da $|\underline{r}|$ + simmetria di inversione del reticolo di Bravais ($\Delta U(-\underline{r}) = \Delta U(\underline{r})$) $\Rightarrow \alpha(-\underline{R}) = \alpha(\underline{R})$ e $\gamma(\underline{R}) = \gamma(-\underline{R})$

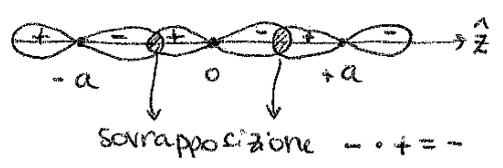
ora dobbiamo studiare il segno di γ_s e γ_{p_z} per disegnare le bande.

$\gamma_s = - \int \phi_s^*(r) \Delta V(r) \phi_s(r-a) dr$



$\phi_s^+ \phi_s \rightarrow +$ (orbitali s ~~hanno~~ sono positivi)
 $\Delta V < 0$ sempre (x stabilita del cristallo)
 $\Rightarrow \gamma_s > 0$ ($\gamma_s = |\gamma_s|$)

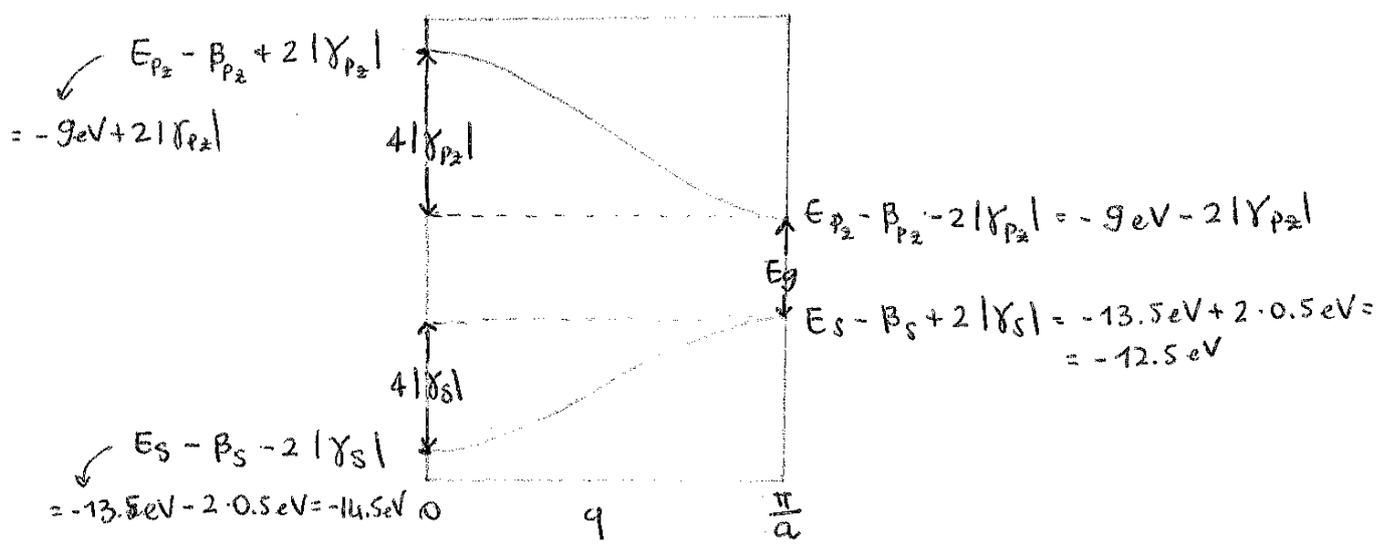
$\gamma_{p_z} = - \int \phi_{p_z}^*(r) \Delta V(r) \phi_{p_z}(r-a) dr$



$\phi_{p_z}^+ \phi_{p_z} \rightarrow -$ (orbitali p_z : lobo + e lobo -)
 $\Delta V < 0$
 $\Rightarrow \gamma_{p_z} < 0$ ($\gamma_{p_z} = -|\gamma_{p_z}|$)

Quindi ho le seguenti bande:

$E_s(q) = E_s - \beta_s - 2|\gamma_s| \cos(qa)$
 $E_{p_z}(q) = E_{p_z} - \beta_{p_z} + 2|\gamma_{p_z}| \cos(qa)$



la gap minima cade a bordo zona ($q = \frac{\pi}{a}$):

$E_g = E_{p_z} - \beta_{p_z} - 2|\gamma_{p_z}| - (E_s - \beta_s + 2|\gamma_s|)$
 $2 eV = -9 eV - 2|\gamma_{p_z}| + 12.5 eV$
 $\rightarrow |\gamma_{p_z}| = 0.75 eV$ $\gamma_{p_z} = -0.75 eV$

Esercizio 2

Usando la formula $E(q) = E - \beta - \gamma \sum_{n.n.} e^{+iq \cdot R}$ trovare l'espressione di $E(q)$ e il suo valore nel punto $\Gamma (q=0)$ della zona di Brillouin per i seguenti reticoli:

- a) cubico semplice
- b) cubico a corpo centrato
- c) cubico a facce centrate

Soluzione

a) In un reticolo cubico semplice i primi vicini si trovano in:

$$\vec{R} = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a) \quad (\text{Tot } 6 \text{ primi vicini})$$

$$\begin{aligned} E(q) &= E - \beta - \gamma (e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} + e^{iq_y a} + e^{-iq_y a} + e^{iq_z a} + e^{-iq_z a}) = \\ &= E - \beta - \gamma (2 \cos(q_x a) + 2 \cos(q_y a) + 2 \cos(q_z a)) = \\ &= E - \beta - 2\gamma (\cos(q_x a) + \cos(q_y a) + \cos(q_z a)) \end{aligned}$$

$$E(\Gamma) = E - \beta - 6\gamma$$

b) Nel reticolo cubico a corpo centrato i primi vicini sono 8 e si trovano in:

$$\vec{R} = (\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}) \quad \text{per tutte le } 2^3 \text{ combinazioni}$$

$$\begin{aligned} \sum_{n.n.} e^{+iq \cdot R} &= \sum_{\pm} e^{\pm \frac{i}{2} q_x a} e^{\pm \frac{i}{2} q_y a} e^{\pm \frac{i}{2} q_z a} = \\ &= (e^{\frac{i}{2} q_x a} + e^{-\frac{i}{2} q_x a}) \sum_{\pm} e^{\pm \frac{i}{2} q_y a} e^{\pm \frac{i}{2} q_z a} = \\ &= 2 \cos(q_x \frac{a}{2}) (e^{\frac{i}{2} q_y a} + e^{-\frac{i}{2} q_y a}) \sum_{\pm} e^{\pm \frac{i}{2} q_z a} = \\ &= 2 \cos(q_x \frac{a}{2}) 2 \cos(q_y \frac{a}{2}) (e^{\frac{i}{2} q_z a} + e^{-\frac{i}{2} q_z a}) = \\ &= 2 \cos(q_x \frac{a}{2}) 2 \cos(q_y \frac{a}{2}) 2 \cos(q_z \frac{a}{2}) = 8 \cos(q_x \frac{a}{2}) \cos(q_y \frac{a}{2}) \cos(q_z \frac{a}{2}) \end{aligned}$$

$$E(q) = E - \beta - 8\gamma \cos(q_x \frac{a}{2}) \cos(q_y \frac{a}{2}) \cos(q_z \frac{a}{2})$$

$$E(\Gamma) = E - \beta - 8\gamma$$

↳ NOTARE che l'energia ha periodicit  $\frac{4\pi}{a}$
i bordi della zona sono $\pm \frac{2\pi}{a}$

c) Nel reticolo FCC i primi vicini sono 12 e si trovano in:

$$\vec{R} = \frac{a}{2} (\pm 1, \pm 1, 0) ; \frac{a}{2} (\pm 1, 0, \pm 1) ; \frac{a}{2} (0, \pm 1, \pm 1) \quad (3 \cdot 2^2 \text{ combinazioni})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\text{nn}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} &= \sum_{+-} e^{\pm \frac{i}{2} q_x a} e^{\pm \frac{i}{2} q_y a} + \sum_{+-} e^{\pm \frac{i}{2} q_x a} e^{\pm \frac{i}{2} q_z a} + \sum_{+-} e^{\pm \frac{i}{2} q_y a} e^{\pm \frac{i}{2} q_z a} = \\ &= (e^{\frac{i}{2} q_x a} + e^{-\frac{i}{2} q_x a}) \sum_{+-} e^{\pm \frac{i}{2} q_y a} + (e^{\frac{i}{2} q_x a} + e^{-\frac{i}{2} q_x a}) \sum_{+-} e^{\pm \frac{i}{2} q_z a} + \\ &\quad + (e^{\frac{i}{2} q_y a} + e^{-\frac{i}{2} q_y a}) \sum_{+-} e^{\pm \frac{i}{2} q_z a} = \\ &= 2 \cos(q_x \frac{a}{2}) 2 \cos(q_y \frac{a}{2}) + 2 \cos(q_x \frac{a}{2}) 2 \cos(q_z \frac{a}{2}) + \\ &\quad + 2 \cos(q_y \frac{a}{2}) 2 \cos(q_z \frac{a}{2}) = \end{aligned}$$

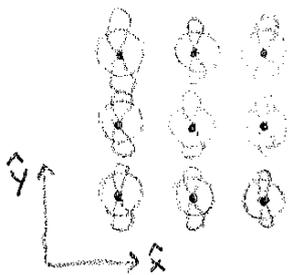
$$= 4 \left(\cos(q_x \frac{a}{2}) \cos(q_y \frac{a}{2}) + \cos(q_x \frac{a}{2}) \cos(q_z \frac{a}{2}) + \cos(q_y \frac{a}{2}) \cos(q_z \frac{a}{2}) \right)$$

$$\epsilon(q) = E - \beta - 4\gamma \left[\cos(q_x \frac{a}{2}) \cos(q_y \frac{a}{2}) + \cos(q_x \frac{a}{2}) \cos(q_z \frac{a}{2}) + \cos(q_y \frac{a}{2}) \cos(q_z \frac{a}{2}) \right]$$

$$\epsilon(\Gamma) = E - \beta - 12\gamma$$

ESERCIZIO 3

Degli atomi siano disposti su di un reticolo quadrato di passo reticolare $a = 2,0 \text{ \AA}$.



a) Scrivere la forma esplicita delle bande risultanti nell'approssimazione a "tight binding" a primi vicini da funzioni di tipo s e di tipo p disposte come in figura. Si trascurino le interazioni s-p.

$$e_i(\vec{q}) = E_{0i} - \sum_{\vec{R}} \gamma_i(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad i = s, p$$

sia: $|\gamma_s| = 0,8 \text{ eV}$; $|\gamma_{p_y}| = 2|\gamma_{p_x}| = 0,5 \text{ eV}$; $E_{0s} = 1,2 \text{ eV}$; $E_{0p} = 4,8 \text{ eV}$

b) Determinare il valore del quasimomento \vec{q} lungo il perimetro della zona di Brillouin per cui la differenza di energia fra le due bande ΔE raggiunge il suo massimo ΔE_{max} e determinare il valore della corrispondente differenza di energia.

c) trovare le componenti m_{xx} e m_{yy} delle masse efficaci dell'elettrone in entrambe le bande a $\vec{q} = 0$.

$$\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} \quad ; \quad 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

Soluzione

a) Ogni atomo ha 4 primi vicini. Vediamo il segno dei γ :

orbitale s: lungo \hat{x} e \hat{y} è uguale e $\gamma_s > 0$

orbitale p lungo \hat{y} $\gamma_{p_y} < 0$

lungo \hat{x} $\gamma_{p_x} > 0$

e quindi $\gamma_s = 0,8 \text{ eV}$, $\gamma_{p_y} = -0,5 \text{ eV}$ e $\gamma_{p_x} = 0,25 \text{ eV}$

$$\sum_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \gamma(\vec{R}); \text{ primi vicini in } \vec{R} = (\pm a, 0); (0, \pm a)$$

banda derivante da orbitali di tipo s:

$$\begin{aligned} E_s(\vec{q}) &= E_{0s} - \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \\ &= E_{0s} - \gamma_s \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} = E_{0s} - \gamma_s \left[\sum_{\pm} e^{\pm i q_x a} + \sum_{\pm} e^{\pm i q_y a} \right] \\ &= E_{0s} - 2\gamma_s \left[\cos(q_x a) + \cos(q_y a) \right] \end{aligned}$$

→

Banda derivante da orbitali di tipo p:

$$E_p(\vec{q}) = E_{op} - \sum_{\vec{R}} \gamma_p(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}$$

qui solo $\gamma_p(\vec{R}) = \gamma_p(-\vec{R})$

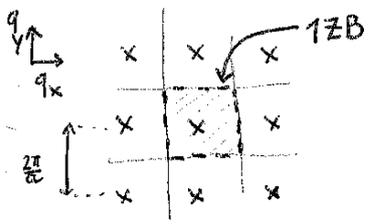
$$= E_{op} - \underbrace{\gamma_{px} (e^{iq_x a} + e^{-iq_x a})}_{\text{termine primi vicini lungo } \hat{x}} - \underbrace{\gamma_{py} (e^{iq_y a} + e^{-iq_y a})}_{\text{lungo } \hat{y}}$$

$$= E_{op} - 2\gamma_{px} \cos(q_x a) - 2\gamma_{py} \cos(q_y a)$$

Riscriviamole coi moduli, esplicitando il segno:

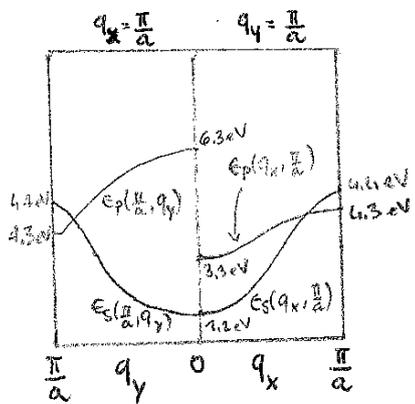
$$\begin{cases} E_s(\vec{q}) = E_{os} - 2|\gamma_s| \cos(q_x a) - 2|\gamma_s| \cos(q_y a) \\ E_p(\vec{q}) = E_{op} - 2|\gamma_{px}| \cos(q_x a) + 2|\gamma_{py}| \cos(q_y a) \end{cases}$$

b) Per il reticolo quadrato la zona di Brillouin è quadrata:



mettendo l'origine sull'atomo centrale si ha:

bordi orizzontali: $(q_x, \pm \frac{\pi}{a})$
 bordi verticali: $(\pm \frac{\pi}{a}, q_y)$



$$\begin{aligned} E_s(0, \frac{\pi}{a}) &= E_s(\frac{\pi}{a}, 0) = E_{os} = 1.2 \text{ eV} \\ E_p(0, \frac{\pi}{a}) &= E_{op} - 2|\gamma_{px}| - 2|\gamma_{py}| = 3.3 \text{ eV} \\ E_p(\frac{\pi}{a}, 0) &= E_{op} + 2|\gamma_{px}| + 2|\gamma_{py}| = 6.3 \text{ eV} \\ E_s(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) &= E_{os} + 4|\gamma_s| = 4.4 \text{ eV} \\ E_p(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) &= E_{op} + 2|\gamma_{px}| - 2|\gamma_{py}| = 4.3 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\Delta E = E_p(\vec{q}) - E_s(\vec{q}) = (E_{op} - E_{os}) - 2(|\gamma_{px}| - |\gamma_s|) \cos(q_x a) + 2(|\gamma_{py}| + |\gamma_s|) \cos(q_y a)$$

sui bordi orizzontali:

$$\Delta E = 1 + 1.1 \cos(q_x a) \text{ (eV)} \quad \text{che } \hat{e} \text{ massima in } (0, \pm \frac{\pi}{a}) \text{ e vale } 2.7 \text{ eV}$$

sui bordi verticali:

$$\Delta E = 2.5 + 2.6 \cos(q_y a) \text{ (eV)} \quad \text{che } \hat{e} \text{ massima in } (\pm \frac{\pi}{a}, 0) \text{ e vale } 5.1 \text{ eV}$$

Quindi $\Delta E_{max} = 5.1 \text{ eV}$ nei due punti $(\pm \frac{\pi}{a}, 0)$

c) le masse efficaci sono definite da:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon(q)}{\partial q_i \partial q_j}$$

Per la banda s:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \epsilon_s(q)}{\partial q_x^2} = 2|\gamma_s| a^2 \cos(q_x a) \\ \frac{\partial^2 \epsilon_s(q)}{\partial q_y^2} = 2|\gamma_s| a^2 \cos(q_y a) \end{array} \right.$$

in $(0,0)$:

$$\frac{\partial^2 \epsilon_s}{\partial q_x^2} = \frac{\partial^2 \epsilon_s}{\partial q_y^2} = 2|\gamma_s| a^2$$

$$m_{xx}^s(0) = m_{yy}^s(0) = \frac{\hbar^2}{2|\gamma_s| a^2} = \frac{(1.05 \cdot 10^{-27})^2 \text{ erg}^2 \cdot \text{s}^2}{2 \cdot 0.8 \cdot 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \cdot 4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2} =$$

$$= 1.08 \cdot 10^{-27} \text{ g} = 1.2 m_e \quad \hookrightarrow \text{massa elettrone } (0.9 \cdot 10^{-27} \text{ g})$$

Per la banda p:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \epsilon_p(q)}{\partial q_x^2} \Big|_0 = 2|\gamma_{px}| a^2 \\ \frac{\partial^2 \epsilon_p}{\partial q_y^2} \Big|_0 = -2|\gamma_{py}| a^2 \end{array} \right.$$

$$m_{xx}^p(0) = \frac{\hbar^2}{2|\gamma_{px}| a^2} = 3.45 \cdot 10^{-27} \text{ g} = 3.8 m_e$$

$$m_{yy}^p(0) = -\frac{\hbar^2}{2|\gamma_{py}| a^2} = -1.73 \cdot 10^{-27} \text{ g} = -1.9 m_e$$

Esercizio 4

Si consideri il sistema modello costituito da una catena lineare di parametro reticolare $a = 6a_0$ (a_0 è il raggio di Bohr) composta da atomi monovalenti in cui il potenziale cristallino sia bene rappresentato dall'espressione:

$$V(x) = V_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + V_2 \cos\left(\frac{4\pi x}{a}\right) \quad \text{con } \begin{cases} V_1 = -0,15 \text{ eV} \\ V_2 = -0,04 \text{ eV} \end{cases}$$

vista come una perturbazione all'energia cinetica degli elettroni. Porsi nello schema della zona di Brillouin ridotta.

- a) Si determini l'ampiezza e la posizione in q delle gap di energia
- b) Specificare se il sistema è metallico o isolante
- c) Si dia un'approssimazione dell'energia di Fermi giustificando l'approssimazione fatta
- d) Si stimi la velocità di Fermi
- e) Si determini e disegni nell'intervallo $0 \leq x \leq a$ la densità di carica elettronica in corrispondenza dei due stati che, a causa del potenziale cristallino, si separano per formare la prima gap di cui sopra.

Soluzione

a) Per elettroni quasi liberi (cioè in potenziale cristallino debole), le gap si aprono in corrispondenza dei bordi delle varie zone di Brillouin. L'ampiezza di queste gap è determinata dall'ampiezza della trasformata di Fourier del potenziale fatta rispetto al vettore di reticolo reciproco \vec{G}_i che corrisponde alla differenza fra i bordi di ciascuna zona di Brillouin.

$$V(x) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} V_j e^{iG_j x}$$

Nella teoria dell'elettrone quasi libero in 1D il gap fra la n -ma e la $(n+1)$ -ma banda di energia è $2|V_n|$.

Scriviamo il potenziale cristallino del testo in modo da evidenziare la sua dipendenza esplicita dai G_i :

$$V(x) = V_1 \frac{e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{-i\frac{2\pi}{a}x}}{2} + V_2 \frac{e^{i\frac{4\pi}{a}x} + e^{-i\frac{4\pi}{a}x}}{2} =$$

$$= V_{G_1} e^{iG_1 x} + V_{G_{-1}} e^{iG_{-1} x} + V_{G_2} e^{iG_2 x} + V_{G_{-2}} e^{iG_{-2} x}$$

def:

$$\begin{cases} G_1 = \frac{2\pi}{a} \\ G_2 = \frac{4\pi}{a} \\ G_{-1} = -\frac{2\pi}{a} \\ G_{-2} = -\frac{4\pi}{a} \end{cases}$$

da cui:

$$V_{G_1} = V_{G_1} = \frac{V_1}{2} \quad V_{G_2} = V_{G_2} = \frac{V_2}{2}$$

La prima gap ha quindi energia $E_g = 2|V_{G_1}| = |V_1| = 0,16 \text{ eV}$
 e la seconda gap ha energia $E_g = 2|V_{G_2}| = |V_2| = 0,04 \text{ eV}$.
 Quest'ultima gap si trova al bordo delle II zone di Brillouin
 nella rappresentazione estesa, al centro della I zona nella rappre-
 sentazione ridotta.

b) la banda di valenza è semipiena (2N stati disponibili per
 N elettroni) e pertanto la catena è metallica.

c) Allo zero assoluto gli elettroni riempiono tutti gli stati con
 vettori d'onda compresi fra $-k_F$ e $+k_F$, con $k_F = \frac{\pi}{2a}$.
 In questo caso possiamo stimare l'energia di Fermi con l'ener-
 gia cinetica dell'elettrone libero con $k = k_F$:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\pi^2}{2 \cdot (2 \cdot 6)^2} \text{ u.a.} = \frac{\pi^2}{288} \text{ u.a.} = 0,933 \text{ eV}$$

In questo modo noi stiamo ritenendo quasi nulla la pertur-
 bazione cristallina. Per valutare la correttezza di questa
 approssimazione, calcoliamo la prima correzione all'energia
 di Fermi dovuta al potenziale cristallino. Questa correzione
 è data al I ordine nella teoria delle perturbazioni fra
 stati non degeneri, dall'autovalore minore della matrice:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} & V_{G_1} \\ V_{G_1} & \frac{\hbar^2 (k_F - G_1)^2}{2m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & V_{G_1} \\ V_{G_1} & \beta \end{pmatrix}$$

$$\alpha = E_F = 0,933 \text{ eV} \quad ; \quad \beta = \frac{\hbar^2 (k_F - G_1)^2}{2m} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2a} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{9\pi^2}{4 \cdot 6^2} \text{ u.a.} = 0,308 \text{ u.a.} = 3,393 \text{ eV}$$

$$(\alpha - E^{(n)}) (\beta - E^{(n)}) - V_{G_1}^2 = 0 \rightarrow E^{(n)2} - (\alpha + \beta) E^{(n)} + \alpha\beta - |V_{G_1}|^2 = 0$$

$$E^{(n)}(k) = \frac{\alpha + \beta}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha - \beta}{2}\right)^2 + |V_{G_1}|^2} = 4,663 \pm 3,731 \text{ eV} = \begin{cases} 0,932 \text{ eV} & k = k_F \\ 8,394 \text{ eV} & k = k_F + G_1 \end{cases}$$

→ lontano dal bordo zona gli effetti sono trascurabili:

$$E_F = 0,933 \text{ eV}, \quad E_F^{(n)} = 0,932 \text{ eV} \quad \Delta E^{(n)} = -10^{-3} \text{ eV} !$$

d) All'ordine zero la velocità di Fermi è:

$$v_F = v_F^{(0)} = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\pi}{12} \text{ u.a.} = 5.73 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

e) Gli autovettori della matrice M danno i coefficienti delle combinazioni lineari di onde piane che definiscono la funzione d'onda dei due stati cercati. Le onde piane in questione sono quelle con vettori d'onda k_1 e k_2 :

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} & U_{G_1} \\ U_{G_1} & \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \end{pmatrix}$$

funz. d'onda generale

$$\Psi(r) = \sum_k C_{k-G} e^{i(k-G)x} \quad (*)$$

$$(\lambda_k - \epsilon) C(k) + \sum_G U_G C(k-G) = 0$$

Quando state a bordo zona (dove si hanno le riflessioni di Bragg) solo due livelli elettronici sono di ordine V, per cui solo due termini nelle (*) sono importanti:

$$\begin{cases} k_1 = q = \frac{G_1}{2} \\ k_2 = q - G_1 = -\frac{G_1}{2} \end{cases}$$

$$\Psi(x) = C_{k_1} e^{i k_1 x} + C_{k_2} e^{-i k_2 x}$$

$$(M - \epsilon I) \begin{pmatrix} C_{k_1} \\ C_{k_2} \end{pmatrix} = 0$$

trovo gli autovalori e gli autovettori

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2} G_1\right)^2 \pm U_{G_1} \quad e \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

per cui le funz. d'onda sono:

$$\psi(x) = e^{i \frac{G_1 x}{2}} \pm e^{-i \frac{G_1 x}{2}}$$

onde stazionarie!

$$\rho(+)=|\psi_+|^2 = \left| 2 \cos\left(\frac{G_1 x}{2}\right) \right|^2 \sim \cos^2\left(\frac{G_1 x}{2}\right)$$

$$\rho(-)=|\psi_-|^2 = \left| 2i \sin\left(\frac{G_1 x}{2}\right) \right|^2 \sim \sin^2\left(\frac{G_1 x}{2}\right)$$

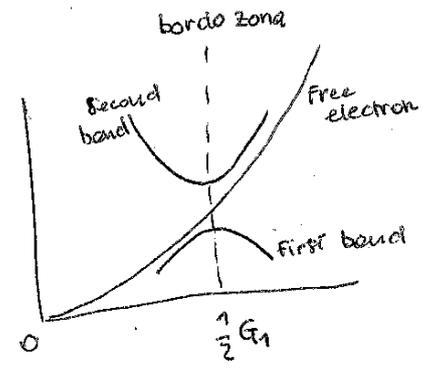
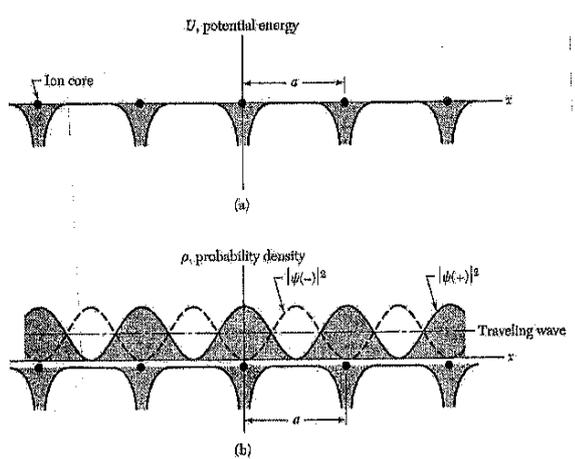


Figure 3 (a) Variation of potential energy of a conduction electron in the field of the ion cores of a linear lattice. (b) Distribution of probability density ρ in the lattice for $|\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$; $|\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a$; and for a traveling wave. The wavefunction $\psi(+)$ piles up electronic charge on the cores of the positive ions, thereby lowering the potential energy in comparison with the average potential energy seen by a traveling wave. The wavefunction $\psi(-)$ piles up charge in the region between the ions, thereby raising the potential energy in comparison with that seen by a traveling wave. This figure is the key to understanding the origin of the energy gap.



(Ashcroft Solid State)

Esercizio 5

Gli stati elettronici di valenza di una catena lineare monoatomica infinita di passo reticolare a con condizioni periodiche al bordo sono ben descritti, nell'approssimazione ad elettroni indipendenti, da una base normalizzata di simmetria s , su ciascun sito della catena.

L'elemento di matrice diagonale (stesso sito) dell'Hamiltoniana elettronica vale $\epsilon = 1 \text{ eV}$; quello fra orbitali centrati su siti primi vicini vale $t_1 = 1 \text{ eV}$. Si considerino per il momento nulli tutti gli altri elementi di matrice dell'Hamiltoniana elettronica.

Gli atomi della catena sono monovalenti.

- Si scriva l'espressione dell'energia delle bande $\epsilon(q)$;
- Si determini il q di Fermi (q_F) e l'energia di Fermi (ϵ_F);
- Si stabilisca se il modello ha un comportamento metallico o isolante;
- Si consideri ora il caso in cui anche l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana tra siti secondi vicini non sia trascurabile e valga $t_2 = 0,1 \text{ eV}$ e si risponda alle stesse domande a), b) e c) di cui sopra.

Soluzione

$$a) \epsilon(q) = \epsilon - t_1 \sum_{nn.} e^{iqr} \quad \text{n.n. } r = \pm a$$

$$\epsilon(q) = \epsilon - t_1 (e^{iqa} + e^{-iqa}) = \epsilon - 2t_1 \cos(qa)$$

- b) Il numero di stati totale compreso nel segmento $-q_F < q < q_F$ deve uguagliare il numero totale di elettroni.

Se ho N atomi nella catena ($N = L/a$) si hanno

N elettroni in totale perché gli atomi sono monovalenti. la banda contiene $2 \cdot N$ (2 e- le degenerazione di spin) stati, cioè $2N$ stati (N è il num. di q possibili).

Nel solo segmento $-q_F < q < q_F$ gli stati sono:

$$2 \cdot \frac{2q_F}{\frac{2\pi}{L}} = 2 \cdot \frac{2q_F}{\frac{2\pi}{Na}} = \frac{2Na}{\pi} q_F$$

$$\text{uguagliando: } \begin{matrix} \nearrow \\ \# \text{ elettroni catena} \end{matrix} N = \frac{2Na}{\pi} q_F \rightarrow q_F = \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$$

$$E_F = E(q_F) = E - 2t_1 \cos(q_F a) = E - 2t_1 \cos(\pi/2) = E = 1 \text{ eV}$$

c) la banda cosinusoidale è riempita a metà (ho $2N$ stati disponibili ma solo N elettroni), per cui la catena è metallica

$$d) E(q) = E - t_1 \sum_{n.n.} e^{iQR} - t_2 \sum_{n.n.n.} e^{iQR}$$

n.n.: primi vicini
 $R = (\pm a)$

n.n.n.: secondi vicini
 $R = (\pm 2a)$

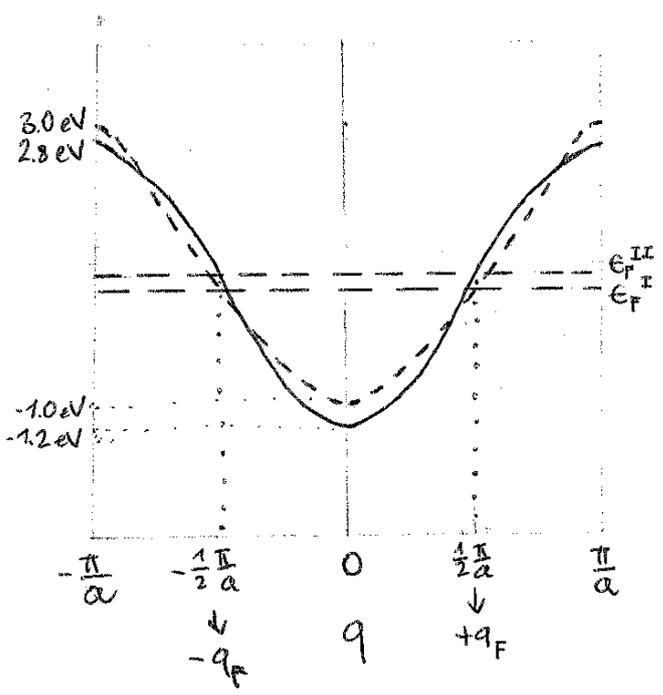
$$E(q) = E - t_1 (e^{iqa} + e^{-iqa}) - t_2 (e^{i2qa} + e^{-i2qa}) =$$

$$= E - 2t_1 \cos(qa) - 2t_2 \cos(2qa)$$

il q_F non cambia perché il numero di stati non cambia,

ma: $E_F = E(q_F) = E - 2t_1 \cos(\pi/2) - 2t_2 \cos(\pi) = E + 2t_2 = 1.2 \text{ eV}$

il comportamento è ancora metallico.



--- Mod: I vicini

$$E(0) = E - 2t_1 = -1 \text{ eV}$$

$$E(\pm \frac{\pi}{2a}) = E + 2t_1 = 3 \text{ eV}$$

$$E(q_F) = E = 1 \text{ eV}$$

— Mod: II vicini

$$E(0) = E - 2t_1 - 2t_2 = -1.2 \text{ eV}$$

$$E(\pm \frac{\pi}{2a}) = E + 2t_1 - 2t_2 = 2.8 \text{ eV}$$

$$E(q_F) = E + 2t_2 = 1.2 \text{ eV}$$

ESERCIZIO 6

In un reticolo bidimensionale rettangolare di costanti reticolari a_1 e a_2 è posto un atomo per cella con un elettrone di valenza di tipo s.

1) Disegnato il reticolo, indicare a quali vettori di traslazione \vec{R} sono associati i tre integrali di trasferimento γ_1, γ_2 e γ_3 corrispondenti ai termini della serie più importanti nell'espressione della banda in approssimazione tight-binding

$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

$$\text{con } \gamma(\vec{R}) = - \int \phi_s^*(\vec{r}) \Delta V(\vec{r}) \phi_s(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

ΔV è il potenziale del reticolo e si sono trascurati gli integrali di sovrapposizione.

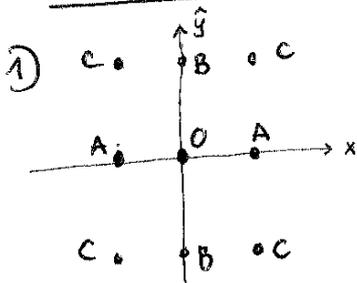
Si scriva poi esplicitamente l'espressione di $\epsilon(\vec{k})$.

2) Si specifichi il segno di γ_1, γ_2 e γ_3 e si determini l'ampiezza della banda (differenza tra massimo e minimo assoluto) nel piano $k_x k_y$.

3) Determinare la massa efficace m^* a $k=0$ nelle due direzioni.

$$a_1 = 0.1 \text{ nm}; a_2 = 0.115 \text{ nm}; |\gamma_1| = 1 \text{ eV}; |\gamma_2| = 0.5 \text{ eV}; |\gamma_3| = 0.1 \text{ eV}$$

Soluzione



- $\gamma_1 =$ interazione OA : $\vec{R} = (\pm a_1; 0)$
- $\gamma_2 =$ interazione OB : $\vec{R} = (0; \pm a_2)$
- $\gamma_3 =$ interazione OC : $\vec{R} = (\pm a_1; \pm a_2)$

$$\begin{aligned} \epsilon(\vec{k}) &= E_0 - \gamma_1 (e^{ik_x a_1} + e^{-ik_x a_1}) - \gamma_2 (e^{iky a_2} + e^{-iky a_2}) + \\ &\quad - \gamma_3 (e^{i(k_x a_1 + k_y a_2)} + e^{i(k_x a_1 - k_y a_2)} + e^{i(-k_x a_1 + k_y a_2)} + e^{i(-k_x a_1 - k_y a_2)}) \\ &= E_0 - 2\gamma_1 \cos(k_x a_1) - 2\gamma_2 \cos(k_y a_2) + \\ &\quad - \gamma_3 (e^{ik_x a_1} + e^{-ik_x a_1}) (e^{iky a_2} + e^{-iky a_2}) = \\ &= E_0 - 2\gamma_1 \cos(k_x a_1) - 2\gamma_2 \cos(k_y a_2) - 4\gamma_3 \cos(k_x a_1) \cos(k_y a_2) \end{aligned}$$

② Il segno di γ_1 , γ_2 e γ_3 è positivo in quanto gli orbitali s sono reali e positivi e $4V < 0$ se il cristallo si forma.

Per determinare il massimo e il minimo assoluti dell'energia

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_x} = 2\gamma_1 a_1 \sin(k_x a_1) + 4\gamma_3 a_1 \sin(k_x a_1) \cos(k_y a_2) = 0 \\ \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial k_y} = 2\gamma_2 a_2 \sin(k_y a_2) + 4\gamma_3 a_2 \cos(k_x a_1) \sin(k_y a_2) = 0 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 2a_1 \sin(k_x a_1) [\gamma_1 + 2\gamma_3 \cos(k_y a_2)] = 0 \\ 2a_2 \sin(k_y a_2) [\gamma_2 + 2\gamma_3 \cos(k_x a_1)] = 0 \end{array} \right.$$

Il sistema di due equazioni si annulla per:

$$k_x = k_y = 0 \quad \text{e} \quad k_x = \pm \frac{\pi}{a_1}; \quad k_y = \pm \frac{\pi}{a_2} \quad \text{il termine } [...] \text{ non si annulla mai...}$$

Per vedere se i punti sono di massimo o minimo, calcoliamo la matrice hessiana con le derivate seconde:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_x^2} = 2a_1^2 \cos(k_x a_1) [\gamma_1 + 2\gamma_3 \cos(k_y a_2)] \\ \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_y^2} = 2a_2^2 \cos(k_y a_2) [\gamma_2 + 2\gamma_3 \cos(k_x a_1)] \\ \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_x \partial k_y} = \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_y \partial k_x} = -4a_1 a_2 \gamma_3 \sin(k_x a_1) \sin(k_y a_2) \end{array} \right.$$

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \end{pmatrix}$$

$$(k_x, k_y) = (0, 0) \quad H = \begin{pmatrix} 2a_1^2 [\gamma_1 + 2\gamma_3] & 0 \\ 0 & 2a_2^2 [\gamma_2 + 2\gamma_3] \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{array}{l} \det H > 0 \\ 2a_1^2 [\gamma_1 + 2\gamma_3] > 0 \end{array} \right\}$$

punto di minimo

$$(k_x, k_y) = \left(\pm \frac{\pi}{a_1}; \pm \frac{\pi}{a_2} \right) \quad H = \begin{pmatrix} -2a_1^2 [\gamma_1 - 2\gamma_3] & 0 \\ 0 & -2a_2^2 [\gamma_2 - 2\gamma_3] \end{pmatrix}^{15}$$

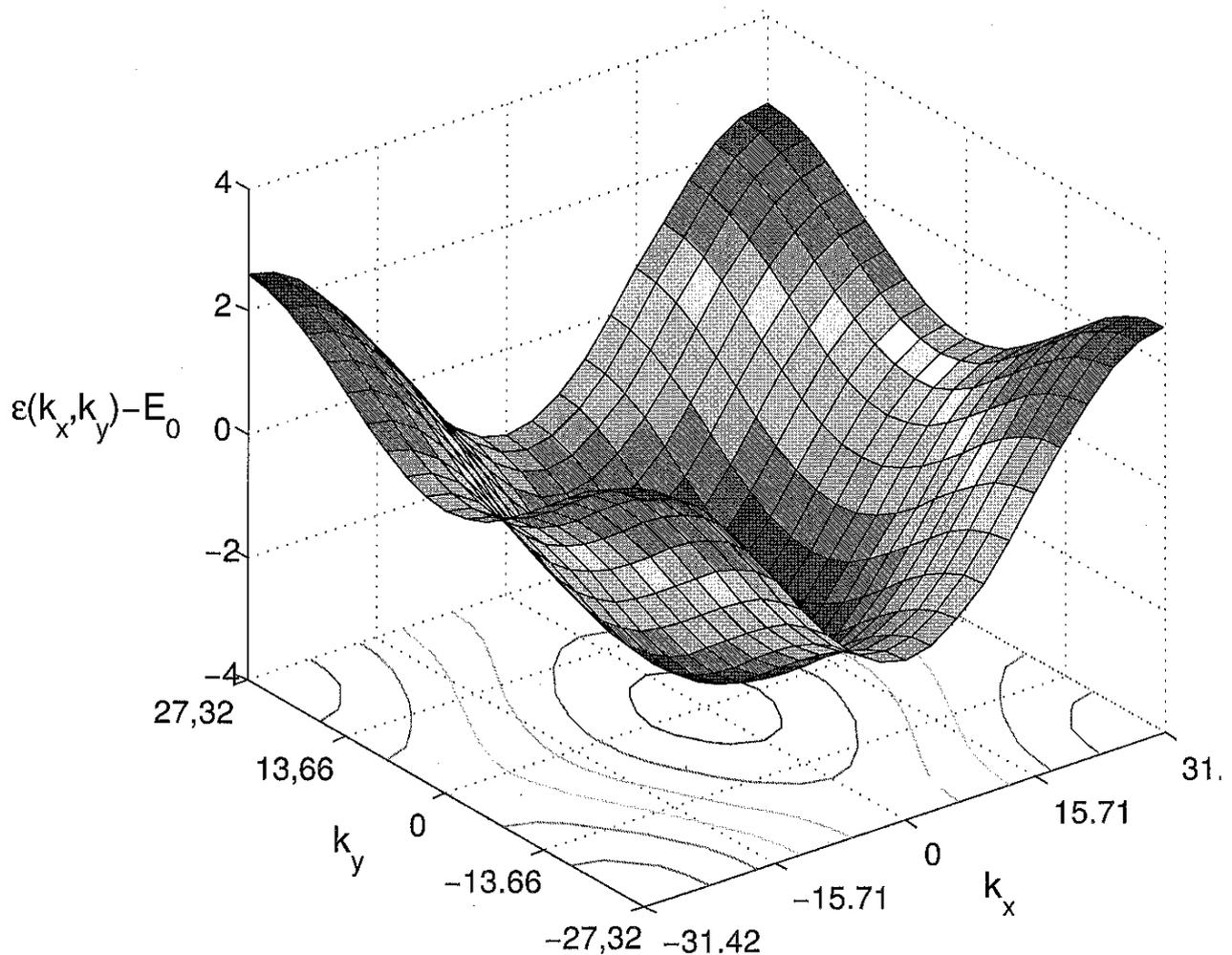
$$\left. \begin{array}{l} \det H > 0 \\ -2a_1^2 [\gamma_1 - 2\gamma_3] < 0 \end{array} \right\} \text{ punto di massimo}$$

Sostituendo:

$$E(0,0) = E_0 - 2\gamma_1 - 2\gamma_2 - 4\gamma_3 = E_0 - 3.4 \text{ eV}$$

$$E\left(\pm \frac{\pi}{a_1}, \pm \frac{\pi}{a_2}\right) = E_0 + 2\gamma_1 + 2\gamma_2 - 4\gamma_3 = E_0 + 2.6 \text{ eV}$$

Per cui l'ampiezza di banda è 6 eV.



3)

$$m_{xx}^*(k_x, k_y) = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_x^2} \right]^{-1}$$

$$m_{yy}^*(k_x, k_y) = \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_y^2} \right]^{-1}$$

in $k_x=0, k_y=0$:

$$m_{xx}^* = \frac{\hbar^2}{2a_1^2(\gamma_1 + 2\gamma_3)} = \frac{(6.58)^2 \cdot 10^{-32} \text{ eV} \cdot \text{s}^2}{2 \cdot (0.1 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2 (1 + 0.2) \text{ eV}} = \frac{1.84 \cdot 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{s}^2}{\text{m}^2} = 2.87 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

$$m_{yy}^* = \frac{\hbar^2}{2a_2^2(\gamma_2 + 2\gamma_3)} = \frac{(1.054 \cdot 10^{-34})^2 \text{ J}^2 \cdot \text{s}^2 (1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J})^{-1}}{2 \cdot (1.15)^2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 (0.5 + 0.2) \text{ eV}} = 3.75 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

ESERCIZIO 7

Un reticolo bidimensionale a pienta rettangolare contiene $N_b = 2 \cdot 10^7$ file atomiche dirette lungo \hat{x} , separate l'una dall'altra da una distanza $b = 1.5 \text{ \AA}$. Ogni fila è fatta di $N_a = 10^7$ atomi monovalenti con parametro reticolare $a = 2.5 \text{ \AA}$. Il potenziale cristallino a cui sono soggetti gli elettroni quasi liberi è:

$$U = -U_1 \cos\left(\frac{2\pi}{a} x\right) - U_2 \cos\left(\frac{2\pi}{b} y\right)$$

con $U_1 = 2 \text{ eV}$ e $U_2 = 1 \text{ eV}$.

a) Disegnare la prima zona di Brillouin (BZ) nel piano $k_x k_y$ indicando i rispettivi valori di k ai bordi della BZ nelle direzioni $(1,0)$ e $(0,1)$ e calcolandone il valore numerico.

Trovare inoltre i valori delle gap di energia ai bordi della ZB nelle stesse direzioni.

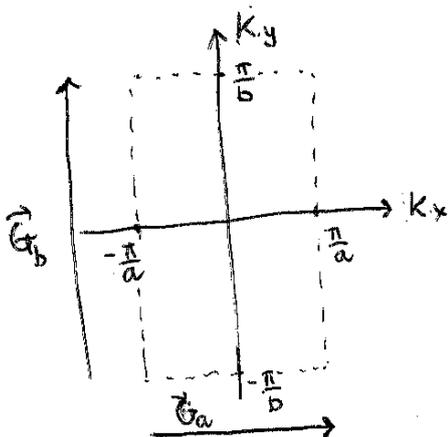
b) trovare la densità degli stati $\rho(k)$.

c) Trovare il valore di k_F , disegnare nella ZB il cerchio di Fermi e specificare se, entro le approssimazioni del calcolo, il solido è un isolante, un metallo o un metallo anisotropo (cioè in una sola direzione).

Soluzione

a) I vettori del reticolo reciproco che modulano il potenziale sono $\vec{G}_a = \frac{2\pi}{a} \hat{k}_x$ e $\vec{G}_b = \frac{2\pi}{b} \hat{k}_y$

la prima ZB è dunque:



A bordo zona:

$$k_x = \pm \frac{\pi}{a} = \pm 1.26 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_y = \pm \frac{\pi}{b} = \pm 2.09 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Le gap per questi valori di k sono le ampiezze dei termini del potenziale periodico, cioè rispettivamente:

$$E_g^x = U_1 = 2 \text{ eV} \quad \text{e} \quad E_g^y = U_2 = 1 \text{ eV}$$

ESERCIZIO 8

In un reticolo lineare di passo a e disposto lungo l'asse z , con base costituita da un atomo monovalente, la banda di più bassa energia deriva da orbitali s e quella a più alta energia da orbitali p_z .

- 1) Usando il metodo del tight binding, trascurando l'integrale di sovrapposizione α e limitando l'interazione a primi vicini:
 - a) scrivere la $E(k)$ per le due bande
 - b) tracciarne un grafico approssimativo indicando quali stati sono occupati
 - c) trovare a quali valori di k si hanno la minima e la massima energia di transizione a $T=0$ per assorbimento di radiazione e.m., dandone i rispettivi valori.
- 2) Rispondere alle stesse domande a, b e c del punto 1), nel caso in cui la base sia costituita da un atomo di valenza 2, specificando fra quei valori di k sono occupate le due bande.

Dati: $E_s - \beta_s = -9 \text{ eV}$; $E_p - \beta_p = -7.5 \text{ eV}$; $|\gamma_s| = 1 \text{ eV}$; $|\gamma_p| = 0.75 \text{ eV}$
 γ misura l'interazione intersito, β quella intrasito.

Soluzione

$$1) E(k) = E - \beta - \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} = E - \beta - 2\gamma \cos(ka)$$

$\vec{R} = \pm a \quad + \quad \gamma(\vec{R}) = \gamma(-\vec{R})$

Gli integrali di sovrapposizione sono positivi per la banda s ($\gamma_s > 0$) e negativi per la banda p ($\gamma_p < 0$):

$$\left\{ \begin{aligned} E_s(k) &= E_s - \beta_s - 2|\gamma_s| \cos(ka) \\ E_p(k) &= E_p - \beta_p + 2|\gamma_p| \cos(ka) \end{aligned} \right.$$

$$k=0 \quad \begin{aligned} E_s(0) &= E_s - \beta_s - 2|\gamma_s| = -11 \text{ eV} \\ E_p(0) &= E_p - \beta_p + 2|\gamma_p| = -6 \text{ eV} \end{aligned}$$

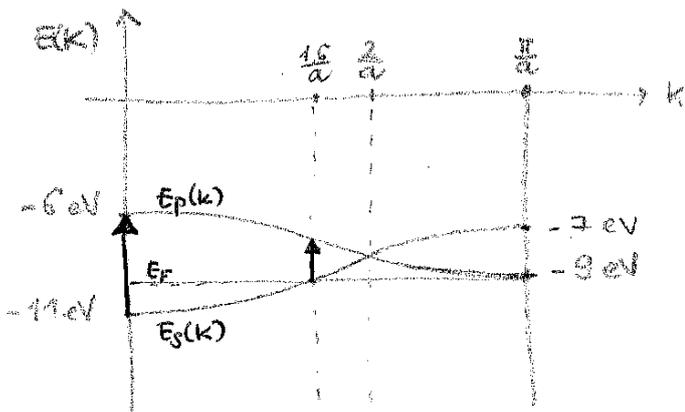
$$k = \frac{\pi}{a} \quad \begin{aligned} E_s\left(\frac{\pi}{a}\right) &= E_s - \beta_s + 2|\gamma_s| = -7 \text{ eV} \\ E_p\left(\frac{\pi}{a}\right) &= E_p - \beta_p - 2|\gamma_p| = -9 \text{ eV} \end{aligned}$$

→ le bande si incrociano!
troviamo il k a cui avviene

$E_s(\bar{k}) = E_p(\bar{k})$ a \bar{k} le bande si incrociano:

$$E_s - \beta_s - 2|\gamma_s| \cos(\bar{k}a) = E_p - \beta_p + 2|\gamma_p| \cos(\bar{k}a)$$

$$\bar{k} = \frac{1}{a} \arccos \left[\frac{(E_s - \beta_s) - (E_p - \beta_p)}{2[|\gamma_s| + |\gamma_p|]} \right] \approx \frac{2}{a} \quad E_s(\bar{k}) = E_p(\bar{k}) = -8.15 \text{ eV}$$



la catena è monovalente quindi se ho N atomi ho N elettroni:

$$N = 2 \cdot \frac{2k_F}{2\pi} = 2 \cdot \frac{2k_F}{2\pi} \frac{Na}{L}$$

da cui:

$$k_F = \frac{\pi}{2a} = \frac{1.6}{a}$$

~~la banda è semipiena~~

Visto che $k_F < \frac{2}{a}$, la banda s è semipiena, la banda p è vuota. Calcoliamo il livello di Fermi:

$$E_F = E_s(k_F) = E_s - \beta_s - 2|\gamma_s| \cos(\pi/2) = E_s - \beta_s = -9 \text{ eV} \quad (= E_p(\frac{\pi}{a}))$$

Le transizioni per assorbimento di radiazione e.m. coincidono sono le transizioni interbanda (a k fisso). La massima quella a energia maggiore si ha a $k=0$ e:

$$\Delta E^{\max} = E_p(0) - E_s(0) = 5 \text{ eV}$$

Quella a energia minore si ha a k_F e:

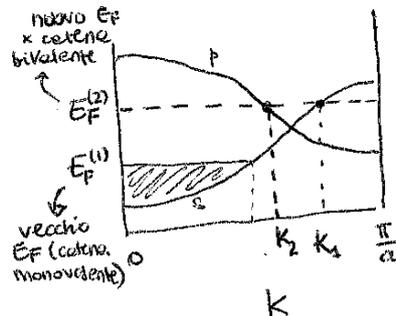
$$\Delta E^{\min} = E_p(k_F) - E_F = E_p - \beta_p + 2|\gamma_p| \cos(\pi/2) - E_F = (-7.5 + 9 \text{ eV}) = 1.5 \text{ eV}$$

2) Nel caso di atomi bivalenti ($2N$ elettroni) le bande s e p saranno entrambe parzialmente piene. Per trovare la nuova energia di Fermi e i k ai quali interseca le bande possiamo ~~procedere~~ in questo caso ~~due~~ procedere in due modi:

i) conteggio degli stati

$$2N = \frac{2}{2\pi} \int_0^{k_1} 2 \text{ Spin} \left[2k_1 + 2 \left(\frac{\pi}{a} - k_2 \right) \right]$$

↓ Stati pieni in banda s
↓ Stati pieni in banda p

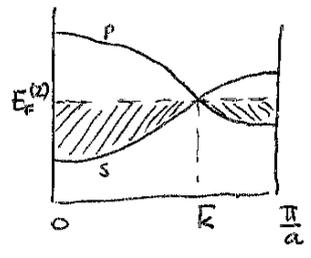


Sostituendo $L=Na$ trovo una condizione per k_1 e k_2 :

$$\frac{\pi}{a} = k_1 + \frac{\pi}{a} - k_2 \rightarrow \boxed{k_1 = k_2}$$

l'energia delle due bande deve essere uguale ($E_F^{(2)}$) allo stesso k , cioè il k che cerchiamo è quello in cui le bande si incrociano:

$$\left. \begin{aligned} &k_1 = k_2 = \bar{k} = \frac{2}{a} \\ &E_F^{(2)} = E_S(\bar{k}) = E_P(\bar{k}) = -8.15 \text{ eV} \end{aligned} \right\}$$



ii) conteggio stati tramite la densità $g(\epsilon)$

densità degli stati per una generica banda ϵ_i (1D):

$$g_i(\epsilon) = \frac{Na}{\pi} \frac{1}{\left| \frac{\partial \epsilon_i}{\partial k} \right|} = \frac{L}{\pi} \frac{2}{\left| \frac{\partial \epsilon_i}{\partial k} \right|} \rightarrow \text{spin}$$

Numero di stati con energia tra ϵ_1 e ϵ_2 : nelle bande $\epsilon_i(k)$:

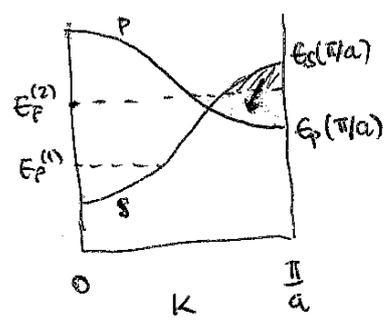
$$N(\epsilon_1, \epsilon_2) = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} g_i(\epsilon) d\epsilon$$

Nel nostro caso, ~~tutta~~ la banda s può ospitare $2N$ ~~elettroni~~ elettroni totali se fosse riempita totalmente.

Per cui possiamo pensare che gli elettroni con energia tra $E_F^{(2)}$ e $E_S(\pi/a)$ si siano spostati nella banda p tra il suo minimo $E_P(\pi/a)$ e $E_F^{(2)}$ (a causa della sovrapposizione delle due bande).

Per cui: $N_S(E_F^{(2)}, E_S(\pi/a)) = N_P(E_P(\pi/a), E_F^{(2)})$

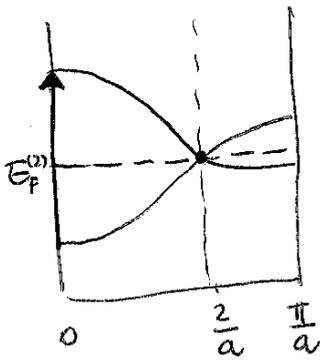
nota pag 23



$$\int_{E_F^{(2)}}^{E_S(\pi/a)} g_S(\epsilon) d\epsilon = \int_{E_P(\pi/a)}^{E_F^{(2)}} g_P(\epsilon) d\epsilon$$

$$\begin{aligned} g_S(\epsilon) &= \frac{a}{\pi} \frac{2N}{|2a|\gamma_S| \sin(ka) |} = \frac{2N}{2\pi|\gamma_S|} \frac{1}{\sqrt{1 - \cos^2(ka)}} = \\ &= \frac{2N}{2\pi|\gamma_S|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{E_S(k) - E_S - \beta_S}{-2|\gamma_S|} \right)^2}} = \frac{2N}{2\pi|\gamma_S|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon - E_S - \beta_S}{-2|\gamma_S|} \right)^2}} \end{aligned}$$

quindi ora la situazione è:



la transizione per assorbimento di radiazione e.m. a energia massima è la stessa di prima, cioè $\Delta E^{\max} = 5 \text{ eV}$ a $k=0$; quella a energia minima si ha ora a $k = \frac{\pi}{a}$ con

$$\Delta E^{\min} = (0 + \delta) \text{ eV}$$

con un δ comunque piccolo ma positivo

⊛ questa condizione è equivalente a quella del punto i), che utilizzando le densità $g(E)$ si scrive come:

$$2N = N_S (E_S(0); E_F^{(2)}) + N_P (E_P(\pi/a); E_F^{(2)})$$

\downarrow minimo della banda E_S
 \downarrow minimo della banda E_P

verificatelo.

ESERCIZIO 9

Si consideri un ipotetico reticolo rettangolare nel piano xy , con distanza interatomica a lungo \hat{x} e b lungo \hat{y} . Un atomo bivalente con orbitali s e d_{xy} sia disposto su ogni sito reticolare. Utilizzando il metodo del legame forte (tight binding):

a) Scrivere l'espressione dell'energia $\epsilon(\vec{k})$ per le due bande. Gli integrali di trasferimento γ e gli elementi di matrice diagonale $\epsilon - \beta$ (stesso orbitale e stesso sito) dell'Hamiltoniana sono dati da:

$$|\gamma_{sx}| = 1.0 \text{ eV}; |\gamma_{sy}| = 1.5 \text{ eV}; |\gamma_{dx}| = 0.5 \text{ eV}; |\gamma_{dy}| = 1 \text{ eV};$$

$$\epsilon_s - \beta_s = 2 \text{ eV}; \epsilon_d - \beta_d = 4 \text{ eV}.$$

Si consideri solo l'interazione con i primi vicini.

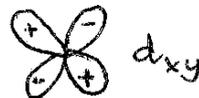
b) con i dati del problema, qual è il maggiore fra a e b ?

c) L'espressione trovata cambia se si sostituisce l'orbitale d_{xy} con un orbitale p_z caratterizzato dagli stessi integrali di trasferimento (in modulo) e energia dello stato ~~isolato~~ isolato? Se sì, come?

d) Il cristallo al punto a) è un isolante o un metallo? Per quale valore di $\epsilon_d - \beta_d$ si ha una transizione metallo-isolante (o isolante-metallo) e qual è la natura della banda proibita: diretta o indiretta?

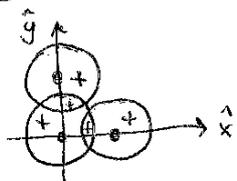
$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon - \beta - \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

$$\gamma(\vec{R}) = - \int \phi_+(\vec{r}) \Delta V(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$



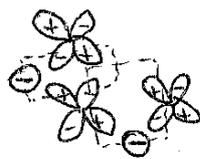
Soluzione

a) Studiamo il segno degli integrali di trasferimento:



$$\gamma_{sx} > 0$$

$$\gamma_{sy} > 0$$



$$\gamma_{dx} < 0$$

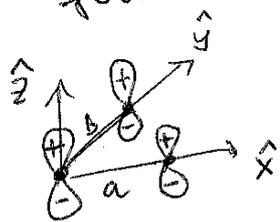
$$\gamma_{dy} < 0$$

le bande sono dunque:

$$\begin{cases} E_s(\vec{k}) = E_s - \beta_s - 2|\gamma_{sx}| \cos(k_x a) - 2|\gamma_{sy}| \cos(k_y b) \\ E_d(\vec{k}) = E_d - \beta_d + 2|\gamma_{dx}| \cos(k_x a) + 2|\gamma_{dy}| \cos(k_y b) \end{cases}$$

b) $a > b$ dato che gli integrali di trasferimento sono maggiori in modulo lungo l'asse \hat{y} (gli orbitali sono simmetrici).

c) Sì, perché l'integrale di trasferimento della funzione P_z è sempre positivo nel piano xy :



$$\gamma_{Pz,x} > 0$$

$$\gamma_{Pz,y} > 0$$

la banda derivante da orbitali P_z di e^- :

$$\begin{aligned} E_p(\vec{k}) &= E_{Pz} - \beta_{Pz} - 2|\gamma_{Pz,x}| \cos(k_x a) - 2|\gamma_{Pz,y}| \cos(k_y b) = \\ &= E_d - \beta_d - 2|\gamma_{dx}| \cos(k_x a) - 2|\gamma_{dy}| \cos(k_y b) \end{aligned}$$

d) Per controllare se il cristallo è metallo o isolante vediamo se c'è sovrapposizione delle bande in qualche direzione:

$$(10) : \begin{cases} E_s(0,0) = -3 \text{ eV} \\ E_d(0,0) = 7 \text{ eV} \end{cases}$$

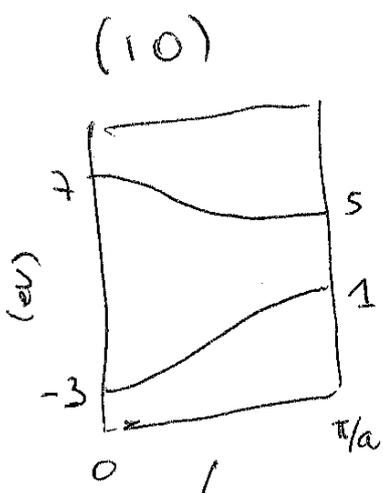
$$\begin{cases} E_s(\pi/a, 0) = 1 \text{ eV} \\ E_d(\pi/a, 0) = 5 \text{ eV} \end{cases}$$

$$(01) : E_s(0, \pi/b) = 3 \text{ eV}$$

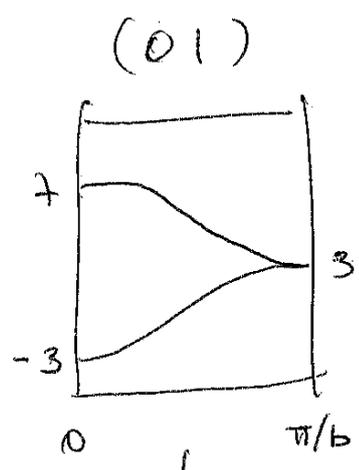
$$E_d(0, \pi/b) = 3 \text{ eV}$$

$$(11) : E_s(\pi/a, \pi/b) = 7 \text{ eV}$$

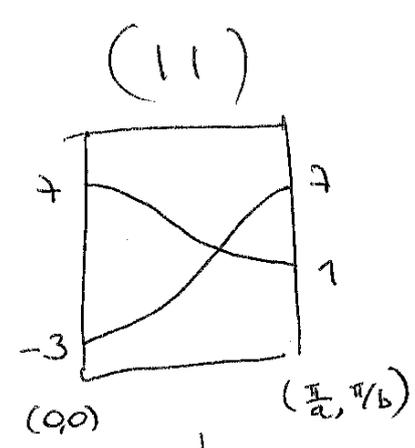
$$E_d(\pi/a, \pi/b) = 1 \text{ eV}$$



Con $2N$ elettroni
questo lo chiamiamo
isolante



Con $2N$ elettroni
questo lo chiamo
semiconduttore
a gap nulla



questo lo
chiamiamo
metallo

globalmente il cristallo è un metallo perché
c'è almeno una direzione lungo la quale
è comportata come tale.

Esercizio 10 - Simulazione prova di esonero AA 2014/2015

Un elemento cristallizza nella struttura cubica semplice con parametro reticolare $a = 0.20$ nm. L'elemento è trivalente e di questi tre elettroni due occupano un orbitale p_z ed uno occupa un orbitale s . Utilizzando l'approssimazione del legame forte nella forma

$$E_i(\vec{k}) = E_i - \alpha_i - \sum_{\vec{R} \in p.v.} \gamma_i(\vec{R}) \exp^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (i = p, s)$$

dove $\gamma_i(\vec{R})$ è l'integrale di hopping, $E_p - \alpha_p = -5.2$ eV, $E_s - \alpha_s = +2.0$ eV, $|\gamma_p| = 0.6$ eV, $|\gamma_s| = 0.5$ eV, e limitando l'interazione ai primi vicini:

1. scrivere l'espressione esplicita di $E_i(\vec{k})$ per le due bande di energia;
2. trovare i valori della gap interbanda E_g e la massa efficace degli elettroni di conduzione al punto $\Gamma = (0, 0, 0)$ dello spazio \mathbf{k} ;
3. trovare lungo la direzione $(1,0,0)$ il modulo della velocità di gruppo \vec{v}_g e calcolarne nel punto $(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ il valore numerico;
4. utilizzando il modello dell'elettrone quasi libero e assumendo una massa efficace isotropa e pari alla massa dell'elettrone libero m_0 , trovare il valore della velocità di Fermi v_F .

Soluzione

1. I primi vicini sono 6 e sono individuati dai vettori $\vec{R} = (\pm \frac{\pi}{a}, 0, 0), (0, \pm \frac{\pi}{a}, 0), (0, 0, \pm \frac{\pi}{a})$.

Per la banda p si ha $\gamma_p < 0$ nella direzione \hat{z} e $\gamma_p > 0$ nella direzione \hat{x} e \hat{y} , mentre per la banda s si ha $\gamma_s > 0$ in tutte le direzioni. Per cui:

$$\begin{aligned} E_p(\vec{k}) &= E_p - \alpha_p - 2\gamma_{px} \cos k_x a - 2\gamma_{py} \cos k_y a - 2\gamma_{pz} \cos k_z a \\ &= E_p - \alpha_p - 2\gamma_p (\cos k_x a + \cos k_y a - \cos k_z a) \\ &= -5.2 - 1.2(\cos k_x a + \cos k_y a - \cos k_z a) \quad (\text{eV}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_s(\vec{k}) &= E_s - \alpha_s - 2\gamma_{sx} \cos k_x a - 2\gamma_{sy} \cos k_y a - 2\gamma_{sz} \cos k_z a \\ &= E_s - \alpha_s - 2\gamma_s (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \\ &= +2.0 - 1.0(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (\text{eV}) \end{aligned}$$

2. Il valore della gap al punto Γ è:

$$E_g(\Gamma) = E_s(\Gamma) - E_p(\Gamma) = +2.0 - 1.0(1 + 1 + 1) - (-5.2 - 1.2(1 + 1 - 1)) \text{ eV} = 5.4 \text{ eV}$$

Gli elettroni di conduzione sono quelli in banda s , che è parzialmente piena (la banda p è piena). Per questi elettroni le componenti del tensore di massa efficace sono:

$$m_{ij} = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E_s(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1}$$

Per la banda s il tensore è diagonale:

$$m_{xx}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2a^2\gamma_s \cos k_x a}; m_{yy}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2a^2\gamma_s \cos k_y a}; m_{zz}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2a^2\gamma_s \cos k_z a};$$

Al punto Γ i tre elementi sono uguali e valgono:

$$m^* = m_{xx}(\Gamma) = m_{yy}(\Gamma) = m_{zz}(\Gamma) = \frac{1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 6.583 \cdot 10^{-16} \text{ eV s}}{2 \cdot (2 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot 0.5 \text{ eV}} = 1.73 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

3. La velocità di gruppo è data da:

$$(\vec{v}_g(\vec{k}))_i = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_s(\vec{k})}{\partial k_i} = \frac{1}{\hbar} 2a\gamma_s \sin(k_i a)$$

Lungo la direzione $(1,0,0)$ si ha $(k_y = k_z = 0)$, per cui:

$$\vec{v}_g(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} 2a\gamma_s \sin(k_x a) \hat{x}$$

il cui modulo nel punto $(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ vale, come prevedibile:

$$|\vec{v}_g(\frac{\pi}{a}, 0, 0)| = \frac{1}{\hbar} 2a\gamma_s \sin(\pi) = 0$$

4. Calcoliamo il k_F e la velocità di Fermi:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m_0} = \frac{\hbar}{m_0} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\hbar}{m_0} \frac{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}}{a} = 1.79 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

Esercizio 11 - Es. 3 Appello I AA 2014/2015

Gli stati elettronici di valenza di una catena lineare monoatomica con $N = 10^{23}$ siti e di passo reticolare $a = 0.2$ nm con condizioni periodiche al bordo sono ben descritti, in approssimazione ad elettroni indipendenti, da una base ortonormale di due diversi orbitali $|A\rangle$ e $|B\rangle$, entrambi di simmetria s, su ciascun sito della catena. Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana elettronica sono tutti nulli salvo quelli diagonali (stesso orbitale e stesso sito), che valgono rispettivamente $\epsilon_A = -1$ eV e $\epsilon_B = 4$ eV, e quelli fra orbitali dello stesso tipo centrati su siti primi vicini, che valgono rispettivamente $t_A = 3$ eV e $t_B = 1$ eV. Gli atomi della catena sono bivalenti ed il sistema si trova allo zero assoluto. Dopo aver scritto le espressioni delle due bande $E_A(k)$ e $E_B(k)$ ed averne tracciato un grafico approssimativo,

1. si determini l'energia di Fermi E_F del sistema;
2. si stabilisca se il modello ha comportamento metallico o isolante;
3. si calcolino le velocità di gruppo degli elettroni con energia E_F ;
4. si calcoli il valore dell'energia elettronica totale E_{TOT} .

Si fa presente che la densità degli stati per una generica banda $\epsilon(k)$ di una catena lineare di lunghezza L , senza molteplicità di spin, è data dall'espressione:

$$g(\epsilon) = \frac{L}{\pi} \left| \frac{\partial \epsilon(k)}{\partial k} \right|^{-1}$$

Integrali utili:

$$\int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \arcsin(x) + C \qquad \int \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} dx = -\sqrt{1-x^2} + C$$

Soluzione

Le due bande sono:

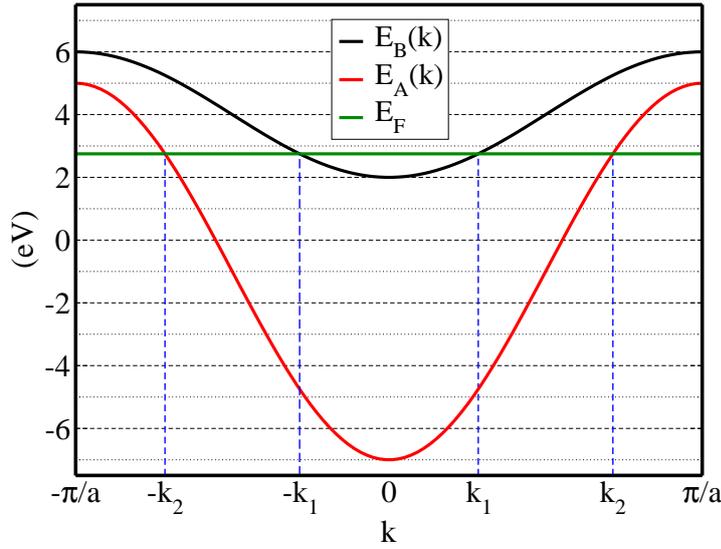
$$E_A(k) = \epsilon_A - 2t_A \cos(ka) = -1 - 6 \cos(ka) \quad (\text{eV})$$

$$E_B(k) = \epsilon_B - 2t_B \cos(ka) = 4 - 2 \cos(ka) \quad (\text{eV})$$

Per la banda A: il minimo vale $\epsilon_A - 2t_A = -7$ eV e il massimo $\epsilon_A + 2t_A = 5$ eV. Per la banda B: il minimo vale $\epsilon_B - 2t_B = 2$ eV e il massimo $\epsilon_B + 2t_B = 6$ eV. Le bande risultano quindi sovrapposte, come si vede anche dalla figura.

1. Poichè gli atomi sono bivalenti, nelle due bande vanno posizionati $2N$ elettroni. Le bande saranno dunque riempite dal rispettivo minimo al livello di Fermi. Indichiamo con k_1 il vettore d'onda per il quale $E_B(k_1) = E_F$ e con k_2 quello per cui $E_A(k_2) = E_F$. Sfruttiamo due condizioni: la prima è che ci devono essere $2N$ stati nei segmenti $-k_1 < k < k_1$ e $-k_2 < k < k_2$, quindi utilizzando la densità degli stati nello spazio k ed inserendo la degenerazione di spin si ha:

$$2N = 2 \left(\frac{2k_1}{2\pi} + \frac{2k_2}{2\pi} \right)$$



da questa risulta $k_1 = \frac{\pi}{a} - k_2$. La seconda condizione da sfruttare è che $E_A(k_2) = E_B(k_1)$:

$$-1 - 6 \cos(k_2 a) = 4 - 2 \cos(k_1 a) = 4 - 2 \cos(\pi - k_2 a) = 4 + 2 \cos(k_1 a) \implies \cos(k_2 a) = \frac{-5}{8} = -0.625$$

E quindi possiamo calcolarci l'energia di Fermi del sistema:

$$E_F = E_A(k_2) = -1 - 6 \cos(k_2 a) \text{ eV} = -1 - 6 \cdot (-0.625) \text{ eV} = 2.75 \text{ eV}$$

Controlliamo anche che $E_B(k_1 a) = E_F$:

$$E_F = E_B(k_1) = 4 - 2 \cos(k_1 a) \text{ eV} = 4 - 2 \cdot (+0.625) \text{ eV} = 2.75 \text{ eV}$$

Soluzione alternativa: conteggio degli stati tramite la $g(E)$:

Calcoliamo la $g(E)$ per la generica banda $E(K) = \epsilon - 2t \cos(ka)$ (dove va aggiunto il fattore 2 per la degenerazione di spin):

$$g(E) = \frac{2L}{\pi} \frac{1}{2at \sin(ka)} = \frac{2L}{\pi} \frac{1}{2at \sqrt{1 - \cos^2(ka)}} = \frac{2N}{2\pi t \sqrt{1 - \left(\frac{E(k) - \epsilon}{-2t}\right)^2}}$$

Il numero di elettroni con energia tra E_1 ed E_2 , $n(E_1, E_2)$ è dato da:

$$n(E_1, E_2) = \int_{E_1}^{E_2} g(E) dE$$

Questi integrali si calcolano facendo il cambiamento di variabile $x = \frac{E-\epsilon}{-2t}$, $dx = -\frac{dE}{2t}$:

$$\int_{E_1}^{E_2} \frac{2N}{2\pi t \sqrt{1 - \left(\frac{E-\epsilon}{-2t}\right)^2}} dE = \int_{\frac{E_2-\epsilon}{-2t}}^{\frac{E_1-\epsilon}{-2t}} \frac{2N}{\pi} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{2N}{\pi} \left[\arcsin\left(\frac{E_1-\epsilon}{-2t}\right) - \arcsin\left(\frac{E_2-\epsilon}{-2t}\right) \right]$$

a) 2N elettroni devono stare nelle due bande tra i rispettivi minimi e il livello di Fermi

$$2N = \int_{\epsilon_A-2t_A}^{E_F} g_A(E) dE + \int_{\epsilon_B-2t_B}^{E_F} g_B(E) dE$$

$$\begin{aligned} 2N &= \frac{2N}{\pi} \left[\arcsin(1) - \arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A}\right) + \arcsin(1) - \arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right) \right] \\ &= \frac{2N}{\pi} \left[\pi - \arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A}\right) - \arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right) \right] \end{aligned}$$

da cui:

$$\sin\left(\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A}\right)\right) = \sin\left(-\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right)\right) = -\sin\left(\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right)\right)$$

$$\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} = \frac{E_F - \epsilon_B}{2t_B}$$

$$E_F = \frac{\epsilon_A t_B + \epsilon_B t_A}{t_A + t_B} = \frac{-1 \cdot (1) + 4 \cdot 3}{3 + 1} \text{ eV} = \frac{11}{4} = 2.75 \text{ eV}$$

Questo è equivalente a:

b) Gli elettroni con energie tra E_F e il massimo della banda E_A (5 eV) devono riempire la banda E_B tra il suo minimo e E_F , a causa del fatto che sono sovrapposte:

$$\int_{E_F}^{\epsilon_A+2t_A} g_A(E) dE = \int_{\epsilon_B}^{E_F} g_B(E) dE$$

$$\frac{2N}{\pi} \left[-\arcsin(-1) + \arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A}\right) \right] = \frac{2N}{\pi} \left[-\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right) + \arcsin(1) \right]$$

da cui:

$$\sin\left(\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A}\right)\right) = \sin\left(2\pi - \arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right)\right) = -\sin\left(\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right)\right)$$

$$E_F = \frac{\epsilon_A t_B + \epsilon_B t_A}{t_A + t_B} = \frac{-1 \cdot (1) + 4 \cdot 3}{3 + 1} \text{ eV} = \frac{11}{4} = 2.75 \text{ eV}$$

2. Il sistema ha comportamento metallico a causa della sovrapposizione delle due bande.
3. Con energia pari a E_F ci sono due gruppi di elettroni, quelli con momento $\pm k_1$ e quelli con momento $\pm k_2$. Elettroni sulla stessa banda avranno velocità di Fermi uguale in modulo e con

verso opposto. Calcoliamo la velocità di gruppo di ciascuna banda:

$$|v_{A,B}(k)| = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{dE_{A,B}(k)}{dk} \right| = \frac{1}{\hbar} |2at_{A,B} \sin(ka)| = \frac{1}{\hbar} |2at_{A,B} \sqrt{1 - \cos^2(ka)}|$$

I moduli delle due diverse velocità di Fermi sono:

$$v_A^F = |v_A^F(k_2)| = \frac{1}{\hbar} |2at_A \sqrt{1 - \cos^2(k_2 a)}| = \frac{1}{6.583 \cdot 10^{-16}} 2 \cdot 0.2 \cdot 10^{-9} \cdot 3 \sqrt{1 - 0.625^2} = 14.2 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

$$v_B^F = |v_B^F(k_1)| = \frac{1}{\hbar} |2at_B \sqrt{1 - \cos^2(k_1 a)}| = \frac{1}{6.583 \cdot 10^{-16}} 2 \cdot 0.2 \cdot 10^{-9} \cdot 1 \sqrt{1 - 0.625^2} = 4.74 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

4. L'energia totale è data da:

$$E_{\text{TOT}} = \int_{-\infty}^{E_F} E g(E) dE = \int_{\epsilon_A - 2t_A}^{E_F} E g_A(E) dE + \int_{\epsilon_B - 2t_B}^{E_F} E g_B(E) dE = E_A + E_B$$

I due integrali da calcolare sono uguali fra loro a patto di scambiare il pedice A con B:

$$E_A = \frac{2N}{\pi} \int_{\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A}}^1 \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}} (-2t_A x + \epsilon_A)$$

$$= \frac{2N}{\pi} \left[-2t_A \sqrt{1 - \left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} \right)^2} + \epsilon_A \left(-\arcsin \left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} \right) + \arcsin(1) \right) \right]$$

$$= \frac{2N}{\pi} \left[-2t_A \sqrt{1 - \left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} \right)^2} + \epsilon_A \left(-\arcsin \left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} \right) + \frac{\pi}{2} \right) \right]$$

$$= \frac{2N}{\pi} \left[-6 \text{ eV} \sqrt{1 - \left(\frac{3.75}{-6} \right)^2} - 1 \text{ eV} \left(-\arcsin \left(\frac{3.75}{-6} \right) + \frac{\pi}{2} \right) \right]$$

$$= 2N \cdot (-2.206) \text{ eV} = -4.412 \cdot 10^{23} \text{ eV}$$

$$E_B = \frac{2N}{\pi} \left[-2t_B \sqrt{1 - \left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B} \right)^2} + \epsilon_B \left(-\arcsin \left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B} \right) + \frac{\pi}{2} \right) \right]$$

$$= \frac{2N}{\pi} \left[-2 \text{ eV} \sqrt{1 - \left(\frac{-1.25}{-2} \right)^2} + 4 \text{ eV} \left(-\arcsin \left(\frac{-1.25}{-2} \right) + \frac{\pi}{2} \right) \right]$$

$$= 2N \cdot (0.643) \text{ eV} = 1.286 \cdot 10^{23} \text{ eV}$$

$$E_{\text{TOT}} = E_A + E_B = -3.126 \cdot 10^{23} \text{ eV}$$

Esercizio 12 - Es. 3 Appello II AA 2014/2015

Si consideri un ipotetico reticolo quadrato nel piano x-y, con distanza interatomica a ed un atomo monovalente di orbitale f_5 su ogni sito (l'orbitale è mostrato in figura). Utilizzando il metodo del legame forte, l'energia della banda risultante si può scrivere come:

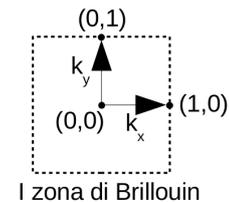
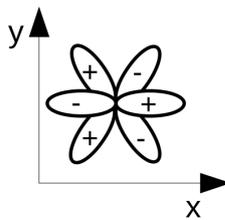
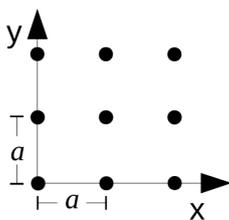
$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma(\vec{R}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$$

dove \vec{R} indica un vettore appartenente al reticolo, e $\gamma(\vec{R})$ è l'integrale di trasferimento dato da:

$$\gamma(\vec{R}) = - \int \phi^*(\vec{r}) \Delta V(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

V è il potenziale cristallino, ϕ è la funzione d'onda dell'elettrone nell'orbitale f . Per l'orbitale considerato si ha $E_0 = 3$ eV. Il valore in modulo dell'integrale di trasferimento tra due siti primi vicini lungo \hat{x} è $|\gamma_x| = 0.5$ eV e lungo \hat{y} è $|\gamma_y| = 0.3$ eV.

1. Scrivere l'espressione della banda risultante in approssimazione a primi vicini.
2. Disegnare l'andamento delle bande di energia nelle direzioni (1,0) e (0,1) della prima zona di Brillouin e valutare la larghezza di banda in questo grafico; le direzioni sono fornite in unità di π/a .
3. Ricavare le componenti della massa efficace e calcolarne il valore numerico per un elettrone a centro zona. Sia il parametro reticolare $a = 2.2$ Å.
4. Si includa l'interazione a secondi vicini, scrivere l'espressione della nuova banda e rivalutarne la larghezza lungo le stesse direzioni. Sia l'integrale di trasferimento tra due atomi secondi vicini $\tilde{\gamma} = -0.1$ eV.



Soluzione

1. La banda nell'approssimazione a primi vicini ($\vec{R}_x = (\pm a, 0)$, $\vec{R}_y = (0, \pm a)$) è:

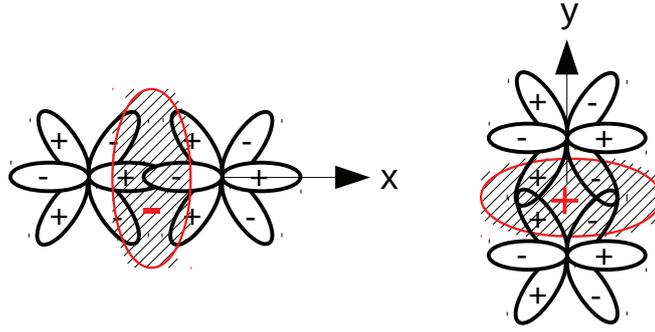
$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \gamma_x (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) - \gamma_y (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) = E_0 - 2\gamma_x \cos(k_x a) - 2\gamma_y \cos(k_y a)$$

Segni degli integrali di trasferimento (vedi figura):

- Lungo \hat{x} la sovrapposizione è negativa, per cui $\gamma_x < 0$ e scriviamo $\gamma_x = -|\gamma_x|$.
- Lungo \hat{y} la sovrapposizione è positiva, per cui $\gamma_y > 0$ e scriviamo $\gamma_y = |\gamma_y|$.

La banda la riscriviamo come:

$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 + 2|\gamma_x| \cos(k_x a) - 2|\gamma_y| \cos(k_y a)$$



2. Lungo la direzione (1,0), k_x varia tra 0 e π/a e $k_y = 0$, per cui la banda è:

$$\epsilon(k_x, 0) = E_0 + 2|\gamma_x| \cos(k_x a) - 2|\gamma_y|$$

Lungo la direzione (0,1), $k_x = 0$ e k_y varia tra 0 e π/a , per cui la banda è:

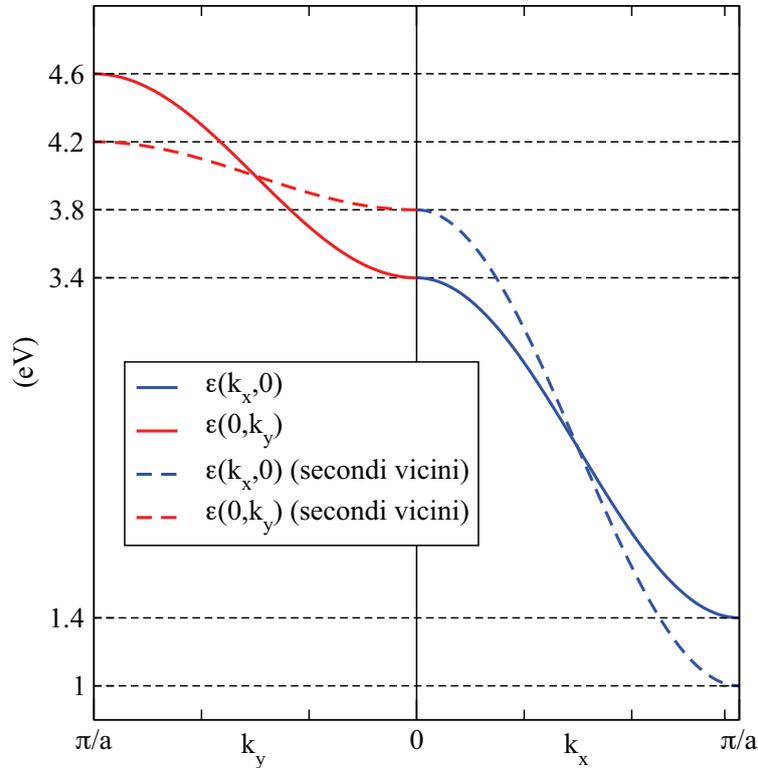
$$\epsilon(0, k_y) = E_0 + 2|\gamma_x| - 2|\gamma_y| \cos(k_y a)$$

Le bande lungo queste due direzioni sono mostrate in figura (linee continue).

$$\epsilon(0, 0) = E_0 + 2|\gamma_x| - 2|\gamma_y| = (3 + 1 - 0.6) \text{ eV} = 3.4 \text{ eV}$$

$$\epsilon\left(\frac{\pi}{a}, 0\right) = E_0 - 2|\gamma_x| - 2|\gamma_y| = (3 - 1 - 0.6) \text{ eV} = 1.4 \text{ eV}$$

$$\epsilon\left(0, \frac{\pi}{a}\right) = E_0 + 2|\gamma_x| + 2|\gamma_y| = (3 + 1 + 0.6) \text{ eV} = 4.6 \text{ eV}$$



Dal grafico si valuta facilmente la larghezza della banda, il minimo è in $(\frac{\pi}{a}, 0)$ e il massimo in $(0, \frac{\pi}{a})$:

$$\Gamma = \epsilon\left(0, \frac{\pi}{a}\right) - \epsilon\left(\frac{\pi}{a}, 0\right) = (4.6 - 1.4) \text{ eV} = 3.2 \text{ eV}.$$

3. Le componenti del tensore di massa sono definite da: $m_{ij}^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \epsilon(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)^{-1}$ dove $i, j = x, y$. Nella banda non compaiono termini misti in k_x, k_y , per cui il tensore possiede solamente gli elementi diagonali:

$$\overline{m}^*(k_x, k_y) = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{-2a^2|\gamma_x| \cos(k_x a)} & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2}{2a^2|\gamma_y| \cos(k_y a)} \end{pmatrix}$$

Un elettrone nel centro zona ($k_x=0$ e $k_y=0$) ha dunque:

$$m_{xx}^*(0, 0) = -\frac{\hbar^2}{2|\gamma_x|a^2} = -1.43 \cdot 10^{-30} \text{ Kg}$$

$$m_{yy}^*(0, 0) = \frac{\hbar^2}{2|\gamma_y|a^2} = 2.39 \cdot 10^{-30} \text{ Kg}$$

4. In un reticolo quadrato i secondi vicini sono 4 e sono individuati dai vettori $\vec{R} = (\pm a, \pm a)$. La nuova banda è dunque:

$$\begin{aligned} \epsilon'(\vec{k}) &= E_0 + 2|\gamma_x| \cos(k_x a) - 2|\gamma_y| \cos(k_y a) - \tilde{\gamma} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\ &= E_0 + 2|\gamma_x| \cos(k_x a) - 2|\gamma_y| \cos(k_y a) - \tilde{\gamma} \left(e^{i(k_x a + k_y a)} + e^{i(k_x a - k_y a)} + e^{i(-k_x a + k_y a)} + e^{i(-k_x a - k_y a)} \right) \\ &= E_0 + 2|\gamma_x| \cos(k_x a) - 2|\gamma_y| \cos(k_y a) - \tilde{\gamma} \left[e^{ik_x a} (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) + e^{-ik_x a} (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) \right] \\ &= E_0 + 2|\gamma_x| \cos(k_x a) - 2|\gamma_y| \cos(k_y a) - \tilde{\gamma} (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) \\ &= E_0 + 2|\gamma_x| \cos(k_x a) - 2|\gamma_y| \cos(k_y a) - 4\tilde{\gamma} \cos(k_x a) \cos(k_y a) \end{aligned}$$

Le nuove bande lungo le due direzioni (1,0) e (0,1) sono mostrate nella stessa figura (linee tratteggiate).

$$\epsilon'(0, 0) = (3.4 - 4(-0.1)) \text{ eV} = 3.8 \text{ eV}$$

$$\epsilon'\left(\frac{\pi}{a}, 0\right) = (1.4 - 4(-0.1)(-1)) \text{ eV} = 1.0 \text{ eV}$$

$$\epsilon'\left(0, \frac{\pi}{a}\right) = (4.6 - 4(-0.1)(-1)) \text{ eV} = 4.2 \text{ eV}$$

e la larghezza di banda rimane invariata:

$$\Gamma' = (4.2 - 1) \text{ eV} = 3.2 \text{ eV}$$

Esercizio 13 - Es. 3 Appello I AA 2015/2016

Si abbia una catena lineare monoatomica disposta lungo l'asse \hat{z} di passo reticolare $a = 0.2$ nm. Su ogni nodo della catena è disposto un atomo di valenza tre.

1. Scrivere la forma esplicita delle bande $E_s(k)$ e $E_p(k)$ risultanti nell'approssimazione a *tight binding* a primi vicini da funzioni di tipo s e di tipo p_z . Si trascurino le interazioni s-p.

$$E_i(k) = E_{0i} - \sum_R \gamma_i(R) e^{-ikR} \quad i = s, p$$

Dove R indica la posizione dei primi vicini e γ_i è l'integrale di sovrapposizione (considerare $\gamma_i(R) = \gamma_i(-R)$).

2. Determinare i valori del quasimomento k degli stati occupati.
3. Determinare l'energia di Fermi E_F del sistema.
4. Dire se la catena lineare ha comportamento di tipo metallico o di tipo isolante a temperatura nulla.
5. Calcolare la massa degli elettroni che si trovano sul minimo della banda s e quella degli elettroni sul massimo della banda p .

Dati : $a = 2 \text{ \AA}$, $E_{0s} = 2 \text{ eV}$, $E_{0p} = 3.8 \text{ eV}$, $|\gamma_s| = 0.1 \text{ eV}$, $|\gamma_p| = 0.5 \text{ eV}$.

Soluzione

1. I primi vicini nella catena lineare sono in $R = \pm a$. La sovrapposizione tra orbitali s lungo \hat{x} è positiva, mentre è negativa quella per orbitali p_x : $\gamma_s > 0$ e $\gamma_p < 0$. Per cui le bande sono:

$$E_s(k) = E_{0s} - \gamma_s e^{-ika} - \gamma_s e^{ika} = E_{0s} - 2|\gamma_s| \cos(ka)$$

$$E_p(k) = E_{0p} - \gamma_p e^{-ika} - \gamma_p e^{ika} = E_{0p} + 2|\gamma_p| \cos(ka)$$

Le due bande sono mostrate in figura.

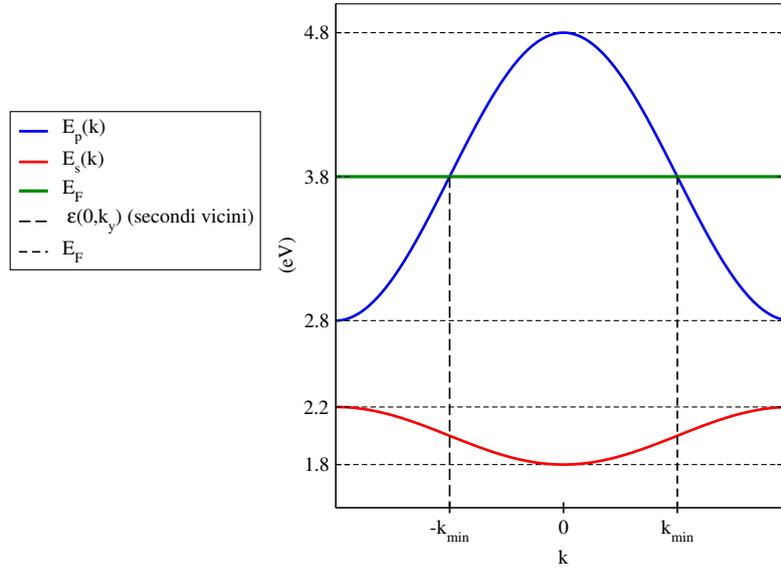
2. La catena ha atomi a valenza 3, quindi bisogna posizionare $3N$ elettroni nelle bande. Poichè queste non si intersecano, la banda s (a più bassa energia) ospiterà i primi $2N$ elettroni e sarà piena. La banda p ospiterà N elettroni e sarà piena per metà, in particolare tra il suo minimo (che cade a bordo zona) e l'energia di Fermi (indichiamo con k_{min} il k degli elettroni all'energia di Fermi).

Segue che gli elettroni in banda s occupano tutti gli stati con un quasimomento k compreso tra $-\frac{\pi}{a}$ e $+\frac{\pi}{a}$. Gli elettroni in banda p occupano gli stati con un quasimomento nei due intervalli $(-\frac{\pi}{a}, -k_{min})$ e $(k_{min}, +\frac{\pi}{a})$. Troviamo k_{min} contando gli N elettroni in banda p :

$$N = 2 \cdot \frac{2 \left(\frac{\pi}{a} - k_{min} \right)}{\frac{2\pi}{L}} \quad \rightarrow \quad k_{min} = \frac{\pi}{2a}$$

3. L'energia di Fermi coincide con l'energia dello stato elettronico occupato con più alta energia: $E_F = E_p(k_{min})$.

$$E_F = E_p(k_{min}) = E_{0p} - 2|\gamma_p| \cos(\pi/2) = E_{0p} = 3.8 \text{ eV}$$



4. La catena ha comportamento metallico, la più alta banda in energia è infatti riempita a metà.

5. La massa efficace degli elettroni è data da $m^*(k) = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_p}{\partial k^2} \right)^{-1}$

Il minimo della banda s è in $k = 0$ e il massimo della banda p in $k = 0$, per cui le masse sono:

$$m_s^*(0) = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_s}{\partial k^2} \right)^{-1} \Bigg|_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2a^2 |\gamma_s| \cos(0)} = \frac{\hbar^2}{2a^2 |\gamma_s|} = \frac{6.583 \cdot 10^{-16} \text{ eVs} \cdot 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2 \cdot (2 \cdot 10^{-10})^2 \text{ m}^2 \cdot 0.1 \text{ eV}}$$

$$= 8.6 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

$$m_p^*(0) = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_p}{\partial k^2} \right)^{-1} \Bigg|_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2a^2 |\gamma_p| \cos(0)} = \frac{\hbar^2}{-2a^2 |\gamma_p|} = \frac{6.583 \cdot 10^{-16} \text{ eVs} \cdot 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{-2 \cdot (2 \cdot 10^{-10})^2 \text{ m}^2 \cdot 0.5 \text{ eV}}$$

$$= -1.72 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

Esercizio 13 - Es. 3 Appello II AA 2015/2016

Un solido cristallizza nella struttura cubica semplice, con lato della cella $a = 0.16$ nm.

1. Scrivere la forma esplicita delle bande $E_p(\vec{k})$ e $E_d(\vec{k})$ risultanti nell'approssimazione a *tight binding* a primi vicini da funzioni di tipo p_0 e di tipo d_2 , mostrate in figura.

$$E_i(\vec{k}) = E_{0i} - \sum_{\vec{R}} \gamma_i(\vec{R}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad i = p, d$$

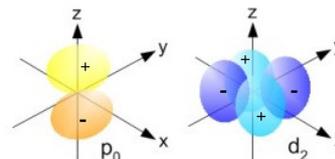
Dove R indica la posizione dei primi vicini e γ_i è l'integrale di sovrapposizione. Considerare $\gamma_i(\vec{R}) = \gamma_i(-\vec{R})$ e trascurare le interazioni $p - d$.

2. Scrivere il tensore delle masse efficaci e trovarne il valore nel punto $\Gamma = (0, 0, 0)$ della zona di Brillouin.
3. Calcolare il valore e la posizione della gap massima e della gap minima di energia lungo la direzione $\vec{k} = (100)$.
4. Stimare l'energia di Fermi E_F del cristallo nel modello a elettrone quasi libero. Supporre che il cristallo abbia valenza 1 e che la massa efficace degli elettroni sia costante in tutta la banda e pari a quella media nel punto Γ della zona di Brillouin. Calcolare la massa media a partire dalle componenti trovate al punto 2).

Dati:

$$E_{0p} = 2 \text{ eV}, \quad |\gamma_{pxy}| \doteq |\gamma_{px}| = |\gamma_{py}| = 0.2 \text{ eV}, \quad |\gamma_{pz}| = 0.5 \text{ eV},$$

$$E_{0d} = 3.8 \text{ eV}, \quad |\gamma_{dxy}| \doteq |\gamma_{dx}| = |\gamma_{dy}| = 0.1 \text{ eV}, \quad |\gamma_{dz}| = 0.3 \text{ eV}.$$



ESERCIZIO 3

① $R_x = (\pm a, 0, 0)$ $R_y = (0, \pm a, 0)$ $R_z = (0, 0, \pm a)$ primi vicini

P_0 : $\gamma_{px} > 0$, $\gamma_{py} > 0$, $\gamma_{pz} < 0$

d_2 : $\gamma_{dx} < 0$, $\gamma_{dy} < 0$, $\gamma_{dz} > 0$

$$E_p(\vec{k}) = E_{op} - \gamma_{pxy} \left[e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \right] +$$

$$- \gamma_{pz} \left[e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} \right] =$$

$$= E_{op} - 2|\gamma_{pxy}| \left[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) \right] + 2|\gamma_{pz}| \cos(k_z a)$$

$$E_d(\vec{k}) = E_{od} + 2|\gamma_{dxy}| \left[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) \right] - 2|\gamma_{dz}| \cos(k_z a)$$

② $M_{ij}^*(\vec{k}) = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1}$

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial k_x^2} = \frac{\partial^2 E_p}{\partial k_y^2} = -2a^2 |\gamma_{pxy}| \cos(k_{x,y} a)$$

$$\frac{\partial^2 E_p}{\partial k_z^2} = -2a^2 |\gamma_{pz}| \cos(k_z a)$$

$$\frac{\partial^2 E_d}{\partial k_x^2} = \frac{\partial^2 E_d}{\partial k_y^2} = -2a^2 |\gamma_{dxy}| \cos(k_{x,y} a)$$

$$\frac{\partial^2 E_d}{\partial k_z^2} = 2a^2 |\gamma_{dz}| \cos(k_z a)$$

il tensore per la banda p:

$$m_p^*(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2a^2} \begin{bmatrix} (\hbar |\cos(k_x a)|)^{-1} & 0 & 0 \\ \delta_{xy} & 0 & (\hbar |\cos(k_y a)|)^{-1} \\ 0 & 0 & -(\hbar |\cos(k_z a)|)^{-1} \end{bmatrix}$$

per la banda d:

$$M_d^*(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2a^2} \begin{bmatrix} (-|\delta_{dxy}| \cos(k_x a))^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & (-|\delta_{dxy}| \cos(k_y a))^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & (|\delta_{dz}| \cos(k_z a))^{-1} \end{bmatrix}$$

in Γ :

$$m_p^*(\Gamma) = \frac{\hbar^2}{2a^2} \begin{bmatrix} |\delta_{pxy}|^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & |\delta_{pxy}|^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & -|\delta_{pz}|^{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6.78 & 0 & 0 \\ 0 & 6.78 & 0 \\ 0 & 0 & -2.71 \end{bmatrix} \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

$$M_d^*(\Gamma) = \frac{\hbar^2}{2a^2} \begin{bmatrix} -|\delta_{dxy}|^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & -|\delta_{dxy}|^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & |\delta_d|^{-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -13.55 & 0 & 0 \\ 0 & -13.55 & 0 \\ 0 & 0 & 4.52 \end{bmatrix} \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

③ Nella direzione $\vec{k} = (100)$:

$$\begin{cases} E_p(k_x) = E_{op} + 2(|\delta_{pz}| - |\delta_{pxy}|) - 2|\delta_{pxy}| \cos(k_x a) \\ E_d(k_x) = E_{od} - 2(|\delta_{dz}| - |\delta_{dxy}|) + 2|\delta_{dxy}| \cos(k_x a) \end{cases}$$

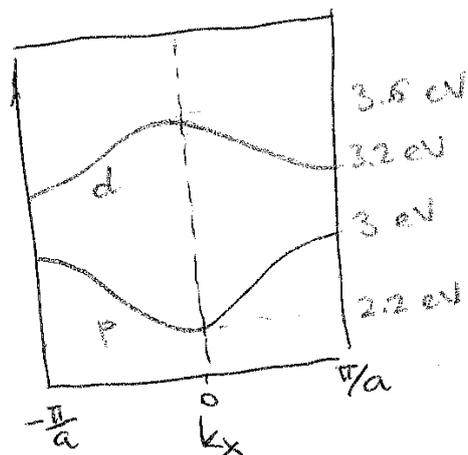
$$\begin{cases} E_p(k_x) = 2.6 - 0.4 \cos(k_x a) \quad [\text{eV}] \\ E_d(k_x) = 3.4 + 0.2 \cos(k_x a) \quad [\text{eV}] \end{cases}$$

$$E_g = E_d(k_x) - E_p(k_x) = 0.8 + 0.6 \cos(k_x a)$$

$$\frac{\partial E_g(k_x)}{\partial k_x} = -0.6 a \sin(k_x a) = 0$$

$$k_x = 0 \quad \text{massimo} \quad \left(\frac{\partial E_g}{\partial k_x} < 0\right) \quad E_g(0) = 1.4 \text{ eV}$$

$$k_x = \frac{\pi}{a} \quad \text{minimo} \quad \left(\frac{\partial E_g}{\partial k_x} > 0\right) \quad E_g\left(\frac{\pi}{a}\right) = 0.2 \text{ eV}$$



④

$$\textcircled{4} \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

dove $n = \frac{1}{a^3}$ e m^* la massa efficace dell'elettrone in banda p (il cristallo è monovalente per cui la banda p, piú bassa in energia, sarà riempita per metà).

Ad es. possiamo calcolare la massa media in Γ come:

$$\bar{m}^* = \bar{m}_p(\Gamma) = \frac{|m_{pxx}| + |m_{pyy}| + |m_{pzz}|}{3} = 5.42 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2\bar{m}^*} \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{a^2} = 2.39 \text{ eV}$$