

Bande elettroniche nei cristalli - Esercizi con soluzioni

Fisica della Materia Condensata

A.A. 2015/2016

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:

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

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

Soluzione

In questo caso la formula (*) diventa:

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

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

$$E_{s,p}(q) = E_{s,p} - \beta_{s,p} - \gamma(a) e^{iqa} - \gamma(-a) e^{-iqa} =$$

$$= E_{s,p} - \beta_{s,p} - \gamma(a) [e^{iqa} + e^{-iqa}] =$$

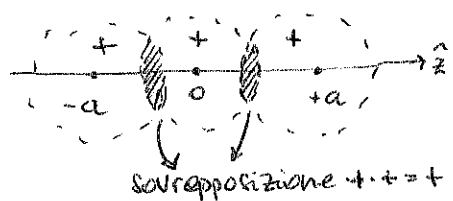
$$= E_{s,p_z} - \beta_{s,p_z} - 2\gamma_{s,p_z}(a) \cos(qa)$$

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

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

ora dobbiamo studiare il regno di χ_s e χ_{p_z} per disegnare le bande.

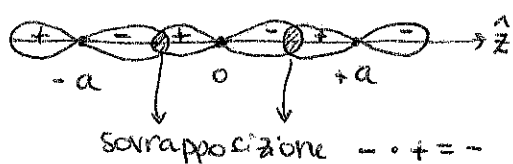
(χ_s)
$$\chi_s = - \int \phi_s^*(r) \Delta V(r) \phi_s(r-a) dr$$



sovrapposizione + + = +

$\phi_s^+ \phi_s \rightarrow +$ (orbitali s ~~hanno~~ sono positivi)
 $\Delta V < 0$ Sempre (\propto stabilità del cristallo)
 $\Rightarrow \chi_s > 0$ ($\chi_s = |\chi_s|$)

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

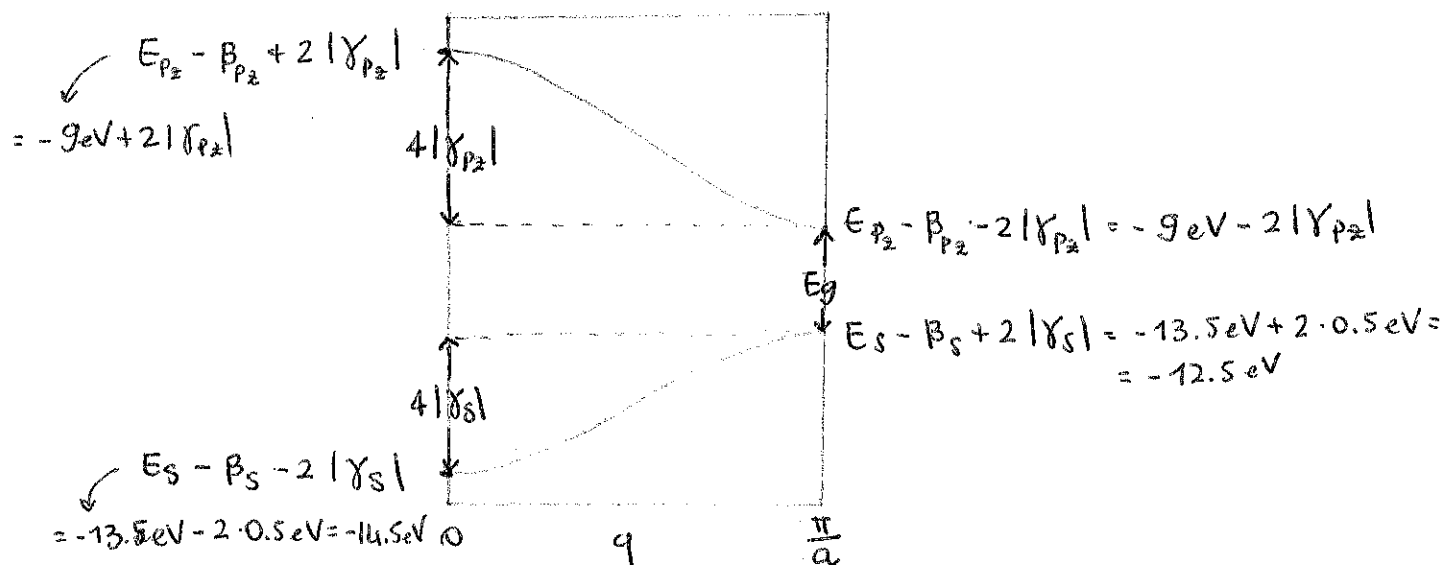


sovrapposizione - + = -

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

Quindi ho le seguenti bande:

$$\begin{cases} E_s(q) = E_s - \beta_s - 2|\chi_s| \cos(qa) \\ E_{p_z}(q) = E_{p_z} - \beta_{p_z} + 2|\chi_{p_z}| \cos(qa) \end{cases}$$



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

$$E_g = E_{p_z} - \beta_{p_z} - 2|\chi_{p_z}| - (E_s - \beta_s + 2|\chi_s|)$$

$$2 \text{ eV} = -9 \text{ eV} - 2|\chi_{p_z}| + 12.5 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow |\chi_{p_z}| = 0.75 \text{ eV} \quad \chi_{p_z} = -0.75 \text{ eV}$$

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 Γ ($q=0$) della zona di Brillouin per i seguenti reticoli:

- cubico semplice
- cubico a corpo centrato
- 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:

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

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

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

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

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

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

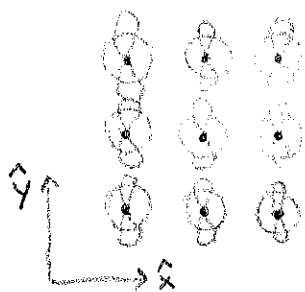
$$\begin{aligned} \sum_{\text{nn}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} &= \sum_{+,-} e^{\pm \frac{i}{2} q_x a} e^{\pm \frac{i}{2} q_y a} + \sum_{+,-} e^{\pm \frac{i}{2} q_x a} e^{\pm \frac{i}{2} q_z a} + \sum_{+,-} e^{\pm \frac{i}{2} q_y a} e^{\pm \frac{i}{2} q_z a} = \\ &= \left(e^{\frac{i}{2} q_x a} + e^{-\frac{i}{2}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

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

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

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

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.

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

sia: $|\chi_s| = 0.8 \text{ eV}$; $|\chi_{p_y}| = 2|\chi_{p_x}| = 0.5 \text{ eV}$; $E_{0s} = 1.2 \text{ eV}$; $E_{0p} = 4.8 \text{ eV}$

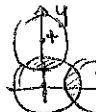
b) Determinare il valore del quasimomento \vec{q} lungo il perimetro della zona di Brillouin per cui la differenza di energia fra le due bande ΔE raggiunge il suo massimo ΔE_{\max} e determinare il valore della corrispondente differenza di energia.

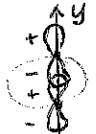
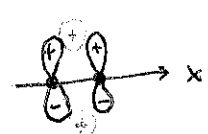
c) trovare le componenti m_{xx} e m_{yy} delle masse efficaci dell'elettrone in entrambe le bande a $\vec{q} = 0$.

$\hbar = 1.05 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$; $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$

Soluzione

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

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

orbitale p:  lungo \hat{y} $\chi_{p_y} < 0$  lungo \hat{x} $\chi_{p_x} > 0$

e quindi $\chi_s = 0.8 \text{ eV}$, $\chi_{p_y} = -0.5 \text{ eV}$ e $\chi_{p_x} = 0.25 \text{ eV}$

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

banda derivante da orbitali di tipo s:

$$E_s(\vec{q}) = E_{0s} - \sum_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad \chi_s(\vec{R}) = \chi_s(-\vec{R}) \text{ inoltre } \vec{R} \text{ è uguale lungo } \hat{x} \text{ e } \hat{y}$$

$$= E_{0s} - \chi_s \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} = E_{0s} - \chi_s \left[\sum_{+,-} e^{i q_x a} + \sum_{+,-} e^{i q_y a} \right] =$$

$$= E_{0s} - 2\chi_s [\cos(q_x a) + \cos(q_y a)]$$

Banda derivante da orbitali di tipo p:

$$\epsilon_p(\vec{q}) = E_{op} - \sum_{\vec{R}} \gamma_p(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad \text{qui solo } \gamma_p(\vec{R}) = \gamma_p(-\vec{R})$$

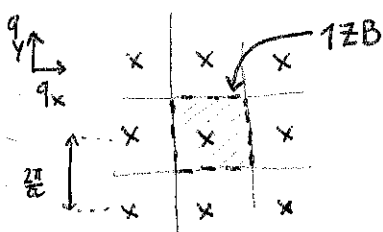
$$= E_{op} - \underbrace{\gamma_{p_x} (e^{iq_x a} + e^{-iq_x a})}_{\text{termine primi vicini lungo } \hat{x}} - \underbrace{\gamma_{p_y} (e^{iq_y a} + e^{-iq_y a})}_{\text{lungo } \hat{y}} =$$

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

Riscriviamole coi moduli, esplicitando il segno:

$$\begin{cases} \epsilon_s(\vec{q}) = E_{os} - 2|\gamma_s| \cos(q_x a) - 2|\gamma_s| \cos(q_y a) \\ \epsilon_p(\vec{q}) = E_{op} - 2|\gamma_{p_x}| \cos(q_x a) + 2|\gamma_{p_y}| \cos(q_y a) \end{cases}$$

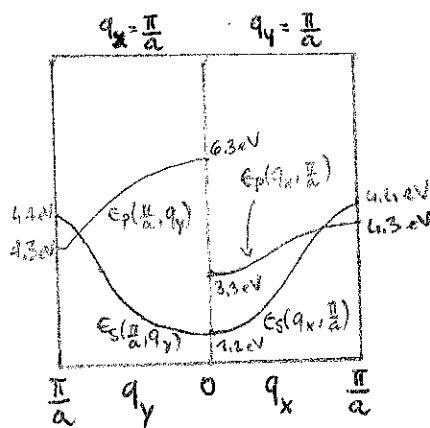
b) Per il reticolo quadrato la zona di Brillouin è quadrata:



mettendo l'origine sull'atomo centrale si ha:

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

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



$$\epsilon_s(0, \frac{\pi}{a}) = \epsilon_s(\frac{\pi}{a}, 0) = E_{os} = 1.2 \text{ eV}$$

$$\epsilon_p(0, \frac{\pi}{a}) = E_{op} - 2|\gamma_{p_x}| - 2|\gamma_{p_y}| = 3.3 \text{ eV}$$

$$\epsilon_p(\frac{\pi}{a}, 0) = E_{op} + 2|\gamma_{p_x}| + 2|\gamma_{p_y}| = 6.3 \text{ eV}$$

$$\epsilon_s(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) = E_{os} + 4|\gamma_s| = 4.4 \text{ eV}$$

$$\epsilon_p(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) = E_{op} + 2|\gamma_{p_x}| - 2|\gamma_{p_y}| = 4.3 \text{ eV}$$

$$\Delta E = \epsilon_p(\vec{q}) - \epsilon_s(\vec{q}) = (E_{op} - E_{os}) - 2(|\gamma_{p_x}| - |\gamma_s|) \cos(q_x a) + 2(|\gamma_{p_y}| + |\gamma_s|) \cos(q_y a)$$

sui bordi orizzontali:

$$\Delta E = 1 + 1.1 \cos(q_x a) \text{ (eV)} \quad \text{che è massima in } (0, \pm \frac{\pi}{a}) \text{ e vale } 2.1 \text{ eV}$$

sui bordi verticali:

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

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:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \epsilon_s(q)}{\partial q_x^2} = 2|\gamma_s| a^2 \cos(q_x a) \\ \frac{\partial^2 \epsilon_s(q)}{\partial q_y^2} = 2|\gamma_s| a^2 \cos(q_y a) \end{cases}$$

in (0,0):

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

$$\begin{aligned} m_{xx}^s(0) = m_{yy}^s(0) &= \frac{\hbar^2}{2|\gamma_s| a^2} = \frac{(1.05 \cdot 10^{-27})^2 \text{ erg}^2 \cdot \text{s}^2}{2 \cdot 0,8 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \cdot 4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2} = \\ &= 1,08 \cdot 10^{-27} \text{ g} = 1,2 m_e \end{aligned}$$

↪ massa elettrone ($0,9 \cdot 10^{-27} \text{ g}$)

Per la banda p:

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

$$m_{xx}^p(0) = \frac{\hbar^2}{2|\gamma_{px}| a^2} = 3,45 \cdot 10^{-27} \text{ g} = 3,8 m_e$$

$$m_{yy}^p(0) = - \frac{\hbar^2}{2|\gamma_{py}| a^2} = -1,73 \cdot 10^{-27} \text{ g} = -1,9 m_e$$

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:

$$V(x) = V_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + V_2 \cos\left(\frac{4\pi x}{a}\right) \quad \text{con } \begin{cases} V_1 = -0,16 \text{ eV} \\ V_2 = -0,04 \text{ eV} \end{cases}$$

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

- Si determini l'ampiezza e la posizione in q delle gap di energia
- Specificare se il sistema è metallico o isolante
- Si dia un'approssimazione dell'energia di Fermi giustificando l'approssimazione fatta
- Si stimi la velocità di Fermi
- 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.

$$V(x) = \sum_{\vec{g}=-\infty}^{+\infty} V_{\vec{g}} e^{i\vec{G}_{\vec{g}}x}$$

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 :

$$\begin{aligned} V(x) &= V_1 \frac{e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{-i\frac{2\pi}{a}x}}{2} + V_2 \frac{e^{i\frac{4\pi}{a}x} + e^{-i\frac{4\pi}{a}x}}{2} = \\ &= V_{G_1} e^{iG_1x} + V_{G_1} e^{-iG_1x} + V_{G_2} e^{iG_2x} + V_{G_2} e^{-iG_2x} \end{aligned}$$

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

da cui:

$$V_{G_1} = V_{G_{-1}} = \frac{V_1}{2}$$

$$V_{G_2} = V_{G_{-2}} = \frac{V_2}{2}$$

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'energia 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:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} & V_{G_1} \\ V_{G_{-1}} & \frac{\hbar^2 (k_F - G_1)^2}{2m} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & V_{G_1} \\ V_{G_{-1}} & \beta \end{pmatrix}$$

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

$$(\alpha - E^{(1)}) (\beta - E^{(1)}) - |V_{G_1}|^2 = 0 \rightarrow E^{(1)2} - (\alpha + \beta) E^{(1)} + \alpha\beta - |V_{G_1}|^2 = 0$$

$$E^{(1)}(k) = \frac{\alpha + \beta}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha - \beta}{2}\right)^2 + |V_{G_1}|^2} = 4,663 \pm 3,731 \text{ eV} = \begin{cases} 0,932 \text{ eV} & k = k_F \\ 8,394 \text{ eV} & k = k_F + G_1 \end{cases}$$

→ lontano dal bordo zona gli effetti sono trascurabili:

$$E_F = 0,933 \text{ eV}, \quad E_F^{(1)} = 0,932 \text{ eV} \quad \Delta E^{(1)} = -10^{-3} \text{ eV} !$$

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 :

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

funz. d'onda generale

$$\psi(r) = \sum_G C_{k-G} e^{i(k-G)x} \quad \textcircled{A}$$

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

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 \textcircled{A} 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

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

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!

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

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

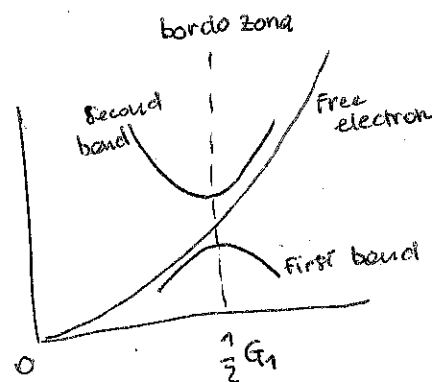
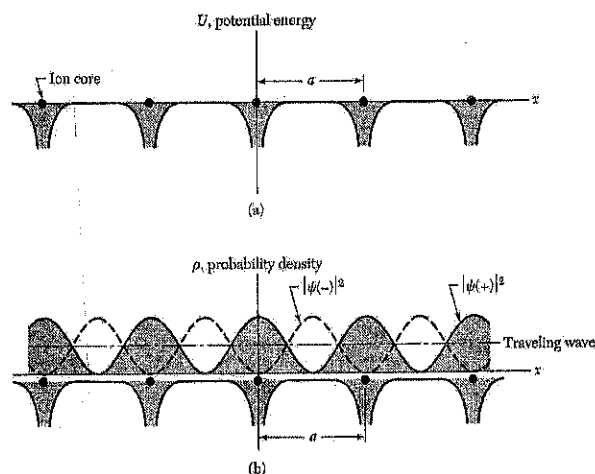


Figure 3 (a) Variation of potential energy of a conduction electron in the field of the ion cores of a linear lattice. (b) Distribution of probability density ρ in the lattice for $|\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$; $|\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a$; and for a traveling wave. The wavefunction $\psi(+)$ 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.



Esercizio 5

11

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) $\epsilon(q) = \epsilon - t_1 \sum_{nn} e^{iqR}$ 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- la degenerazione di spin) stati, cioè $2N$ possibili (N è il num. di q possibili).

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

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

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

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

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
 $R = (\pm 2a)$

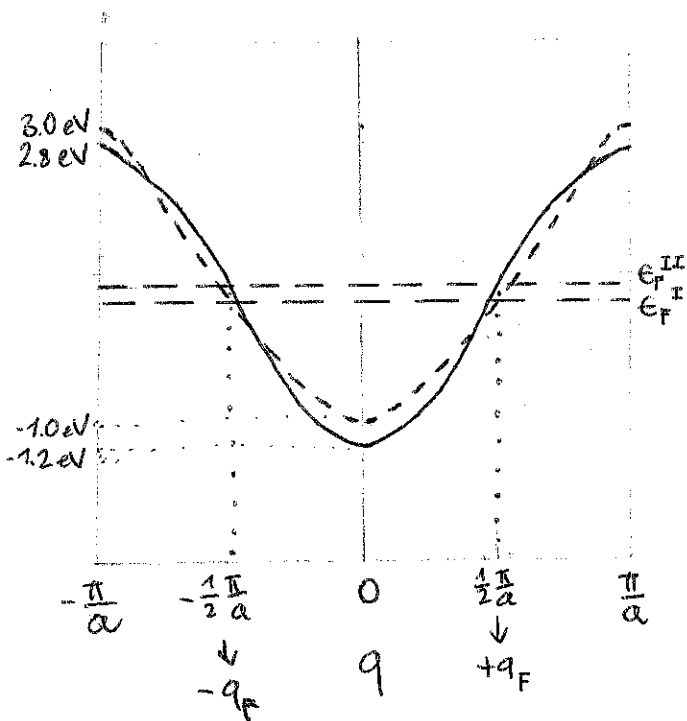
$$E(q) = E - t_1 (e^{iqa} + e^{-iqa}) - t_2 (e^{i2qa} + e^{-i2qa}) =$$

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

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

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

il comportamento è ancora metallico.



----- Mod: I vicini

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

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

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

— Mod: II vicini

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

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

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

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.

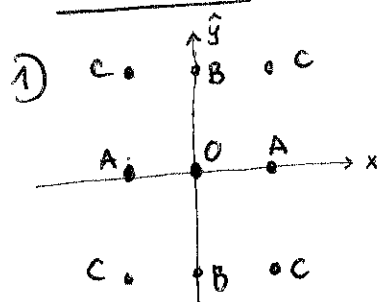
Si scriva poi esplicitamente l'espressione di $\epsilon(\vec{k})$.

- 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



γ_1 = interazione OA : $\vec{R} = (\pm a_1; 0)$

γ_2 = interazione OB : $\vec{R} = (0; \pm a_2)$

γ_3 = interazione OC : $\vec{R} = (\pm a_1; \pm a_2)$

$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \gamma_1 (e^{ik_x a_1} + e^{-ik_x a_1}) - \gamma_2 (e^{ik_y a_2} + e^{-ik_y a_2}) +$$

$$- \gamma_3 (e^{i(k_x a_1 + k_y a_2)} + e^{i(k_x a_1 - k_y a_2)} + e^{i(-k_x a_1 + k_y a_2)} + e^{i(-k_x a_1 - k_y a_2)})$$

$$= E_0 - 2\gamma_1 \cos(k_x a_1) - 2\gamma_2 \cos(k_y a_2) +$$

$$- \gamma_3 (e^{ik_x a_1} + e^{-ik_x a_1}) (e^{ik_y a_2} + e^{-ik_y a_2}) =$$

$$= E_0 - 2\gamma_1 \cos(k_x a_1) - 2\gamma_2 \cos(k_y a_2) - 4\gamma_3 \cos(k_x a_1) \cos(k_y a_2)$$

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 l'ampiezza della banda cerchiamo il massimo e il minimo assoluti dell'energia

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

$$\begin{cases} 2a_1 \sin(k_x a_1) [\gamma_1 + 2\gamma_3 \cos(k_y a_2)] = 0 \\ 2a_2 \sin(k_y a_2) [\gamma_2 + 2\gamma_3 \cos(k_x a_1)] = 0 \end{cases}$$

Il sistema di due equazioni si annulla per:

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

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

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

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

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

$$\begin{cases} \det H > 0 \\ 2a_1^2 [\gamma_1 + 2\gamma_3] > 0 \end{cases}$$

punto di minimo

$$(k_x, k_y) = \left(\pm \frac{\pi}{a_1}; \pm \frac{\pi}{a_2} \right)$$

$$H = \begin{pmatrix} -2a_1^2 [\gamma_1 - 2\gamma_3] & 0 \\ 0 & -2a_2^2 [\gamma_2 - 2\gamma_3] \end{pmatrix}^{15}$$

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

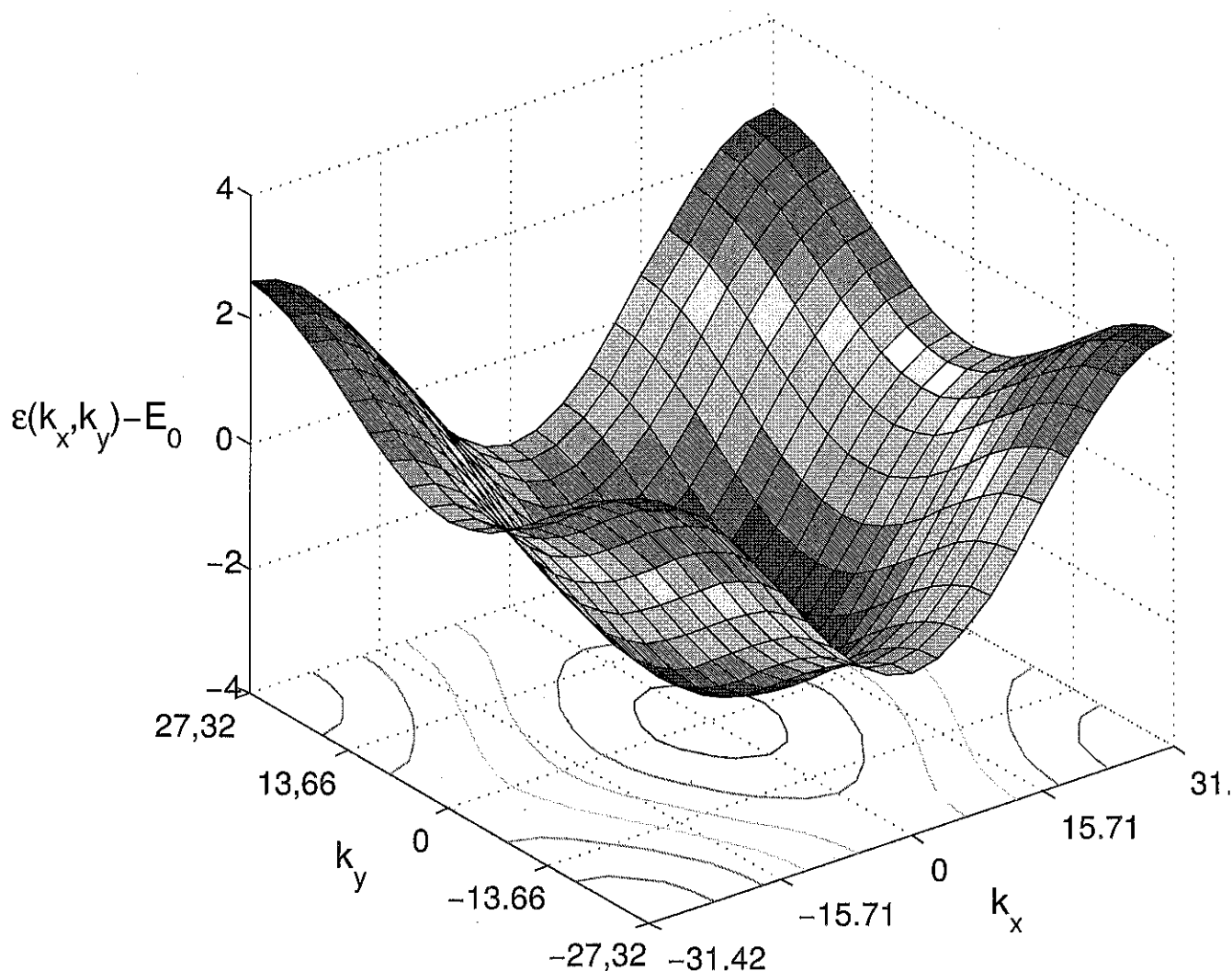
punto di massimo

Sostituendo:

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

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

Per cui l'ampiezza di banda è 6 eV.



3)

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

in $k_x=0, k_y=0$:

$$m_{xx}^* = \frac{\hbar^2}{2a_1^2(\gamma_1 + 2\gamma_3)} = \frac{(6.58)^2 \cdot 10^{-32} \text{ eV}^2 \cdot \text{s}^2}{2 \cdot (0.1 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2 (1 + 0.2) \text{ eV}} = 1.84 \cdot 10^{-31} \frac{\text{eV s}^2}{\text{m}^2} = 2.87 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$$

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

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 BZ nelle stesse direzioni.

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

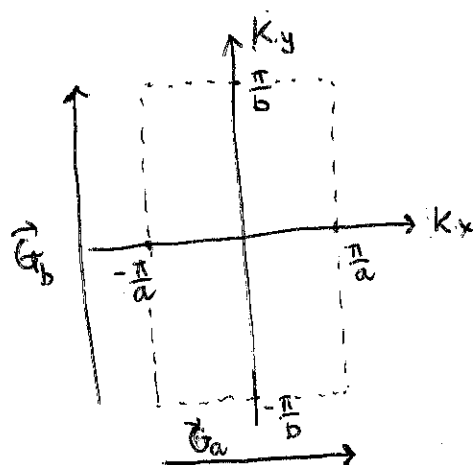
c) Trovare il valore di k_F , disegnare nella BZ il cerchio di Fermi e specificare se, entro le approssimazioni del calcolo, il solido è un isolante, un metallo o un metallo anisotropo (cioè in una sola direzione).

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 BZ 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:

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

- b) Le condizioni cicliche al contorno producono ~~abitudine~~ ^{abitudine} nelle direzioni \hat{x} e \hat{y} , rispettivamente, uno stato ogni:

$$\frac{2\pi}{L_x} = \frac{2\pi}{N_a a} \quad ; \quad \frac{2\pi}{L_y} = \frac{2\pi}{N_b b}$$

la densità degli stati nelle ZB, tenendo conto della degenerazione di spin, e^- :

$$g(k) = \frac{2}{\frac{2\pi}{L_x} \frac{2\pi}{L_y}} = 2 \frac{N_a N_b a b}{(2\pi)^2} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 10^7 \cdot 10^7 \cdot 2.5 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-8} \cdot 1.5}{(2\pi)^2} \text{ cm}^2 = 3.8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{stat}}{\text{cm}^2}$$

- c) Il vettore di onda di Fermi, nota la $g(k)$ si trova imponendo:

$$g(k) \pi K_F^2 = N^{\text{TOT}}$$

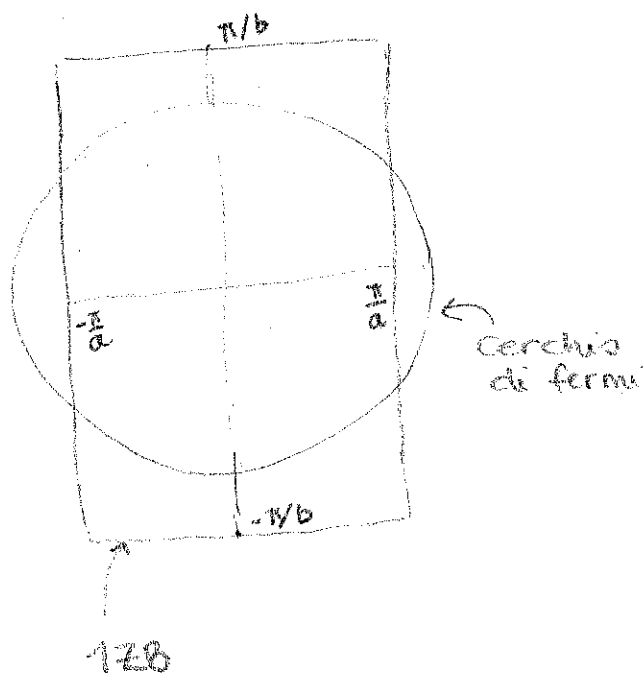
N^{TOT} : numero TOTALE di elettroni

$$N^{\text{TOT}} = N_a N_b$$

Sostituendo:

$$K_F = \sqrt{\frac{N^{\text{TOT}}}{\pi g(k)}} = \sqrt{\frac{2\pi}{ab}} = 1.29 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Confrontando questo risultato con i valori di k a bordo zona (punto a), osserviamo che la banda nella direzione $(1,0)$ è piena ($\# K_F > \frac{\pi}{a}$) mentre nella direzione $(0,1)$ è semipiena. Il solido è un metallo anisotropo.



In un reticolo lineare di passo a e disposto lungo l'asse z , con base costituita da un atomo monovalente, le bande 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:

- scrivere la $E(k)$ per le due bande
- tracciarne un grafico approssimativo indicando quali stati sono occupati
- 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

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

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

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

$$\begin{cases} E_s(k) = E_s - \beta_s - 2|\gamma_s| \cos(ka) \\ E_p(k) = E_p - \beta_p + 2|\gamma_p| \cos(ka) \end{cases}$$

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

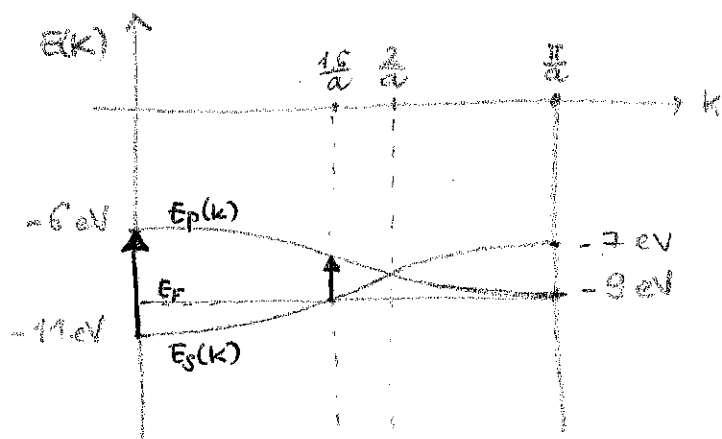
$$k=\frac{\pi}{a} \quad \begin{aligned} E_s\left(\frac{\pi}{a}\right) &= E_s - \beta_s + 2|\gamma_s| = -7 \text{ eV} \\ E_p\left(\frac{\pi}{a}\right) &= E_p - \beta_p - 2|\gamma_p| = -9 \text{ eV} \end{aligned}$$

→ 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:

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

da cui:

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

→ la banda s è semipiena

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

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

Le transizioni per assorbimento di radiazione e.m. coincidono con le transizioni interbanda (a k fisso). La massima energia 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:

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

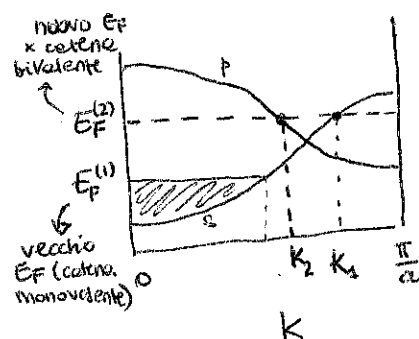
2) Nel caso di atomi bivalenti ($2N$ elettroni) le bande s e p saranno entrambe parzialmente piene. Per trovare la nuova energia di Fermi e i k ai quali interseca le bande possiamo procedere in due modi:

i) conteggio degli stati

$$2N = \frac{2}{\frac{2\pi}{L}} \left[2K_1 + 2\left(\frac{\pi}{a} - K_2\right) \right]$$

↑ Spin
↓
↓

elettroni catena bivalente
Stati pieni in banda s
Stati pieni in banda p

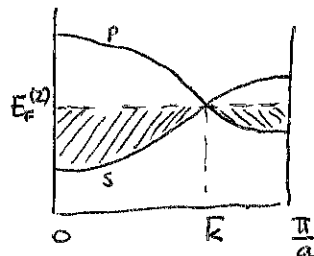


sostituendo $L = Na$ trovo una condizione per $k_1 \leftarrow k_2$:

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

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:

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



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 nella banda $\epsilon_i(k)$:

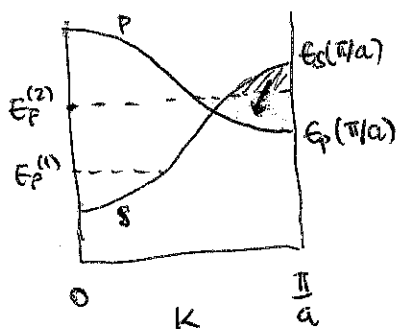
$$N(\epsilon_1, \epsilon_2) = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} g_i(\epsilon) d\epsilon$$

Nel nostro caso, ~~tutta~~ la banda S può ospitare $2N$ ~~elettroni~~ ~~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



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

$$g_S(\epsilon) = \frac{a}{\pi} \frac{2N}{|2a|\gamma_S|\sin(ka)|} = \frac{2N}{2\pi|\gamma_S|} \frac{1}{\sqrt{1 - \cos^2(ka)}} =$$

$$= \frac{2N}{2\pi|\gamma_S|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{E_S(k) - E_S - \beta_S}{-2|\gamma_S|} \right)^2}} = \frac{2N}{2\pi|\gamma_S|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon - E_S - \beta_S}{-2|\gamma_S|} \right)^2}}$$

$$g_p(\epsilon_p) = \frac{2N}{2\pi|\gamma_p|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon - \epsilon_p + \beta_p}{2|\gamma_p|} \right)^2}}$$

Per fare l'integrale conviene fare un cambio di variabile:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon - \epsilon_s + \beta_s}{-2|\gamma_s|} \quad d\bar{\epsilon} = -\frac{d\epsilon}{2|\gamma_s|}$$

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \frac{\epsilon - \epsilon_p + \beta_p}{2|\gamma_p|} \quad d\bar{\bar{\epsilon}} = \frac{d\epsilon}{2|\gamma_p|}$$

$$-\int_{\bar{\epsilon}(E_F^{(2)})}^{\bar{\epsilon}(\epsilon_s(\pi/a))} \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - \bar{\epsilon}^2}} d\bar{\epsilon} = \int_{\bar{\bar{\epsilon}}(\epsilon_p(\pi/a))}^{\bar{\bar{\epsilon}}(E_F^{(2)})} \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 - \bar{\bar{\epsilon}}^2}} d\bar{\bar{\epsilon}}$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{a^2 - x^2}} = \begin{cases} \arcsin \frac{x}{|a|} \\ -\arccos \frac{x}{|a|} \end{cases}, \quad a^2 > x^2$$

$$\arccos \left[\frac{-7\text{eV} - \epsilon_s + \beta_s}{-2|\gamma_s|} \right] - \arccos \left[\frac{E_F^{(2)} - \epsilon_s + \beta_s}{-2|\gamma_s|} \right] = -\arccos \left[\frac{E_F^{(2)} - \epsilon_p + \beta_p}{2|\gamma_p|} \right] + \arccos \left[\frac{-9\text{eV} - \epsilon_p + \beta_p}{2|\gamma_p|} \right]$$

$$\arccos(-1) - \arccos[\dots] = -\arccos[\dots] + \arccos(-1)$$

$\pi \qquad \qquad \qquad \pi$

$$\arccos \left[\frac{E_F^{(2)} - \epsilon_s + \beta_s}{-2|\gamma_s|} \right] = \arccos \left[\frac{E_F^{(2)} - \epsilon_p + \beta_p}{2|\gamma_p|} \right]$$

uguagliando gli argomenti:

$$2|\gamma_p| \left[E_F^{(2)} - \epsilon_s + \beta_s \right] = -2|\gamma_s| \left[E_F^{(2)} - \epsilon_p + \beta_p \right]$$

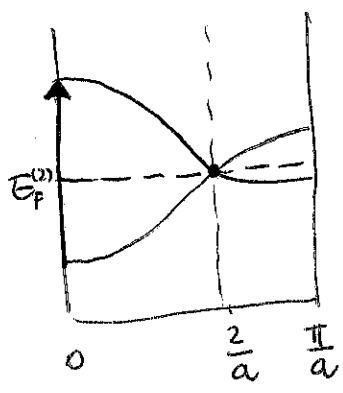
$$E_F^{(2)} = \frac{|\gamma_s|(\epsilon_p - \beta_p) + |\gamma_p|(\epsilon_s - \beta_s)}{|\gamma_s| + |\gamma_p|} = \frac{1\text{eV} \cdot (-7.5\text{eV}) + 0.75\text{eV} \cdot (-9\text{eV})}{1.75\text{eV}} = -8.14\text{eV}$$

e il \tilde{k} lo trovo dalle bande

$$\begin{aligned} \epsilon_s(\tilde{k}) &= -8.14\text{eV} \\ \epsilon_p(\tilde{k}) &= -8.14\text{eV} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \tilde{k} = \frac{2}{a}$$

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 $k = \frac{2}{a}$ con

$\Delta E_{min} = (0 + \delta) \text{ eV}$ ~~con~~
con un δ comunque piccolo ma positivo

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

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

↓

minimo della banda E_S

↓

minimo della banda E_P

verificalo.

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.

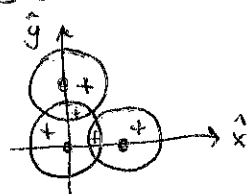
- b) con i dati del problema, qual è il maggiore fra a e b ?
- c) L'espressione trovata cambia se si sostituisce l'orbitale d_{xy} con un orbitale p_z caratterizzato dagli stessi integrali di trasferimento (in modulo) e energia dello stato ~~isolato~~ isolato? Se sì, come?
- d) Il cristallo al punto 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?

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

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

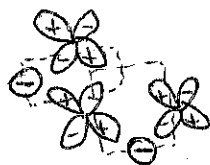


a) Studiamo il segno degli integrali di trasferimento:



$$\gamma_{sx} > 0$$

$$\gamma_{sy} > 0$$



$$\gamma_{dx} < 0$$

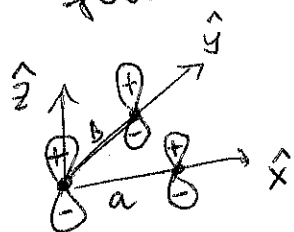
$$\gamma_{dy} < 0$$

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^- :

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

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

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

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

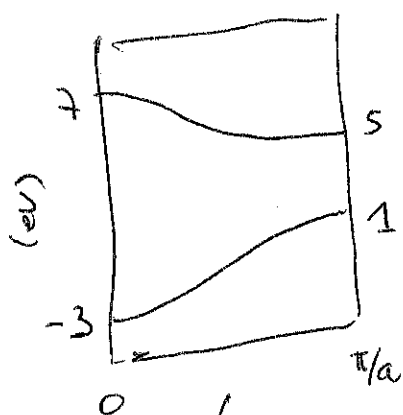
$$(01): E_s(0, \pi/b) = 3 \text{ eV}$$

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

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

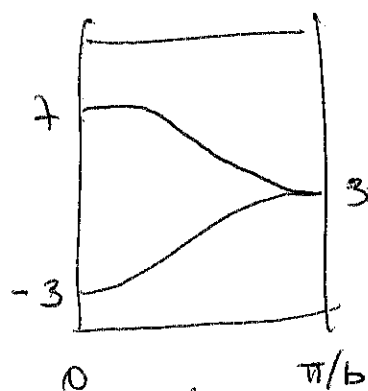
$$E_d(\pi/a, \pi/b) = 1 \text{ eV}$$

(10)



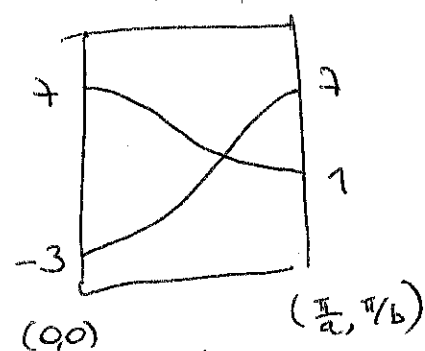
Con $2N$ elettroni
questo lo chiamiamo
isolante

(01)



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

(11)



questo lo
chiamiamo
metallo

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

Esercizio 10 - Prova di esonero 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:

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

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:

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

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

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

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 - Esame I 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:

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

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

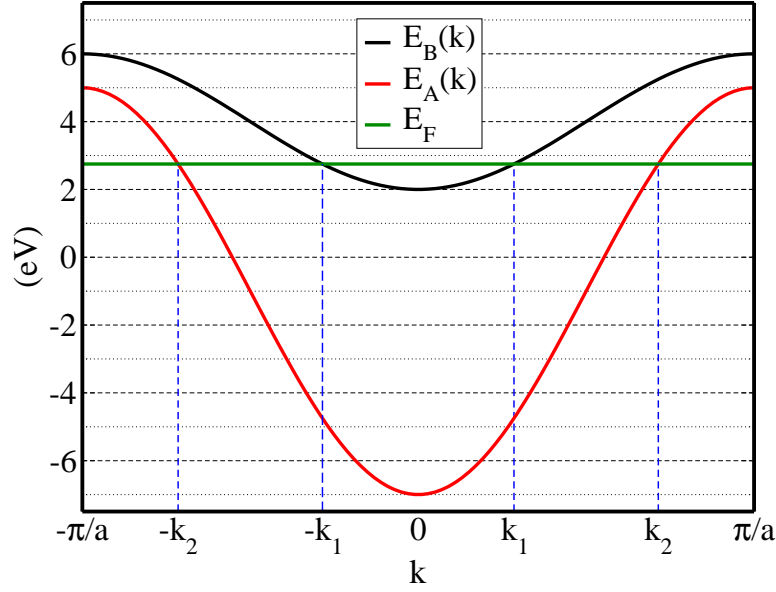
Per la banda A: il minimo vale $\epsilon_A - 2t_A = -7$ eV e il massimo $\epsilon_A + 2t_A = 5$ eV. Per la banda B: il minimo vale $\epsilon_B - 2t_B = 2$ eV e il massimo $\epsilon_B + 2t_B = 6$ eV. Le bande risultano quindi sovrapposte, come si vede anche dalla figura.

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:

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

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:

$$\begin{aligned}
\sin\left(\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A}\right)\right) &= \sin\left(-\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right)\right) = -\sin\left(\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right)\right) \\
\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} &= \frac{E_F - \epsilon_B}{2t_B} \\
E_F &= \frac{\epsilon_A t_B + \epsilon_B t_A}{t_A + t_B} = \frac{-1 \cdot (1) + 4 \cdot 3}{3 + 1} \text{ eV} = \frac{11}{4} = 2.75 \text{ eV}
\end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned}
\sin\left(\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A}\right)\right) &= \sin\left(2\pi - \arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right)\right) = -\sin\left(\arcsin\left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B}\right)\right) \\
E_F &= \frac{\epsilon_A t_B + \epsilon_B t_A}{t_A + t_B} = \frac{-1 \cdot (1) + 4 \cdot 3}{3 + 1} \text{ eV} = \frac{11}{4} = 2.75 \text{ eV}
\end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned}
v_A^F &= |v_A^F(k_2)| = \frac{1}{\hbar} |2at_A \sqrt{1 - \cos^2(k_2 a)}| = \frac{1}{6.583 \cdot 10^{-16}} 2 \cdot 0.2 \cdot 10^{-9} \cdot 3 \sqrt{1 - 0.625^2} = 14.2 \cdot 10^5 \text{ m/s} \\
v_B^F &= |v_B^F(k_1)| = \frac{1}{\hbar} |2at_B \sqrt{1 - \cos^2(k_1 a)}| = \frac{1}{6.583 \cdot 10^{-16}} 2 \cdot 0.2 \cdot 10^{-9} \cdot 1 \sqrt{1 - 0.625^2} = 4.74 \cdot 10^5 \text{ m/s}
\end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned}
E_A &= \frac{2N}{\pi} \int_{\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A}}^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} (-2t_A x + \epsilon_A) \\
&= \frac{2N}{\pi} \left[-2t_A \sqrt{1 - \left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} \right)^2} + \epsilon_A \left(-\arcsin \left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} \right) + \arcsin(1) \right) \right] \\
&= \frac{2N}{\pi} \left[-2t_A \sqrt{1 - \left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} \right)^2} + \epsilon_A \left(-\arcsin \left(\frac{E_F - \epsilon_A}{-2t_A} \right) + \frac{\pi}{2} \right) \right] \\
&= \frac{2N}{\pi} \left[-6 \text{ eV} \sqrt{1 - \left(\frac{3.75}{-6} \right)^2} - 1 \text{ eV} \left(-\arcsin \left(\frac{3.75}{-6} \right) + \frac{\pi}{2} \right) \right] \\
&= 2N \cdot (-2.206) \text{ eV} = -4.412 \cdot 10^{23} \text{ eV}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_B &= \frac{2N}{\pi} \left[-2t_B \sqrt{1 - \left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B} \right)^2} + \epsilon_B \left(-\arcsin \left(\frac{E_F - \epsilon_B}{-2t_B} \right) + \frac{\pi}{2} \right) \right] \\
&= \frac{2N}{\pi} \left[-2 \text{ eV} \sqrt{1 - \left(\frac{-1.25}{-2} \right)^2} + 4 \text{ eV} \left(-\arcsin \left(\frac{-1.25}{-2} \right) + \frac{\pi}{2} \right) \right] \\
&= 2N \cdot (0.643) \text{ eV} = 1.286 \cdot 10^{23} \text{ eV}
\end{aligned}$$

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

Esercizio 12 - Esame II 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:

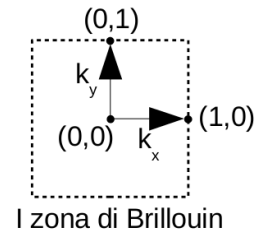
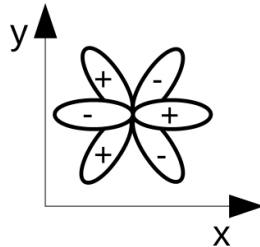
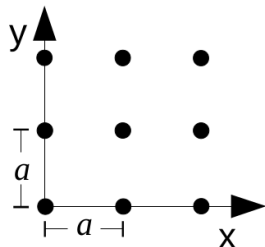
$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma(\vec{R}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$$

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:

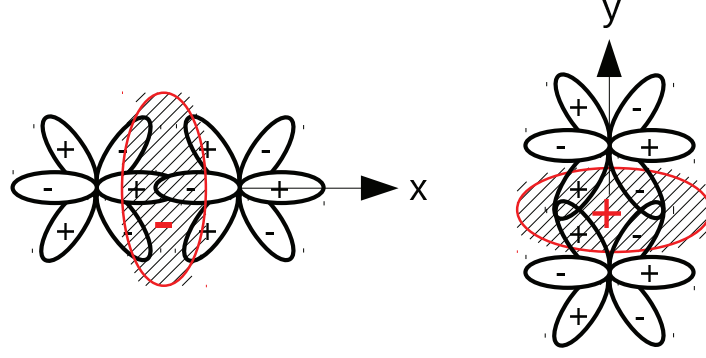
$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \gamma_x (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) - \gamma_y (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) = E_0 - 2\gamma_x \cos(k_x a) - 2\gamma_y \cos(k_y a)$$

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:

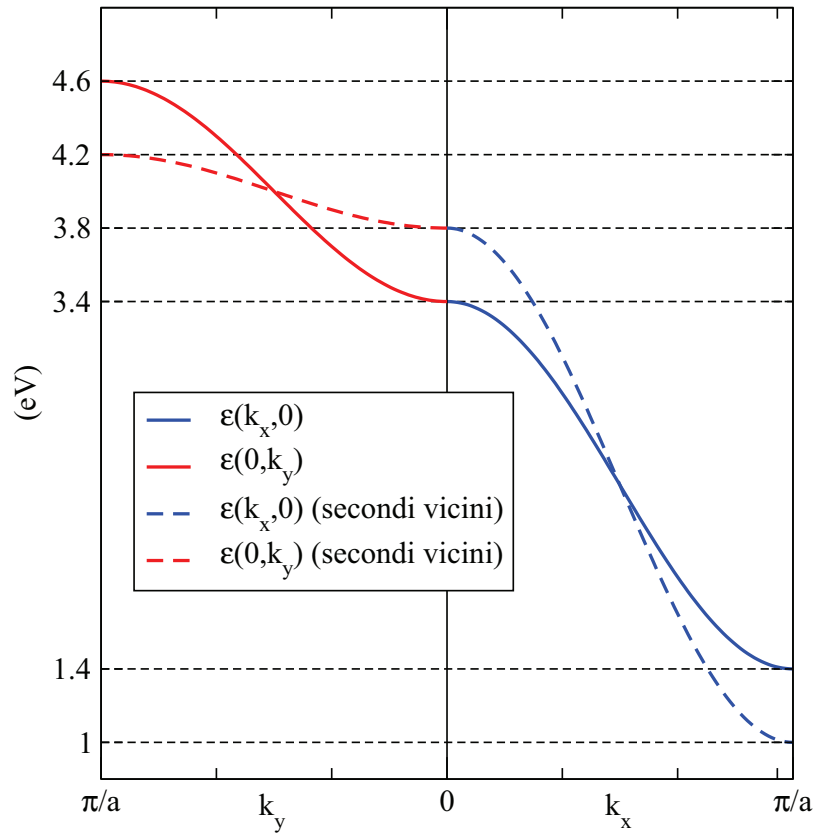
$$\epsilon(0, k_y) = E_0 + 2|\gamma_x| - 2|\gamma_y| \cos(k_y a)$$

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

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

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

$$\epsilon(0, \frac{\pi}{a}) = E_0 +$$



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

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

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:

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

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).

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

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

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

e la larghezza di banda rimane invariata:

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