

Bande nei cristalli – Esercizi con soluzioni

Fisica della Materia Condensata

Dipartimento di Matematica e Fisica

Università degli Studi Roma Tre

BANDE NEI CRISTALLI

①

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 di 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 ai primi vicini, scrivere la $E(\vec{q})$ relazione di dispersione per le due bande e graficarla indicando a quale q si ottiene la minima gap di energia E_g .

Dati: $|\chi_s| = 0.5 \text{ eV}$, $E_g = 2 \text{ eV}$, $E_s - \beta_s = -13.5 \text{ eV}$, $E_{p_z} - \beta_{p_z} = -9 \text{ eV}$

Soluzione:

L'approssimazione di legame forte serve a calcolare i livelli elettronici nei solidi nel caso in cui la sovrapposizione delle funzioni d'onda atomiche richiede una correzione alla soluzione di atomi isolati, ma non è tale da rendere la descrizione atomica completamente irrilevante.

La struttura a bande che deriva dalla sovrapposizione di orbitali atomici è data da:

$$E(\vec{q}) = E_0 - \frac{\beta + \sum_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{1 + \sum_{\vec{R}} \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}$$

↓
Energia del
livello atomico (no sovrapposizione, atomi isolati)

↘ vettori del reticolo diretto

$$\beta = - \int d\vec{r} \Delta U(\vec{r}) |\phi(\vec{r})|^2$$

$\Delta U(\vec{r})$ perturbazione
all'Hamiltoniana
statica

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

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

(2)

Semplificazioni:

- Per deboli sovrapposizioni e' integrale α può essere trascurato
- L'interazione può essere limitata ai primi vicini $\Rightarrow$

$$E(\vec{q}) = E_0 - \beta - \sum_{m.m.} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}$$

$\sum_{m.m.} \rightarrow$ sui primi
vicini
(nearest
neighbors)

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

$$E(q_z) = E_0 - \beta - \gamma(a) e^{iq_z a} - \gamma(-a) e^{-iq_z a}$$

$\phi(\vec{r})$ è reale e dipende solo dal modulo di $\vec{r}$

$\Delta U(-\vec{r}) = \Delta U(\vec{r})$ per invarianza di simmetria di reticolo di Bravais

$$\Rightarrow \gamma(a) = \gamma(-a)$$

$$\begin{aligned} E(q_z) &= E_0 - \beta - \gamma(a) (e^{iq_z a} + e^{-iq_z a}) = \\ &= E_0 - \beta - 2\gamma(a) \cos(q_z a) \end{aligned}$$

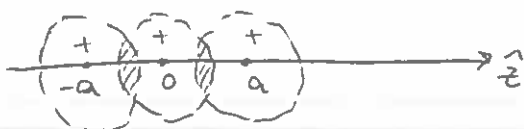
Per le due bande avremo:

Banda S $E_S(q_z) = E_S - \beta_S - 2\gamma_S(a) \cos(q_z a)$

Banda P_z $E_{P_z}(q_z) = E_{P_z} - \beta_{P_z} - 2\gamma_{P_z}(a) \cos(q_z a)$

Studiamo il segno di $\gamma(a)$

γ_S



$$\phi_S^* \phi_S > 0$$

$$\Delta U < 0$$

per stabilità del
cristallo

$$\Rightarrow \gamma > 0 \rightarrow |\gamma| = \gamma_S$$

$$\gamma_{pz}$$



$$\phi_{pz}^* \phi_{pz} < 0$$

(3)

$$\Delta U < 0$$

$$\Rightarrow \gamma_{pz} < 0 \rightarrow \gamma_{pz} = -|\gamma_{pz}|$$

Quindi in hanno le bande:

$$E_s(q) = E_s - \beta_s - 2|\gamma_s| \cos(qa)$$

$$E_{pz}(q) = E_{pz} - \beta_{pz} + 2|\gamma_{pz}| \cos(qa)$$

Audiamo a vedere i valori a bordo zona di Brillouin ($q = \frac{\pi}{a}$) e centro zona ($q = 0$)

$$E_s(0) = E_s - \beta_s - 2|\gamma_s| = -13.5 \text{ eV} - 1 \text{ eV} = -14.5 \text{ eV}$$

$$E_{pz}(0) = E_{pz} - \beta_{pz} + 2|\gamma_{pz}| = -9 \text{ eV} + 2|\gamma_{pz}|$$

$E_g(\text{min})$ è a bordo zona

$\Downarrow$

$$E_s\left(\frac{\pi}{a}\right) = E_s - \beta_s + 2|\gamma_s| = -12.5 \text{ eV}$$

$$E_{pz}\left(\frac{\pi}{a}\right) = E_{pz} - \beta_{pz} - 2|\gamma_{pz}| = -9 \text{ eV} - 2|\gamma_{pz}|$$

$$E_g = E_{pz}\left(\frac{\pi}{a}\right) - E_s\left(\frac{\pi}{a}\right) = 2 \text{ eV}$$

$$\Downarrow$$

$$= E_{pz}\left(\frac{\pi}{a}\right) + 12.5 \text{ eV} = 2 \text{ eV}$$

$\Downarrow$

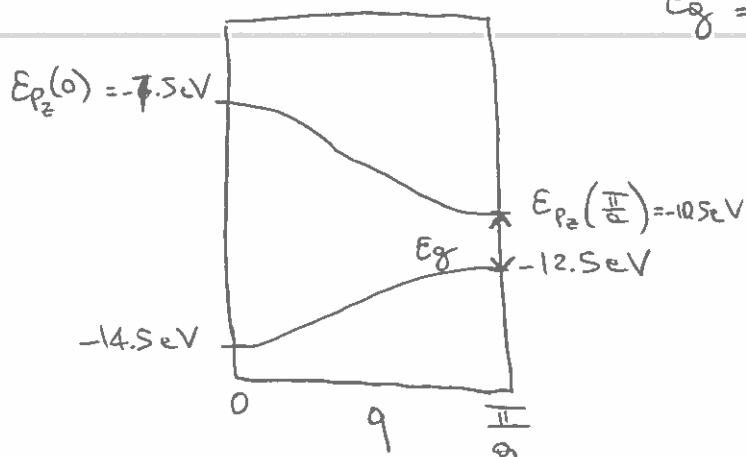
$$E_{pz}\left(\frac{\pi}{a}\right) = -10.5 \text{ eV}$$

$\Downarrow$

$$2|\gamma_{pz}| = -9 \text{ eV} + 10.5 \text{ eV} = 1.5 \text{ eV}$$

$\Downarrow$

$$E_{pz}(0) = -9 \text{ eV} + 1.5 \text{ eV} = -7.5 \text{ eV}$$



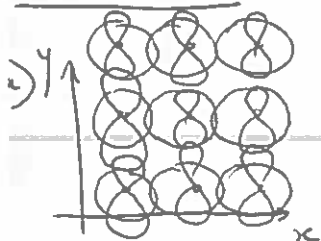
Degli atomi sono disposti su di un reticolo quadrato di primo reticolare $a = 2 \text{ \AA}$

- a) Scrivere la forma esplicita delle bande risultanti da orbitali di tipo s e di tipo p_y , nell'approssimazione di TIGHT-BINDING con interazioni a primi vicini. Si trascurano le interazioni $s-p$ e l'integrale β .
- b) Determinare il valore del quasimomento $\vec{q}$ lungo il periodo della prima zona di Brillouin per cui la differenza di energia tra le due Bande ΔE raggiunge il suo massimo $\Delta E_{\max}$, e determinare il valore di $\Delta E_{\max}$

Dati: $|\gamma_s| = 0.8 \text{ eV}$; $|\gamma_{p_y}| = 2|\gamma_{p_x}| = 0.5 \text{ eV}$; $E_s = 1.2 \text{ eV}$; $E_p = 4.8 \text{ eV}$

$\hookrightarrow$ integrale di sovrapposizione lungo y $\hookrightarrow$ integrale di sovrapposizione lungo x

Soluzione



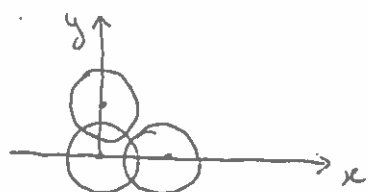
Ogni atomo ha 4 primi vicini

$$\vec{R} = (\pm a, 0); (0, \pm a)$$

$$E(\vec{q}) = E_0 - \sum_{\text{m.m.}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad \rightarrow \text{Formula generale con le approssimazioni del testo}$$

Banda s : $E_s(\vec{q}) = E_{0s} - \gamma_s(a) \left[e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} + e^{iq_y a} + e^{-iq_y a} \right] =$

$$= E_{0s} - 2\gamma_s \left(\cos(q_x a) + \cos(q_y a) \right)$$



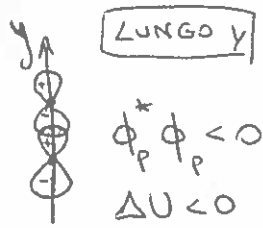
$$\phi_s^* \phi > 0 \quad \text{sia lungo } x \text{ che lungo } y$$

$$\Delta U < 0 \quad \text{per la stabilit  del cristallo}$$

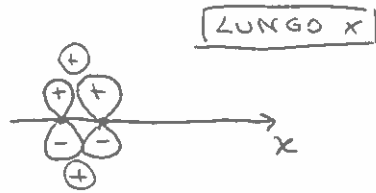
$$\Rightarrow \gamma_s > 0 \quad \rightarrow \quad \gamma_s = |\gamma_s|$$

Banda P , $\epsilon_P(\vec{q}) = \epsilon_P - \gamma_{Px} (e^{iq_x a} + e^{-iq_x a}) - \gamma_{Py} (e^{iq_y a} - e^{-iq_y a}) =$ (5)

$$= \epsilon_{0P} - 2\gamma_{Px} \cos(q_x a) - 2\gamma_{Py} \cos(q_y a)$$



$$\Rightarrow \gamma_{Py} < 0 \rightarrow \gamma_{Py} = -|\gamma_{Py}|$$



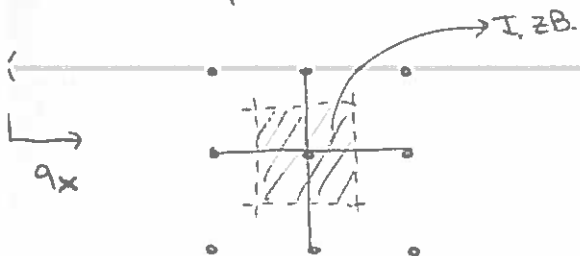
$\phi_P^* \phi_P > 0$
 $\Delta U < 0$

$$\Rightarrow \gamma_{Px} > 0 \rightarrow \gamma_{Px} = |\gamma_{Px}|$$

Averemo quindi per le due bande:

$$\begin{cases} \epsilon_S(\vec{q}) = \epsilon_{0S} - 2|\gamma_S| \cos(q_x a) - 2|\gamma_S| \cos(q_y a) \\ \epsilon_P(\vec{q}) = \epsilon_{0P} - 2|\gamma_{Px}| \cos(q_x a) + 2|\gamma_{Py}| \cos(q_y a) \end{cases}$$

b) La prima zona di Brillouin di un reticolo quadrato è un quadrato



Metterò l'origine sull'atomo centrale in bianco

BORDI ORIZZONTALI : $(q_x, \pm \frac{\pi}{a})$

BORDI VERTICALI : $(\pm \frac{\pi}{a}, q_y)$

Grafichiamo le bande sui bordi orizzontali ($q_y = \pm \frac{\pi}{a}$)

$$\epsilon_S(0, \frac{\pi}{a}) = \epsilon_{0S} = 1.2 \text{ eV}$$

$$\epsilon_S(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) = \epsilon_{0S} + 4|\gamma_S| = 1.2 \text{ eV} + 3.2 \text{ eV} = 4.4 \text{ eV}$$

$$\epsilon_P(0, \frac{\pi}{a}) = \epsilon_{0P} - 2|\gamma_{Px}| - 2|\gamma_{Py}| = 4.8 \text{ eV} - 0.5 \text{ eV} - 1 \text{ eV} = 3.3 \text{ eV}$$

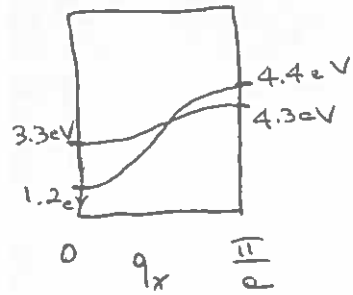
$$\epsilon_P(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) = \epsilon_{0P} + 2|\gamma_{Px}| - 2|\gamma_{Py}| = 4.8 \text{ eV} + 0.5 \text{ eV} - 1 \text{ eV} = 4.3 \text{ eV}$$

$$q_y = \frac{\pi}{a}$$

sui bordi orizzontali

$$\Delta E_{\max} = 3.3 \text{ eV} - 1.2 \text{ eV} = 2.1 \text{ eV}$$

(6)



grafichiamo le bande sui bordi verticali della 1 z.B.

$$(q_x = \pm \frac{\pi}{a})$$

$$|E_s(\frac{\pi}{a}, 0) = E_{0s} = 1.2 \text{ eV}$$

$$E_s(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) = E_{0s} + 4|\gamma_s| = 4.4 \text{ eV}$$

$$|E_p(\frac{\pi}{a}, 0) = E_{0p} + 2|\gamma_{px}| + 2|\gamma_{py}| = 4.8 \text{ eV} + 0.5 \text{ eV} + 1 \text{ eV} = 6.3 \text{ eV}$$

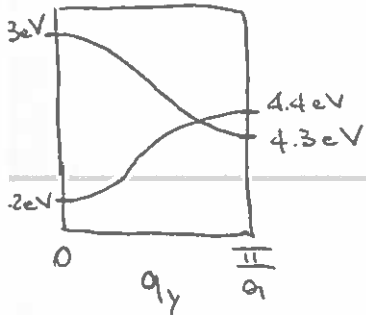
$$|E_p(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) = E_{0p} + 2|\gamma_{px}| - 2|\gamma_{py}| = 4.3 \text{ eV}$$

$$q_x = \frac{\pi}{a}$$

sui bordi verticali

$$\Delta E_{\max} = 6.3 \text{ eV} - 1.2 \text{ eV} = 5.1 \text{ eV}$$

⇓



$\Delta E_{\max}$ corrisponde ai punti

$$\vec{q} = (\pm \frac{\pi}{a}, 0)$$

ESERCIZIO 3

(7)

Usando la formula $E(\vec{q}) = E_0 - \beta - \gamma \sum_{\text{n.m.}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}$

trovare l'espressione di $E(\vec{q})$ ed il suo valore nel punto $\vec{q}^* = (0,0,0)$ per i seguenti reticoli:

- a) cubico semplice (sc)
- b) cubico a corpo centrato (bcc)
- c) cubico a facce centrate (fcc)

Soluzione

a) In un reticolo cubico semplice l'atomo posto nell'origine ha 6 primi vicini nelle posizioni:

$$\vec{R} = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$$

$$\Rightarrow E(\vec{q}) = E_0 - \beta - \gamma \left[e^{iq_x a} + e^{-iq_x a} + e^{iq_y a} + e^{-iq_y a} + e^{iq_z a} + e^{-iq_z a} \right] =$$

$$= E_0 - \beta - 2\gamma \left[\cos(q_x a) + \cos(q_y a) + \cos(q_z a) \right]$$

$$E(\vec{q}^*) = E_0 - \beta - 6\gamma \quad (\gamma \text{ è lo stesso per tutti i primi vicini})$$

b) In un reticolo bcc l'atomo posto nell'origine ha 8 primi vicini nelle posizioni:

$$\vec{R} = \left(\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2} \right)$$

$$\sum_{\text{n.m.}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} = \sum_{+, -} e^{i(\pm \frac{1}{2} a q_x \pm \frac{1}{2} a q_y \pm \frac{1}{2} a q_z)} = \sum_{+, -} e^{\pm \frac{1}{2} a q_x} e^{\pm \frac{1}{2} a q_y} e^{\pm \frac{1}{2} a q_z} =$$

$$= 2 \cos\left(q_x \frac{a}{2}\right) 2 \cos\left(q_y \frac{a}{2}\right) 2 \cos\left(q_z \frac{a}{2}\right) = 8 \cos\left(q_x \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_y \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_z \frac{a}{2}\right)$$

$$\Rightarrow E(\vec{q}) = E_0 - \beta - 8\gamma \cos\left(q_x \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_y \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_z \frac{a}{2}\right) \rightarrow E(\vec{q}^*) = E_0 - \beta - 8\gamma$$

⇒ In un reticolo fcc un atomo posto nell'origine ha 12 vicini vicini nelle posizioni:

(8)

$$\vec{R} = \left(\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, 0 \right); \left(0, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2} \right); \left(\pm \frac{a}{2}, 0, \pm \frac{a}{2} \right)$$

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

$$\Rightarrow E(\vec{q}) = E_0 - \beta - 4\gamma \left[\cos\left(q_x \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_y \frac{a}{2}\right) + \cos\left(q_y \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_z \frac{a}{2}\right) + \cos\left(q_x \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_z \frac{a}{2}\right) \right]$$

$$E(\vec{q}^*) = E_0 - \beta - 12\gamma \quad .$$

ESERCIZIO 4

9

Gli ioni elettronici di valenza di una catena lineare monoatomica infinita di passo reticolare a , sono ben descritti dall'approssimazione di elettroni indipendenti e si trovano nell'orbitale s .

Gli atomi della catena sono monovalenti.

$E_0 = 1 \text{ eV}$ e $|\chi_s| = 1 \text{ eV}$, si trascurino tutte le altre interazioni e si consideri solo l'interazione a primi vicini.

a) Si scriva l'espressione dell'energia della banda

b) Si determini il q di Fermi (q_F) e l'energia di Fermi (E_F)

c) Si determini se la catena ha comportamento metallico o isolante

d) Si consideri il caso in cui l'interazione a secondi vicini non sia trascurabile e

l'integrale di sovrapposizione $|\chi_2|$ valga 0.1 eV e si risponda alle domande a), b) e c).

e) Si grafichino le bande per approssimazione a primi vicini e a secondi vicini.

a) Ricordiamo la formula generale

$$E(\vec{q}) = E_0 - \frac{\beta + \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{1 + \sum_{\vec{R}} \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}$$

β e α possono essere trascurati e l'interazione è a primi vicini quindi si ha:

$$E(\vec{q}) = E_0 - \sum_{\text{p.v.}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}$$

Per catena lineare si ha che i primi vicini sono in $R = \pm a$, quindi la banda si avrà espressione:

$$E_s(q) = E_{0s} - 2\gamma_s \cos(qa)$$

Poiché $\gamma_s > 0 \Rightarrow \gamma_s = |\gamma_s|$

$$\Rightarrow E_s(q) = E_{0s} - 2|\gamma_s| \cos(qa)$$

b) Il numero di ~~valori~~ ^{valori di q permessi} ~~compresi~~ compresi nel segmento $-q_F < q < q_F$ deve eguagliare il numero totale di elettroni.

Se ho N atomi nella catena, poiché gli atomi sono monovalenti, avrò N elettroni di conduzione.

$\Rightarrow$ Avrò N valori di q permessi

Ma il numero di stati elettronici permessi sarà $2N$ per la degenerazione di spin ($2e^-$ con spin opposto) per ogni q

Nel seguente $-q_F < q < q_F$ di "volume" totale:

(11)

$\Omega^{\text{TOT}} = 2q_F$ ci sono N valori di q permessi.

Il numero di stati elettronici permessi è dato dal rapporto tra il volume totale occupato e il volumetto da un singolo stato

$$\Omega^{\text{totale}} = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^D, \quad D = 1, 2, 3$$

moltiplicato per 2 per la degenerazione di spin

$$2 \cdot \frac{2q_F}{\frac{2\pi}{L}} = 2 \frac{q_F}{\frac{\pi}{N \cdot a}} = 2 \frac{a}{\pi} N q_F = \overset{\substack{\text{di} \\ \text{banda}}}{\underset{\substack{\text{è nella}}} \uparrow} \boxed{N}$$

$$\Rightarrow q_F = \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}$$

L'energia di Fermi

$$E_F = E_S(q_F) = E_{0s} - 2|\gamma_s| \cos(q_F a) = E_{0s} - 2|\gamma_s| \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) = E_{0s} = 1 \text{ eV}$$

c) Poiché ho $2N$ stati elettronici disponibili ma solo N elettroni di valenza $\Rightarrow$ la banda di valenza è riempita per metà e quindi la catena è metallica.

- d) Se aggiungiamo l'interazione a secondi vicini
con $R_{s.s.} = \pm 2a$, l'energia delle bande
diviene:

(12)

$$\bar{E}_s^{\text{II}}(q) = E_{0s} - 2|\gamma_s| \cos(qa) - 2|\gamma_2| \cos(2qa)$$

$$q_F = \frac{1}{2} \frac{\pi}{a} \text{ non cambia}$$

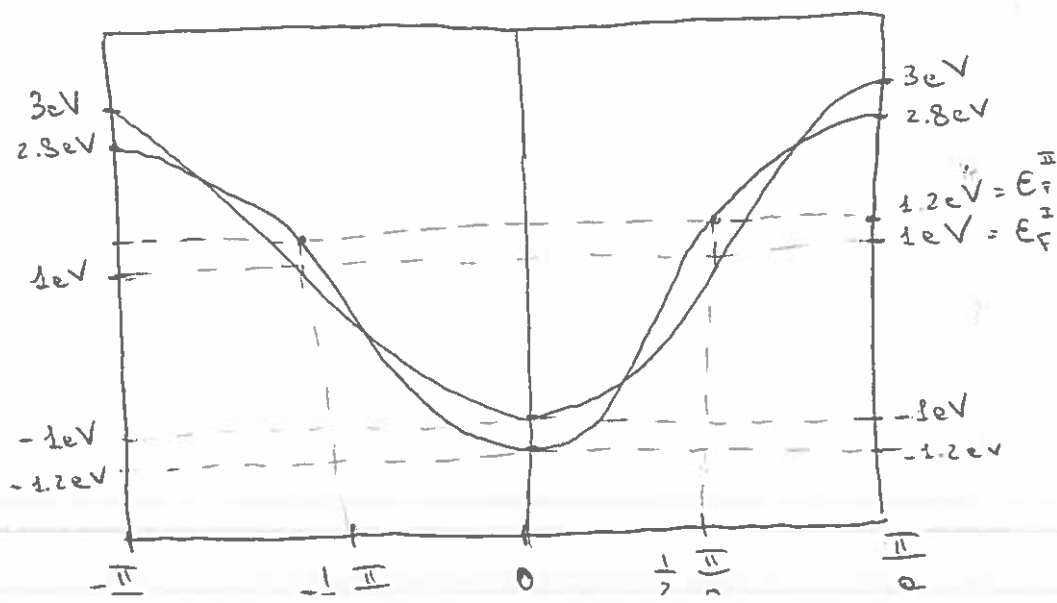
$$\begin{aligned} E_F^{\text{II}} = \bar{E}_s^{\text{II}}(q_F) &= E_{0s} - 2|\gamma_2| \cos(2q_F a) = E_{0s} - 2|\gamma_2| \cos(\pi) = \\ &= E_{0s} - 2|\gamma_2| = 1 \text{ eV} + 0.2 \text{ eV} = 1.2 \text{ eV} \end{aligned}$$

il comportamento è sempre metallico -

- e) Grafichiamo $E_s^{\text{I}}(q)$ a primi vicini e $E_s^{\text{II}}(q)$ a II vicini.

I vicini: $E_s^{\text{I}}(0) = E_{0s} - 2|\gamma_s| = -1 \text{ eV}$ centro zona
 $E_s^{\text{I}}(\pm \frac{\pi}{a}) = E_{0s} + 2|\gamma_s| = 3 \text{ eV}$ bordo zona
 $E_F^{\text{I}} = 1 \text{ eV}$ Livello di Fermi

II vicini: $E_s^{\text{II}}(0) = E_0 - 2|\gamma_s| - 2|\gamma_2| = -1.2 \text{ eV}$
 $E_s^{\text{II}}(\pm \frac{\pi}{a}) = E_0 + 2|\gamma_s| - 2|\gamma_2| = 2.8 \text{ eV}$
 $E_F^{\text{II}} = 1.2 \text{ eV}$



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

1) Usando il metodo tight-binding, trascurando l'integrale di sovrapposizione α e limitando l'interazione a primi vicini:

- Scrivere la $E(k)$ per le due bande
- Tracciare il grafico approssimativo indicando quali stati sono occupati
- Trovare i valori di k per cui si hanno la minima e la massima energia di transizione a $T=0$ per assorbimenti di radiazione elettromagnetica,andone i rispettivi valori.

2) Rispondere alle domande a), b) e c) nel caso in cui la base sia costituita da un atomo di valenza 2, specificando per quali valori di k sono occupate le due bande.

DATI: $E_s - \beta_s = -3 \text{ eV}$

$|\chi_s| = 1 \text{ eV}$

$E_p - \beta_p = -7.5 \text{ eV}$

$|\chi_p| = 0.75 \text{ eV}$

Soluzioni:

(14)

①

$$a) E(k) = E_0 - \beta - \sum_{p.v.} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} = E_0 - \beta - 2\gamma \cos(ka)$$

$\uparrow$
 $R = \pm a$

Gli integrali di sovrapposizione sono positivi per la banda s ($\gamma_s > 0 \Rightarrow \gamma_s = |\gamma_s|$) e sono negativi per la banda p_z per la catena disposta lungo z ($\gamma_p < 0 \Rightarrow \gamma_p = -|\gamma_p|$)

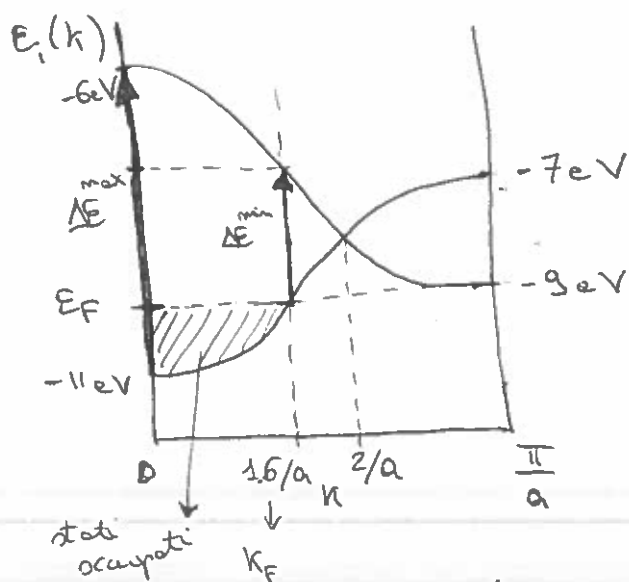
$$\Rightarrow \begin{cases} E_s(k) = E_{0s} - \beta_s - 2|\gamma_s| \cos(ka) \\ E_p(k) = E_{0p} - \beta_p + 2|\gamma_p| \cos(ka) \end{cases}$$

b) Banda s

$$\begin{cases} E_s(0) = E_{0s} - \beta_s - 2|\gamma_s| = -11 \text{ eV} \\ E_s\left(\frac{\pi}{a}\right) = E_{0s} - \beta_s + 2|\gamma_s| = -7 \text{ eV} \end{cases}$$

Banda p

$$\begin{cases} E_p(0) = E_{0p} - \beta_p + 2|\gamma_p| = -6 \text{ eV} \\ E_p\left(\frac{\pi}{a}\right) = E_{0p} - \beta_p - 2|\gamma_p| = -9 \text{ eV} \end{cases}$$



Le due
bande si
incontrano!

c) Dobbiamo vedere quali stati sono occupati
 Inanzitutto troviamo il valore di k per
 cui le due bande si intersecano

(15)

$$\bar{k} : E_s(\bar{k}) = E_p(\bar{k})$$

$$E_{0s} - \beta_s - 2|\gamma_s| \cos(\bar{k}a) = E_{0p} - \beta_p + 2|\gamma_p| \cos(\bar{k}a)$$

$$(E_{0s} - \beta_s) - (E_{0p} - \beta_p) = 2(|\gamma_s| + |\gamma_p|) \cos(\bar{k}a)$$

$$\bar{k} = \frac{1}{a} \arccos \left[\underbrace{\frac{(E_{0s} - \beta_s) - (E_{0p} - \beta_p)}{2(|\gamma_s| + |\gamma_p|)}}_{-0.43} \right] \approx \frac{2}{a}$$

$$E_s(\bar{k}) = E_p(\bar{k}) = -8.15 \text{ eV}$$

Ora troviamo il k_F , la catena è monovalente
 quindi se ho N atomi, sono N elettroni di
 valenza

$$N = 2 \overset{\text{degli spin}}{\cdot} \frac{2k_F}{\frac{2\pi}{L}} = 2 \frac{k_F}{\frac{\pi}{Na}} = 2Na \frac{k_F}{\pi}$$

$$\Rightarrow k_F = \frac{1}{2} \frac{\pi}{a} = \frac{1.6}{a}$$

Dato che $k_F < \frac{2}{a}$, la banda s è riempita, la
 banda p è vuota.

$$E_F = E_s(k_F) = E_{0s} - \beta_s = -9 \text{ eV}$$

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

(16)

$$\Delta E^{\min} = E_p(k_F) - E_s(k_F) = (-7.5 + 9) \text{ eV} = 1.5 \text{ eV}$$

Le transizioni per assorbimento di radiazione e.m. sono le transizioni interbanda a k fisso.

Quella ad energia maggiore si ha a $k=0$, quella ad energia minore a $k=k_F$.

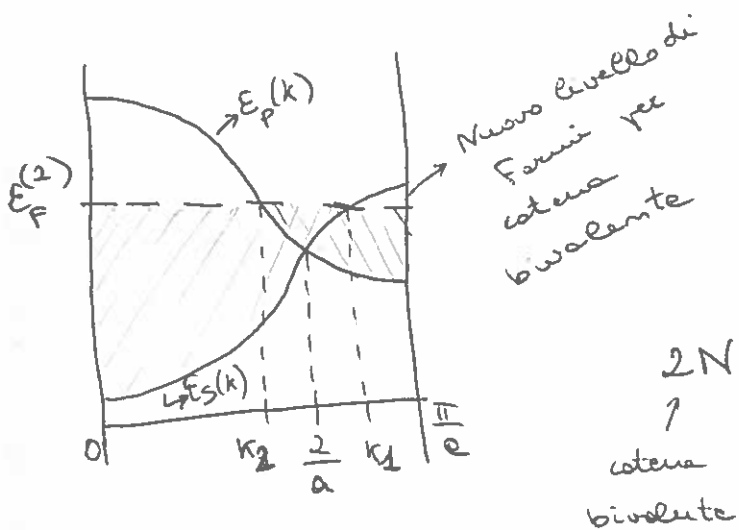
(2) Nel caso di atomi bivalenti avremo $2N$ elettroni.

Se le 2 bande non si intersecano avremmo la banda S a più bassa energia completamente piena. Poiché le 2 bande si intersecano le 2 bande saranno entrambe parzialmente piene.

Occorre trovare la nuova energia di Fermi e

i valori di k per cui interseca le due bande,

il primo metodo è il conteggio degli stati (i)



PRIMA CONDIZIONE;

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

$\uparrow$ $\nearrow$ più
 atomo
 bivalente

$\downarrow$ $\downarrow$
 stati
 pieni
 in banda S

$\downarrow$ $\downarrow$
 stati
 pieni in
 banda P

SECONDA CONDIZIONE: $E_S(k_1) = E_P(k_2)$

(17)

Dalla I condizione troviamo:

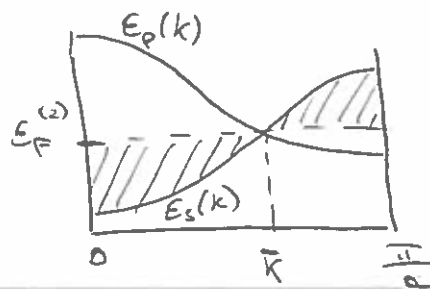
$$2\pi = \frac{Na}{\pi} \left(k_1 + \frac{\pi}{a} - k_2 \right)$$

$$1 = \left(\frac{a}{\pi} (k_1 - k_2) + 1 \right)$$

$$\frac{a}{\pi} (k_1 - k_2) = 0 \Rightarrow k_1 = k_2 = k^*$$

$\Rightarrow$ la k che cerchiamo è proprio quello in cui le 2 bande si intersecano.

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



ii) Il conteggio di stati può essere fatto tramite la densità di stati $g(\epsilon)$, che per una generica

banda E_i in una dimensione è:

(18)

$$g_i(\epsilon) = \frac{L}{\pi} \frac{2 \rightarrow \pi i v}{\left| \frac{\partial E_i}{\partial k} \right|}$$

Il numero di stati con energia tra E_1 e E_2 vale:

$$N(E_1, E_2) = \int_{E_1}^{E_2} g_i(\epsilon) d\epsilon$$

Nel nostro esercizio, la banda s (se non ci fosse intersezione tra bande) potrebbe ospitare $2N$ elettroni ed essere riempita totalmente.

Poiché le bande s e p si intersecano possiamo pensare che gli elettroni con energia maggiore di $E_F^{(2)}$ migrino nella banda p:

$$N_s(E_F^{(2)}, E_s(\frac{\pi}{2})) = N_p(E_p(\frac{\pi}{2}), E_F^{(2)})$$

$$\int_{E_F^{(2)}}^{E_s(\frac{\pi}{2})} g_s(\epsilon) d\epsilon = \int_{E_p(\frac{\pi}{2})}^{E_F^{(2)}} g_p(\epsilon) d\epsilon$$

$$g_s(\epsilon) = \frac{2L}{\pi} \frac{1}{\left| \frac{\partial E_s(k)}{\partial k} \right|} = \frac{N}{\pi |a|} \frac{1}{|\sin(ka)|} = \frac{N}{\pi |a|} \frac{1}{\sqrt{1 - \cos^2(ka)}}$$

$$\left| \frac{\partial E_s(k)}{\partial k} \right| = +2|a| |\sin(ka)|$$

$$g_p(\epsilon) = \frac{2L}{\pi} \frac{1}{\left| \frac{\partial E_p(k)}{\partial k} \right|} = \frac{2N\cancel{a}}{2a|\gamma_p|\pi} \frac{1}{\sin(ka)} = \frac{N}{\pi|\gamma_p|} \frac{1}{\sqrt{1-\cos^2(ka)}} \quad (19)$$

$$\left| \frac{\partial E_p(k)}{\partial k} \right| = \left| -2a|\gamma_p| \sin(ka) \right| = 2a|\gamma_p| |\sin(ka)|$$

Im $g_s(\epsilon)$ sostituiamo $\cos^2(ka) = \left(\frac{E_s(k) - (E_{os} - \beta_s)}{-2|\gamma_s|} \right)^2$

Im $g_p(\epsilon)$ " $\cos^2(ka) = \left(\frac{E_p(k) - (E_{op} - \beta_p)}{2|\gamma_p|} \right)^2$

$$\Rightarrow g_s(\epsilon) = \frac{N}{\pi|\gamma_s|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{E_s(k) - (E_{os} - \beta_s)}{-2|\gamma_s|} \right)^2}}$$

$$g_p(\epsilon) = \frac{N}{\pi|\gamma_p|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{E_p(k) - (E_{op} - \beta_p)}{2|\gamma_p|} \right)^2}}$$

Facciamo un cambio di variabili:

$$\bar{\epsilon} = \frac{E_s(k) - (E_{os} - \beta_s)}{-2|\gamma_s|} \quad d\epsilon = -2|\gamma_s| d\bar{\epsilon}$$

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \frac{E_p(k) - (E_{op} - \beta_p)}{2|\gamma_p|} \quad d\epsilon = 2|\gamma_p| d\bar{\bar{\epsilon}}$$

$$\Rightarrow \int_{\bar{\epsilon}(E_F^{(2)})}^{\bar{\epsilon}(E_s(\frac{\pi}{2}))} \frac{N}{\pi|\gamma_s|} (-2|\gamma_s|) \frac{d\bar{\epsilon}}{\sqrt{1-\bar{\epsilon}^2}} = \int_{\bar{\bar{\epsilon}}(E_p(\frac{\pi}{2}))}^{\bar{\bar{\epsilon}}(E_F^{(2)})} \frac{N}{\pi|\gamma_p|} 2|\gamma_p| \frac{d\bar{\bar{\epsilon}}}{\sqrt{1-\bar{\bar{\epsilon}}^2}}$$

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

(20)

$\Downarrow$

$$- \left[\arcsin \bar{\epsilon} \right]_{\bar{\epsilon}(E_F^{(2)})}^{\bar{\epsilon}(E_S(\frac{\hbar}{2}))} = \left[\arcsin \bar{\epsilon} \right]_{\bar{\epsilon}(E_P(\frac{\hbar}{2}))}^{\bar{\epsilon}(E_F^{(2)})} \quad (*)$$

$$\bar{\epsilon}(E_S(\frac{\hbar}{2})) = \frac{E_S(\frac{\hbar}{2}) - (E_{0S} - \beta_S)}{-2|\gamma_S|} = -1 \rightarrow \arcsin(-1) = \frac{3}{2}\pi$$

$$\bar{\epsilon}(E_F^{(2)}) = \frac{E_F^{(2)} - (E_{0S} - \beta_S)}{-2|\gamma_S|}$$

$$\bar{\epsilon}(E_F^{(2)}) = \frac{E_F^{(2)} - (E_{0P} - \beta_P)}{2|\gamma_P|}$$

$$\bar{\epsilon}(E_P(\frac{\hbar}{2})) = \frac{E_P(\frac{\hbar}{2}) - (E_{0P} - \beta_P)}{2|\gamma_P|} = -1 \rightarrow \arcsin(-1) = \frac{3}{2}\pi$$

$$(*) \quad \arcsin \frac{E_F^{(2)} - (E_{0S} - \beta_S)}{-2|\gamma_S|} - \frac{3}{2}\pi = \arcsin \frac{E_F^{(2)} - (E_{0P} - \beta_P)}{2|\gamma_P|} - \frac{3}{2}\pi$$

uguagliando gli argomenti

$$2|\gamma_P| [E_F^{(2)} - E_{0S} + \beta_S] = -2|\gamma_S| [E_F^{(2)} - E_{0P} + \beta_P]$$

$$\Rightarrow \cancel{E_F^{(2)}} E_F^{(2)} = \frac{|\gamma_S| (E_{0P} - \beta_P) + |\gamma_P| (E_{0S} - \beta_S)}{|\gamma_S| + |\gamma_P|} = -8.14 \text{ eV}$$

Dalle bande $\left\{ \begin{array}{l} E_S(\tilde{\kappa}) = -8.14 \text{ eV} \\ E_P(\tilde{\kappa}) = -8.14 \text{ eV} \end{array} \right.$ trova $\tilde{\kappa} = \frac{2}{a}$

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 sui punti reticolari.

Utilizzando il metodo del legame forte:

- a) Scrivere l'espressione dell'energia $E(\vec{k})$ per le due bande.

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

$$E_s - \beta_s = 2 \text{ eV} ; E_d - \beta_d = 4 \text{ eV}.$$

Si consideri solo l'interazione con i primi vicini e nulli tutti gli altri integrali.

- b) Con i dati del problema determinare quale è maggiore tra a e b .

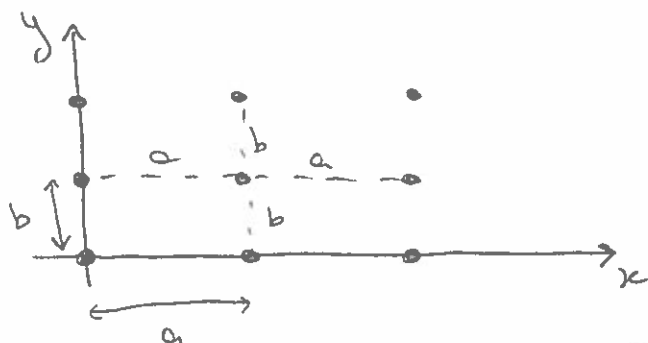
- c) Dire se l'espressione $E(k)$ cambia se si sostituisce l'orbitale d_{xy} con un orbitale p_z , a parità

di integrali di trasferimento $|\gamma_{px}| = 0.5 \text{ eV}$, $|\gamma_{py}| = 1 \text{ eV}$ e di energia dello stato isolato $E_p - \beta_p = 4 \text{ eV}$.

- d) Determinare se il cristallo al punto a) è un isolante o un metallo.

$$a) \quad E(\vec{k}) = E_0 - \beta - \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

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



primi vicini:

$$\vec{R} = (\pm a, 0); (0, \pm b)$$

$$\begin{cases} E_s(\vec{k}) = E_{0s} - \beta_s - 2\gamma_s(a) \cos(k_x a) - 2\gamma_s(b) \cos(k_y b) \\ E_d(\vec{k}) = E_{0d} - \beta_d - 2\gamma_d(a) \cos(k_x a) - 2\gamma_d(b) \cos(k_y b) \end{cases}$$

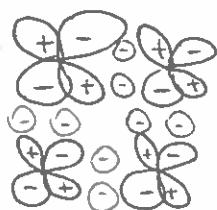
Studiamo i segni degli integrali di trasferimento

BANDA (s) $\gamma_{sx} > 0 \Rightarrow \gamma_s(a) = |\gamma_{sx}|$

$\gamma_{sy} > 0 \Rightarrow \gamma_s(b) = |\gamma_{sy}|$

BANDA

(d)



$$\gamma_{dx} < 0 \Rightarrow \gamma_d(a) = -|\gamma_{dx}|$$

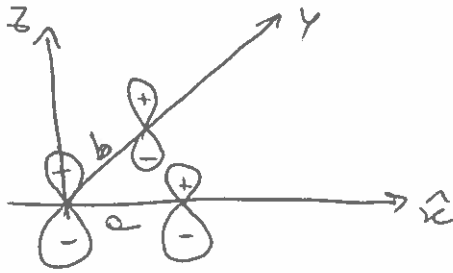
$$\gamma_{dy} < 0 \Rightarrow \gamma_d(b) = -|\gamma_{dy}|$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E_s(\vec{k}) = E_{0s} - \beta_s - 2|\gamma_{sx}| \cos(k_x a) - 2|\gamma_{sy}| \cos(k_y b) \\ E_d(\vec{k}) = E_{0d} - \beta_d + 2|\gamma_{dx}| \cos(k_x a) + 2|\gamma_{dy}| \cos(k_y b) \end{cases}$$

(b) Poiché gli integrali di trasferimento lungo $\hat{y}$ sono maggiori di quelli lungo $\hat{x} \Rightarrow \boxed{a > b}$

- c) Se sostituiamo l'orbitale d_{xy} con l'orbitale p_z (perpendicolare sia ad $\hat{x}$ che ad $\hat{y}$)

l'espressione $E(\vec{k})$ cambia perché gli integrali di sovrapposizione sono sempre positivi



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

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

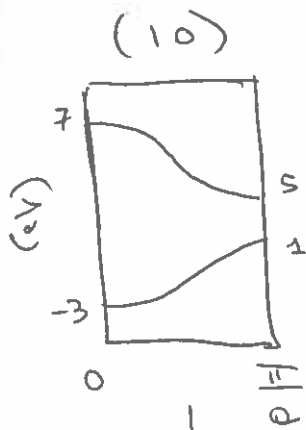
$$\Rightarrow E_p(\vec{k}) = E_{0p} - \beta_p - 2|\gamma_{px}| \cos(k_x a) - 2|\gamma_{py}| \cos(k_y a)$$

- d) Per determinare se il cristallo è un isolante o un conduttore dobbiamo vedere se c'è sovrapposizione di bande in una delle 3 direzioni $(1, 0)$ $(0, 1)$ $(1, 1)$

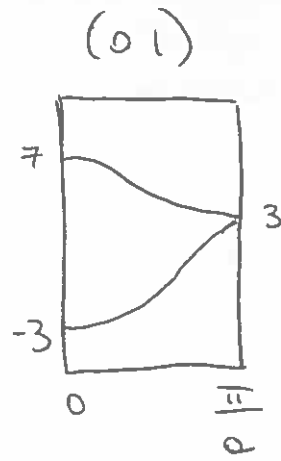
$$(1, 0) \begin{cases} E_s(0, 0) = -3 \text{ eV} \\ E_s(\frac{\pi}{a}, 0) = 1 \text{ eV} \end{cases} \quad \begin{cases} E_d(0, 0) = 7 \text{ eV} \\ E_d(\frac{\pi}{a}, 0) = 5 \text{ eV} \end{cases}$$

$$(0, 1) \quad E_s(0, \frac{\pi}{b}) = 3 \text{ eV} \quad E_d(0, \frac{\pi}{b}) = 3 \text{ eV}$$

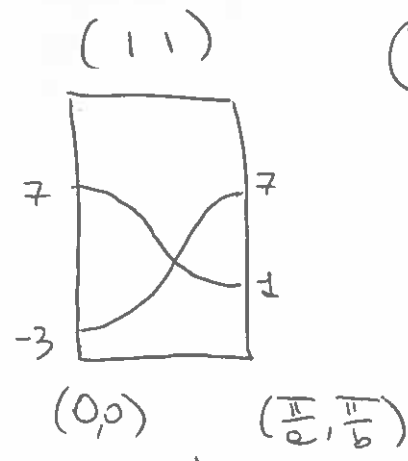
$$(1, 1) \quad E_s(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}) = 7 \text{ eV} \quad E_d(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}) = 1 \text{ eV}$$



con $2N$ elettroni
questo è
isolante



con $2Ne^-$
questo è
un semiconduttore
a gap nullo



con $2Ne^-$
questo è
un
metallo

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

ESERCIZIO 7

(25)

Si consideri il sistema costituito da una catena lineare di parametro reticolare $a = 6 a_0$ ($a_0 = \text{raggi di Bohr}$) composta da atomi monovalenti in cui il potenziale cristallino è rappresentato da:

$$V(x) = V_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + V_2 \cos\left(\frac{4\pi x}{a}\right) \quad \text{con} \quad \begin{cases} V_1 = -0.16 \text{ eV} \\ V_2 = -0.04 \text{ eV} \end{cases}$$

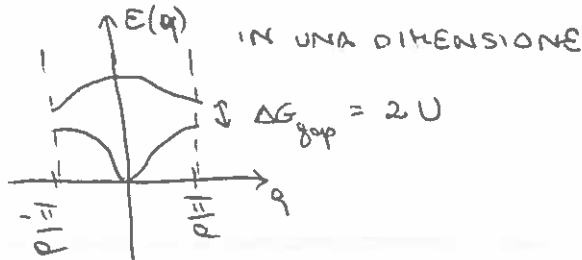
vista come una perturbazione piccola all'energia degli elettroni.

- a) Determinare l'ampiezza e la posizione in q delle gap di energia
- b) Specificare se il sistema è metallico o isolante
- c) Si determini l'energia di Fermi e la velocità di Fermi degli elettroni.

Soluzione

Per elettroni quasi liberi, cioè in approssimazione di potenziale cristallino debole, le gap di energia si aprono alle corrispondenze dei bordi delle varie zone di Brillouin quindi per $q_1 = \pm \frac{\pi}{a}$

$$q_2 = \pm \frac{2\pi}{a}$$



(26)

La trasformata di Fourier del potenziale periodico $V(x)$ può essere scritta come somma di onde piane con vettori d'onda $K_n = n \frac{2\pi}{a}$

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V(K_n) e^{i K_n x}$$

L'ampiezza delle gap ad ogni vettore di reticolo reciproco vale $2V(K_n)$.

Quindi riscriviamo il nostro potenziale mettendo in evidenza la dipendenza dai vettori di reticolo reciproco $G_1 = \frac{2\pi}{a}$ $G_2 = \frac{4\pi}{a}$

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

$$= V_{G_1} e^{i G_1 x} + V_{G_{-1}} e^{i G_{-1} x} + V_{G_2} e^{i G_2 x} + V_{G_{-2}} e^{i G_{-2} x}$$

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

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

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

$\Rightarrow$ la prima gap si apre in corrispondenza della prima zona di Brillouin con $E_g^1 = 2 V_{G_1} = V_1 = 0.16 \text{ eV}$
 la seconda gap si apre alla Γ z.B. con $E_g^2 = V_2 = 0.04 \text{ eV}$

b) gli atomi sono monovalenti quindi la banda $\bar{c}$ è semipiena ($2N$ stati disponibili per N elettroni) $\Rightarrow$ comportamento metallico.

c) A $T=0$ gli elettroni riempiono gli stati tra $-k_F$ e $+k_F$

$$N = 2^{\text{deg. di spin}} \cdot \frac{2k_F}{\frac{2\pi}{a}} = \frac{2Na}{\pi} k_F$$

$$\Rightarrow \boxed{k_F = \frac{1}{2} \frac{\pi}{a}}$$

Stimiamo l'energia di Fermi con l'energia cinetica dell'elettrone libero:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{4} \frac{\pi^2}{a^2} = 0.933 \text{ eV}$$

In questa approssimazione stiamo ritenendo quasi nulla la perturbazione cristallina.

La velocità di Fermi è:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \frac{1}{2} \frac{\pi}{a} = 5.73 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

Un reticolo bidimensionale a pianto rettangolare contiene $N_b = 2 \cdot 10^7$ file atomiche lungo $\hat{x}$ e $N_a = 10^7$ atomi monovalenti per ogni fila.

I parametri reticolari sono $a = 2.5 \text{ \AA}$ lungo $\hat{x}$ e $b = 1.5 \text{ \AA}$ lungo $\hat{y}$.

Il potenziale cristallino a cui sono soggetti gli elettroni quasi liberi $\bar{e}$:

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

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

- a) Disegnare la prima zona di Brillouin, specificando i valori di k ai bordi zona nelle direzioni (10) e (01) e trovare i rispettivi valori delle gap di energia
- b) Determinare la densità degli stati $g(k)$
- c) Trovare il valore di k_F , disegnare nella ZB il cerchio di Fermi e specificare se il sistema ha comportamento metallico o isolante.

Soluzioni

a) Come visto nell'esercizio precedente, le gap di energia si aprono a bordo zona Brillouin

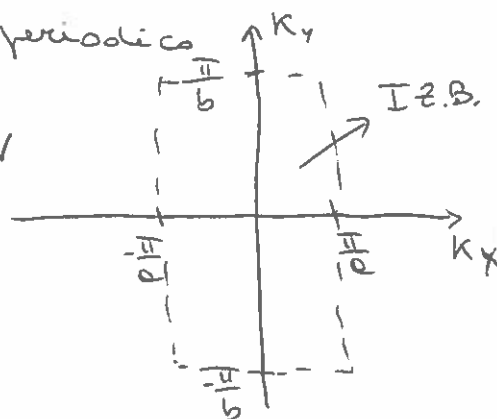
$$K_x = \pm \frac{\pi}{a} = \pm 1.26 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$K_y = \pm \frac{\pi}{b} = \pm 2.03 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Le gap saranno rispettivamente la ampiezza dei termini del potenziale periodico

$$E_g^x = 2 V_{Gx} = U_1 = 2 \text{ eV}$$

$$E_g^y = 2 V_{Gy} = U_2 = 1 \text{ eV}$$



b) La densità degli stati è uguale al $\times$ di stati possibili per il volume di 1 nudo stato

$$g(x) = \frac{2 \rightarrow \text{deg. di nudo}}{A_{\text{area}} \begin{pmatrix} \text{di uno stato} \\ \text{in } xy \end{pmatrix}} = \frac{2}{(2\pi)^2 N_a a N_b b}$$

$$= \frac{2 N_a N_b a b}{(2\pi)^2} = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ stati/cm}^2$$

c) K_F si ricava da

$$N_{\text{electroni}}^{\text{TOT}} = 2 \cdot \frac{\pi K_F^2}{(2\pi)^2} N_a a N_b b = \frac{a b N_a N_b}{2\pi} K_F^2$$

$$N_{\text{electroni}}^{\text{TOT}} = N_a N_b \Rightarrow K_F = \sqrt{\frac{2\pi}{a b}}$$

Oppure si ricava integrando la densità degli stati :

(30)

$$N^{TOT} = g(k) \pi K_F^2 = \frac{2N_a N_b a b}{(2\pi)^2} \pi K_F^2$$

arrivando allo stesso risultato

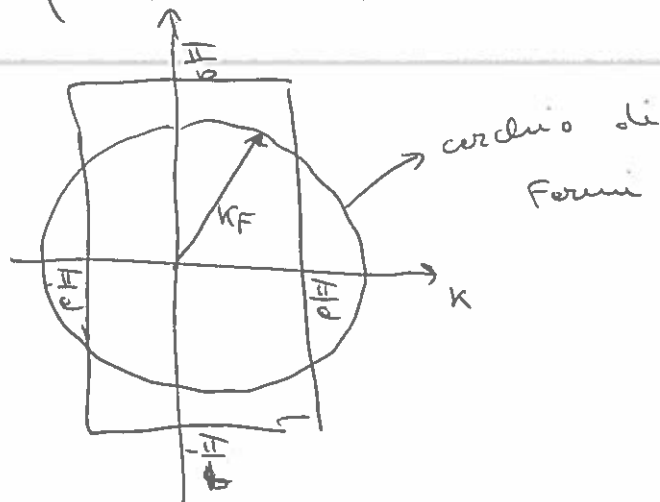
$$K_F = \sqrt{\frac{2\pi}{ab}} = 1.29 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Confrontando K_F con i valori di K a bordo zona
meridiana che $K_F > \frac{\pi}{a} \Rightarrow$ la banda $\bar{e}$

piena in direzione (10) , mentre $K_F < \frac{\pi}{b}$

$\Rightarrow$ la banda $\bar{e}$ semipiena in direzione $(0,1)$

quindi $\bar{e}$ un metallo anisotropo (in una
direzione $\bar{e}$ è fatta isolante).



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:

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

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

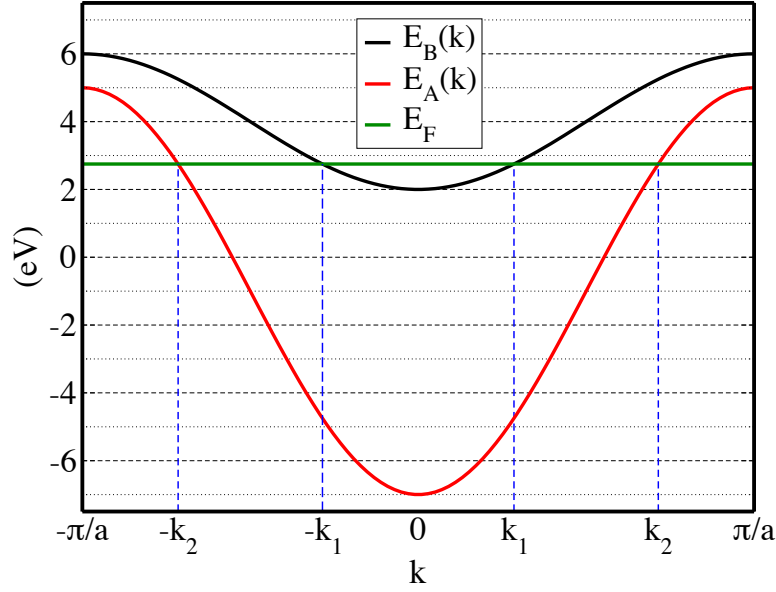
Per la banda A: il minimo vale $\epsilon_A - 2t_A = -7$ eV e il massimo $\epsilon_A + 2t_A = 5$ eV. Per la banda B: il minimo vale $\epsilon_B - 2t_B = 2$ eV e il massimo $\epsilon_B + 2t_B = 6$ eV. Le bande risultano quindi sovrapposte, come si vede anche dalla figura.

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:

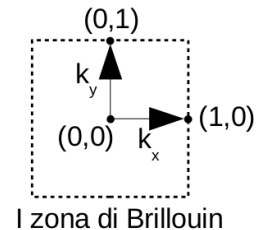
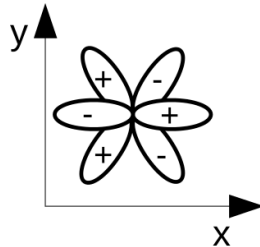
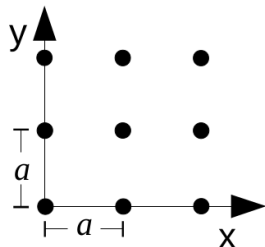
$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma(\vec{R}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$$

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:

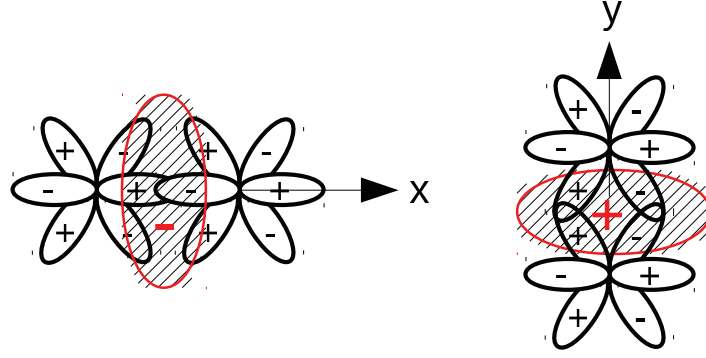
$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \gamma_x (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) - \gamma_y (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) = E_0 - 2\gamma_x \cos(k_x a) - 2\gamma_y \cos(k_y a)$$

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:

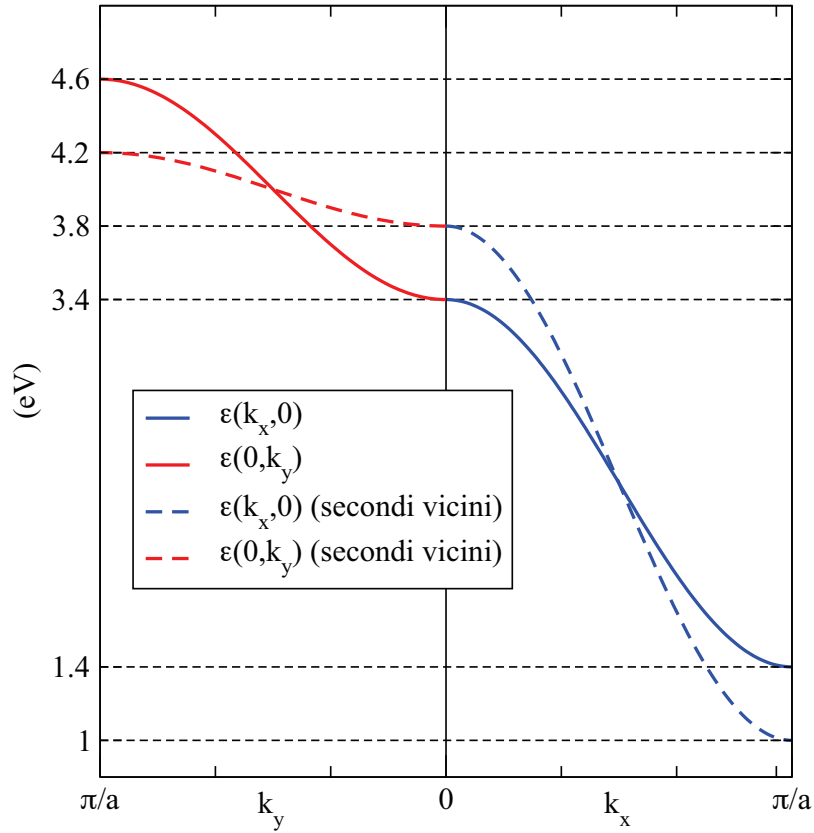
$$\epsilon(0, k_y) = E_0 + 2|\gamma_x| - 2|\gamma_y| \cos(k_y a)$$

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:

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