

# Bande nei cristalli – Esercizi con soluzioni

Fisica della Materia Condensata

Dipartimento di Matematica e Fisica

Università degli Studi Roma Tre

A.A. 2019/2020

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

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

### 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:

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

↓  
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  $\alpha$  può essere trascurato
- L'interazione può essere limitata ai primi vicini  $\Rightarrow$

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

$\sum_{\text{m.m.}}$  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

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

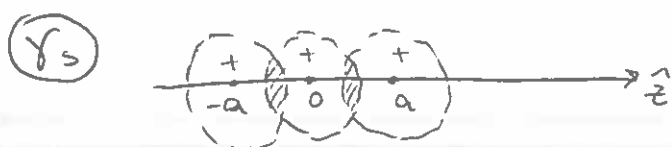
$$\begin{aligned} E(q_z) &= E_0 - \beta - \gamma(a) (e^{iq_z a} + e^{-iq_z a}) = \\ &= E_0 - \beta - 2\gamma(a) \cos(q_z a) \end{aligned}$$

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  $\gamma(a)$



$$\phi_s^* \phi_s > 0$$

$$\Delta U < 0$$

per stabilità del  
cristallo

$$\Rightarrow \gamma_s > 0 \rightarrow \boxed{\gamma_s = |\gamma_s|}$$

$$\gamma_{p_z}$$



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

(3)

$$\Delta U < 0$$

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

Quindi ci hanno le bande:

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

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

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

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

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

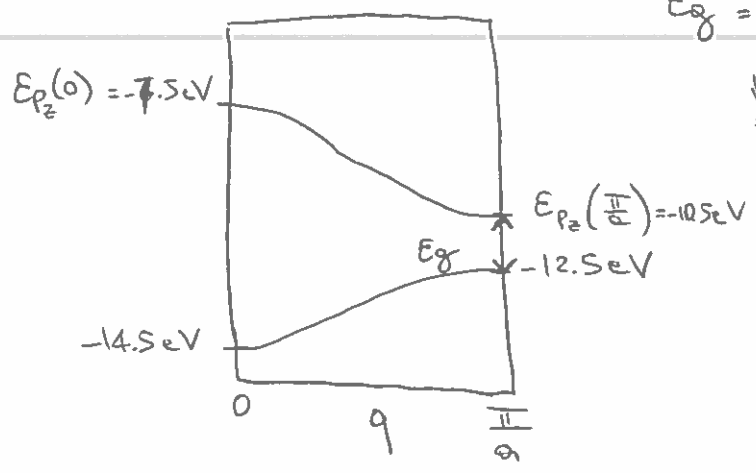
$E_g(\text{min})$  è a bordo zona

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

⇓

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

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



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

⇓

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

⇓

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

⇓

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

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

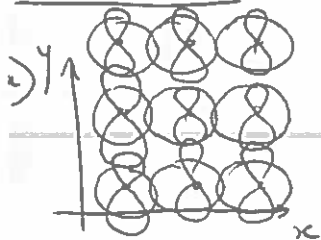
a) Scrivere la forma esplicita delle bande risultanti da orbitali di tipo  $s$  e di tipo  $p_y$ , nell'approssimazione di TIGHT-BINDING con interazioni a primi vicini. Si trascurano le interazioni  $s-p$  e l'integrale  $\beta$ .

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  $\Delta E$  raggiunge il suo massimo  $\Delta E_{max}$ , e determinare il valore di  $\Delta E_{max}$

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

↳ integrale di sovrapposizione lungo  $y$       ↳ integrale di sovrapposizione lungo  $x$

Soluzione



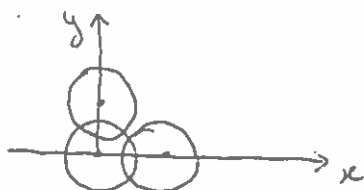
Ogni atomo ha 4 primi vicini

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

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

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

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

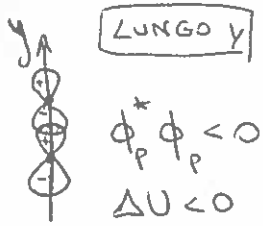


$\phi_s^* \phi > 0$  sia lungo  $x$  che lungo  $y$   
 $\Delta U < 0$  per la stabilita' del cristallo

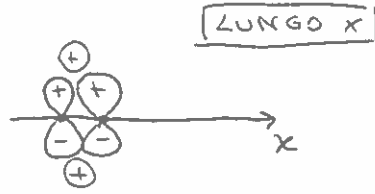
$$\Rightarrow \gamma_s > 0 \rightarrow \gamma_s = |\gamma_s|$$

Banda P : 
$$E_P(\vec{q}) = E_{0P} - \gamma_{Px} (e^{iq_x a} + e^{-iq_x a}) - \gamma_{Py} (e^{iq_y a} - e^{-iq_y a}) = \quad (5)$$

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



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



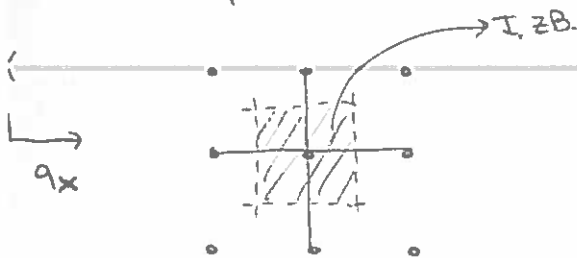
$\phi_P^* \phi_P > 0$   
 $\Delta U < 0$

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

Averremo quindi per le due bande:

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

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



Metto l'origine sull'atomo centrale mi ha:

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

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

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

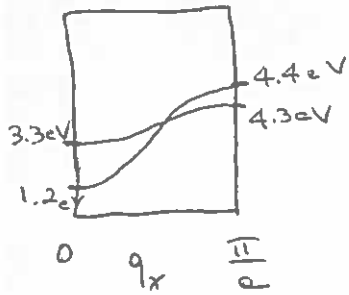
$$E_S(0, \frac{\pi}{a}) = E_{0S} = 1.2 \text{ eV}$$

$$E_S(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) = E_{0S} + 2|\gamma_S| = 1.2 \text{ eV} + 3.2 \text{ eV} = 4.4 \text{ eV}$$

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

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

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



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 I z.B.

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

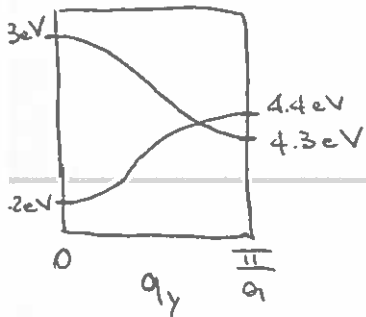
$$|E_s(\frac{\pi}{a}, 0) = E_{0s} = 1.2 \text{ eV}$$

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

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

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

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



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

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

- cubico semplice (sc)
- cubico a corpo centrato (bcc)
- 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:

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

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

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

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



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

⑧

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

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

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

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

#### ESERCIZIO 4

9

Gli stati 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  $|\chi_1| = 1 \text{ eV}$ , si trascurano tutte le altre interazioni e si consideri solo l'interazione a primi vicini.

- Si scriva l'espressione dell'energia della banda
  - Si determini il  $q$  di Fermi ( $q_F$ ) e l'energia di Fermi ( $E_F$ )
  - Si determini se la catena ha comportamento metallico o isolante
- 
- Si consideri il caso in cui l'interazione a secondi vicini non sia trascurabile e l'integrale di sovrapposizione  $|\chi_2|$  valga  $0.1 \text{ eV}$  e si risponda alle domande a), b) e c).
  - Si grafichino le bande per approssimazione a primi vicini e a secondi vicini.

## Soluzioni

(10)

a) Ricordiamo la formula generale

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

$\beta$  e  $\alpha$  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 ~~stati~~ ~~occupati~~ <sup>valori di  $q$  permessi</sup> 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 segmento  $-q_F < q < q_F$  di "volume" totale:

(11)

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

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

$$\Omega_{intoto} = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^D, \quad D = 1, 2, 3$$

moltiplicato per 2 per la degenerazione di spin

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

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

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 della banda  
 diviene:

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

(12)

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

$$E_F^{\text{II}} = E_S^{\text{II}}(q_F) = E_{0s} - 2|\gamma_2| \cos(2q_F a) = E_{0s} - 2|\gamma_2| \cos(\pi) =$$

$$= E_{0s} - 2|\gamma_2| = 1 \text{ eV} + 0.2 \text{ eV} = 1.2 \text{ eV}$$

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:

$$E_S^{\text{I}}(0) = E_{0s} - 2|\gamma_s| = -1 \text{ eV} \quad \text{centro zona}$$

$$E_S^{\text{I}}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = E_{0s} + 2|\gamma_s| = 3 \text{ eV} \quad \text{bordo zona}$$

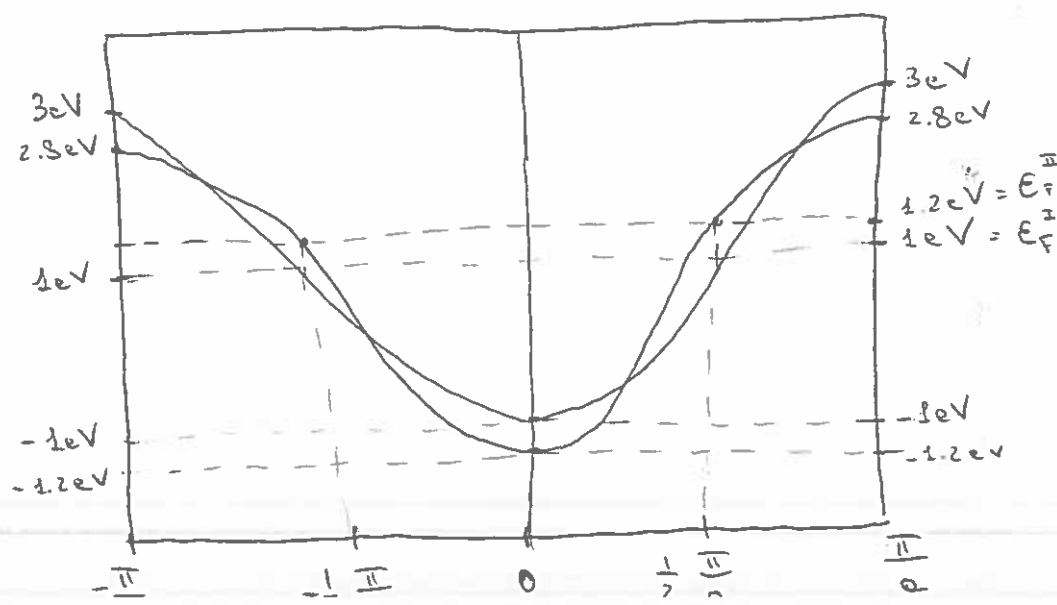
$$E_F^{\text{I}} = 1 \text{ eV} \quad \text{Livello di Fermi}$$

II vicini:

$$E_S^{\text{II}}(0) = E_0 - 2|\gamma_s| - 2|\gamma_2| = -1.2 \text{ eV}$$

$$E_S^{\text{II}}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = E_0 + 2|\gamma_s| - 2|\gamma_2| = 2.8 \text{ eV}$$

$$E_F^{\text{II}} = 1.2 \text{ eV}$$



## ESERCIZIO 5

13

In un reticolo lineare di passo  $a$  e 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  $\alpha$  e limitando l'interazione a primi vicini:

a) Scrivere la  $E(k)$  per le due bande

b) Tracciare il grafico approssimativo indicando quali stati sono occupati.

c) 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:  $E_{0s} - \beta_s = -3 \text{ eV}$

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

$$E_{0p} - \beta_p = -7.5 \text{ eV}$$

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

Soluzioni:

(14)

①

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

↑  
R = ±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<sub>z</sub> per la catena disposta lungo z ( $\gamma_p < 0 \Rightarrow \gamma_p = -|\gamma_p|$ )

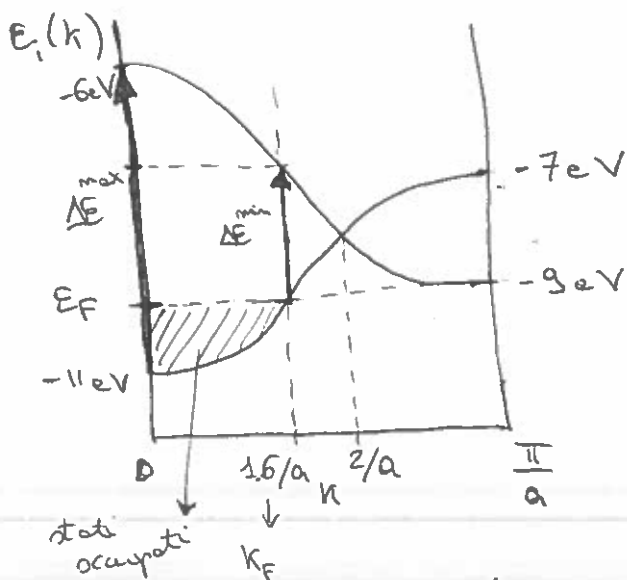
$$\Rightarrow \begin{cases} E_s(k) = E_{0s} - \beta_s - 2|\gamma_s| \cos(ka) \\ E_p(k) = E_{0p} - \beta_p + 2|\gamma_p| \cos(ka) \end{cases}$$

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  
invertono!

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

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

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

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

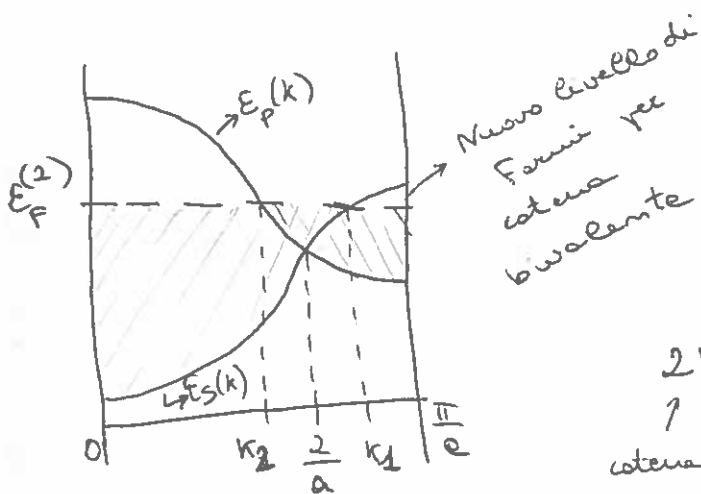
piena. Poiché le 2 bande si intersecano le 2

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

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

(17)

Dalla I condizione troviamo:

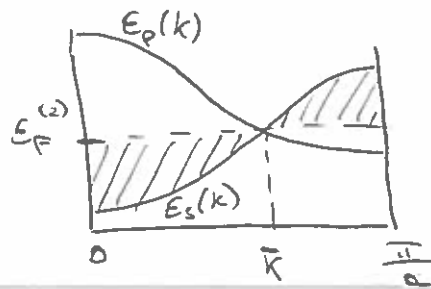
$$2N = \frac{N\alpha}{\pi} \left( k_1 + \frac{\pi}{a} - k_2 \right)$$

$$1 = \frac{\alpha}{\pi} (k_1 - k_2) + 1$$

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

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

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



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

banda  $\epsilon_i$  in una dimensione è:

(18)

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

Il numero di stati con energia tra  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  vale:

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

Nel nostro esercizio, la banda s (se non si fosse intersecazione 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:

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

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

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

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

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

19

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

Im  $g_s(\epsilon)$  sostituisco  $\cos^2(ka) = \left( \frac{E_s(k) - (E_{0s} - \beta_s)}{-2|\gamma_{s1}|} \right)^2$

Im  $g_p(\epsilon)$  "  $\cos^2(ka) = \left( \frac{E_p(k) - (E_{0p} - \beta_p)}{2|\gamma_{p1}|} \right)^2$

$$\Rightarrow g_s(\epsilon) = \frac{N}{\pi|\gamma_{s1}|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left( \frac{E_s(k) - (E_{0s} - \beta_s)}{-2|\gamma_{s1}|} \right)^2}}$$

$$g_p(\epsilon) = \frac{N}{\pi|\gamma_{p1}|} \frac{1}{\sqrt{1 - \left( \frac{E_p(k) - (E_{0p} - \beta_p)}{2|\gamma_{p1}|} \right)^2}}$$

Facciamo un cambio di variabili:

$$\bar{\epsilon} = \frac{E_s(k) - (E_{0s} - \beta_s)}{-2|\gamma_{s1}|} \quad d\epsilon = -2|\gamma_{s1}| d\bar{\epsilon}$$

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \frac{E_p(k) - (E_{0p} - \beta_p)}{2|\gamma_{p1}|} \quad d\epsilon = 2|\gamma_{p1}| d\bar{\bar{\epsilon}}$$

$$\Rightarrow \int_{\bar{\epsilon}(E_F^{(s)})}^{\bar{\epsilon}(E_s(\frac{\epsilon}{2}))} \frac{N}{\pi|\gamma_{s1}|} (-2|\gamma_{s1}|) \frac{d\bar{\epsilon}}{\sqrt{1-\bar{\epsilon}^2}} = \int_{\bar{\bar{\epsilon}}(E_p(\frac{\epsilon}{2}))}^{\bar{\bar{\epsilon}}(E_F^{(p)})} \frac{N}{\pi|\gamma_{p1}|} 2|\gamma_{p1}| \frac{d\bar{\bar{\epsilon}}}{\sqrt{1-\bar{\bar{\epsilon}}^2}}$$

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

20

⇓

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

$$\bar{\epsilon}(E_S(\frac{\hbar}{2})) = \frac{E_S(\frac{\hbar}{2}) - (E_{0s} - \beta_s)}{-2|\gamma_s|} = -1 \rightarrow \arcsin(-1) = \frac{3}{2}\pi$$

$$\bar{\epsilon}(E_F^{(2)}) = \frac{E_F^{(2)} - (E_{0s} - \beta_s)}{-2|\gamma_s|}$$

$$\bar{\epsilon}(E_F^{(2)}) = \frac{E_F^{(2)} - (E_{0p} - \beta_p)}{2|\gamma_p|}$$

$$\bar{\epsilon}(E_P(\frac{\hbar}{2})) = \frac{E_P(\frac{\hbar}{2}) - (E_{0p} - \beta_p)}{2|\gamma_p|} = -1 \rightarrow \arcsin(-1) = \frac{3}{2}\pi$$

$$\circledast \arcsin \frac{E_F^{(2)} - (E_{0s} - \beta_s)}{-2|\gamma_s|} - \frac{3}{2}\pi = \arcsin \frac{E_F^{(2)} - (E_{0p} - \beta_p)}{2|\gamma_p|} - \frac{3}{2}\pi$$

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

## ESERCIZIO 6

21

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.

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

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

Si consideri solo le interazioni con i vicini 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  $E(\vec{k})$  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  $E_p - \beta_p = 4 \text{ eV}$ .

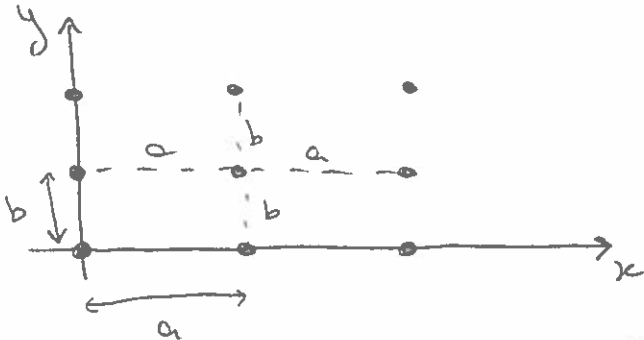
d) Determinare se il cristallo al punto a) è un isolante o un metallo.

Soluzioni:

(22)

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

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



primi vicini:

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

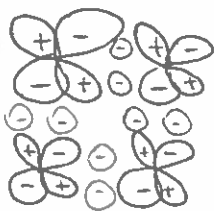
$$\begin{cases} E_s(\vec{k}) = E_{0s} - \beta_s - 2\gamma_s(a) \cos(k_x a) - 2\gamma_s(b) \cos(k_y b) \\ E_d(\vec{k}) = E_{0d} - \beta_d - 2\gamma_d(a) \cos(k_x a) - 2\gamma_d(b) \cos(k_y b) \end{cases}$$

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)



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

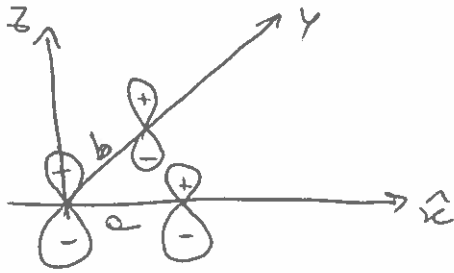
$\gamma_{dy} < 0 \Rightarrow \gamma_d(b) = -|\gamma_{dy}|$

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

(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  $x^2$  che ad  $y^2$ )

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



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

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

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

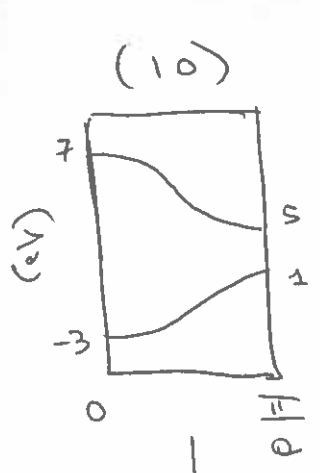
d) Per determinare se il cristallo è un isolante o un conduttore dobbiamo vedere se c'è sovrapposizione di bande in una delle 3 direzioni  $(1, 0)$   $(0, 1)$   $(1, 1)$

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

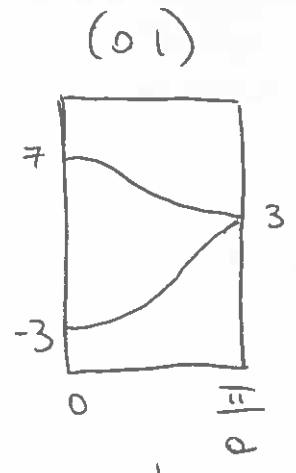
$$(0, 1) \quad E_s(0, \frac{\pi}{b}) = 3 \text{ eV} \quad E_d(0, \frac{\pi}{b}) = 3 \text{ eV}$$

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

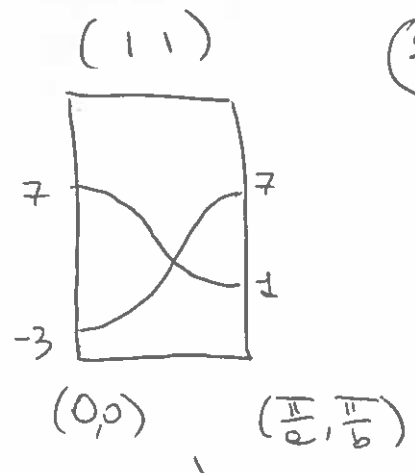




con  $2N$  elettroni  
questo è  
isolante



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



con  $2Ne^-$   
questo è  
un metallo

=> 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.

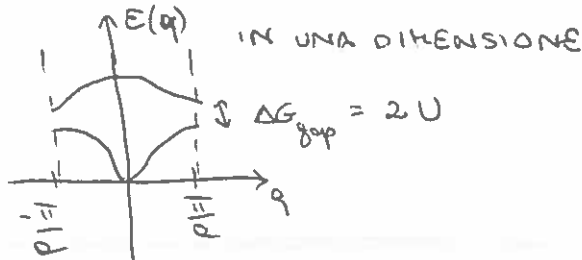
- Determinare l'ampiezza e la posizione in  $q$  delle gap di energia.
- Specificare se il sistema è metallico o isolante.
- Si determini l'energia di Fermi e la velocità di Fermi degli elettroni.

### 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

$$\begin{aligned} q_1 &= \pm \frac{\pi}{a} \\ q_2 &= \pm \frac{2\pi}{a} \end{aligned}$$



(26)

La trasformata di Fourier del potenziale periodico

$V(x)$  può essere scritta come somma di

onde piane con vettori d'onda  $K_m = m \frac{2\pi}{a}$

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

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

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  $\Gamma$  z. B. con  $E_g^2 = V_2 = 0.04 \text{ eV}$

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

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

$$N = 2^{\text{deg. di spin}} \cdot \frac{2k_F}{\frac{2\pi}{a}} = \frac{2N_0}{\pi} k_F$$

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

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  $\bar{v}_F$  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 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, 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

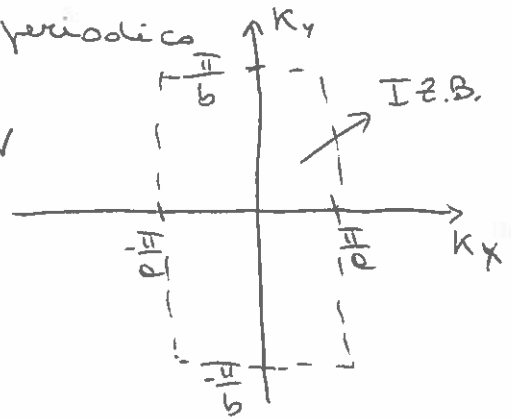
$$K_x = \pm \frac{\pi}{a} = \pm 1.26 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

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

Le gap sono dovuti rispettivamente la ampiezza dei termini del potenziale periodico

$$E_{g_x} = 2 V_{G_x} = U_1 = 2 \text{ eV}$$

$$E_{g_y} = 2 V_{G_y} = U_2 = 1 \text{ eV}$$



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

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

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

c)  $K_F$  si ricava da

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

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

Oppure si ricava integrando la densità degli stati:

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

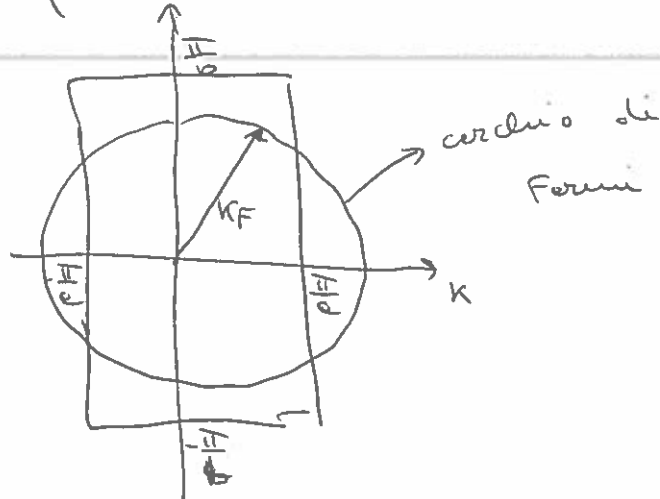
arrivando allo stesso risultato

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

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 fatto 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  $\Gamma$  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  $\Gamma$  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:

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

4. Calcoliamo il  $k_F$  e la velocità di Fermi:

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

## Esercizio 11 - 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:

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

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

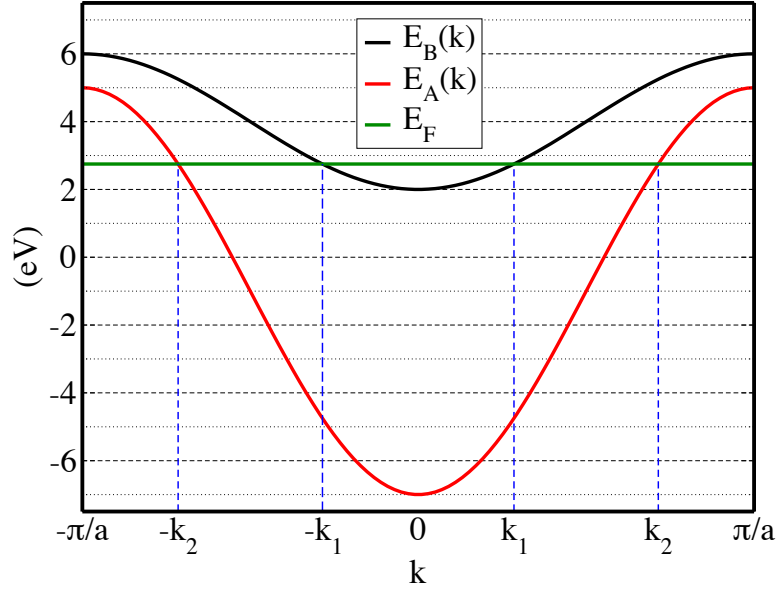
Per la banda A: il minimo vale  $\epsilon_A - 2t_A = -7$  eV e il massimo  $\epsilon_A + 2t_A = 5$  eV. Per la banda B: il minimo vale  $\epsilon_B - 2t_B = 2$  eV e il massimo  $\epsilon_B + 2t_B = 6$  eV. Le bande risultano quindi sovrapposte, come si vede anche dalla figura.

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:

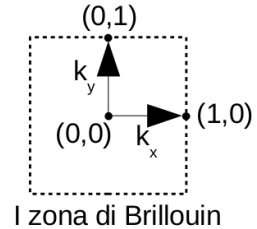
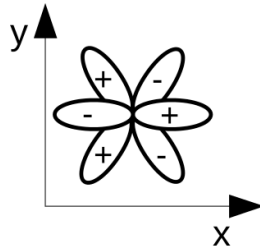
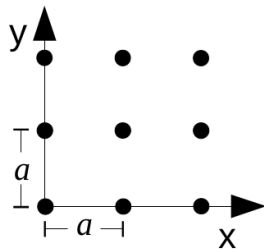
$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma(\vec{R}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$$

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,  $\phi$  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  $\pi/a$ .
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:

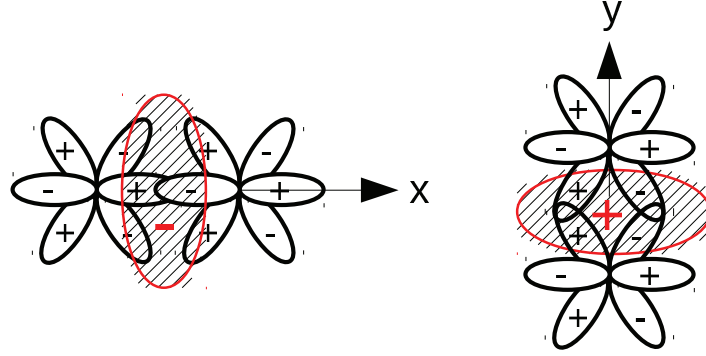
$$\epsilon(\vec{k}) = E_0 - \gamma_x (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) - \gamma_y (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) = E_0 - 2\gamma_x \cos(k_x a) - 2\gamma_y \cos(k_y a)$$

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  $\pi/a$  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  $\pi/a$ , per cui la banda è:

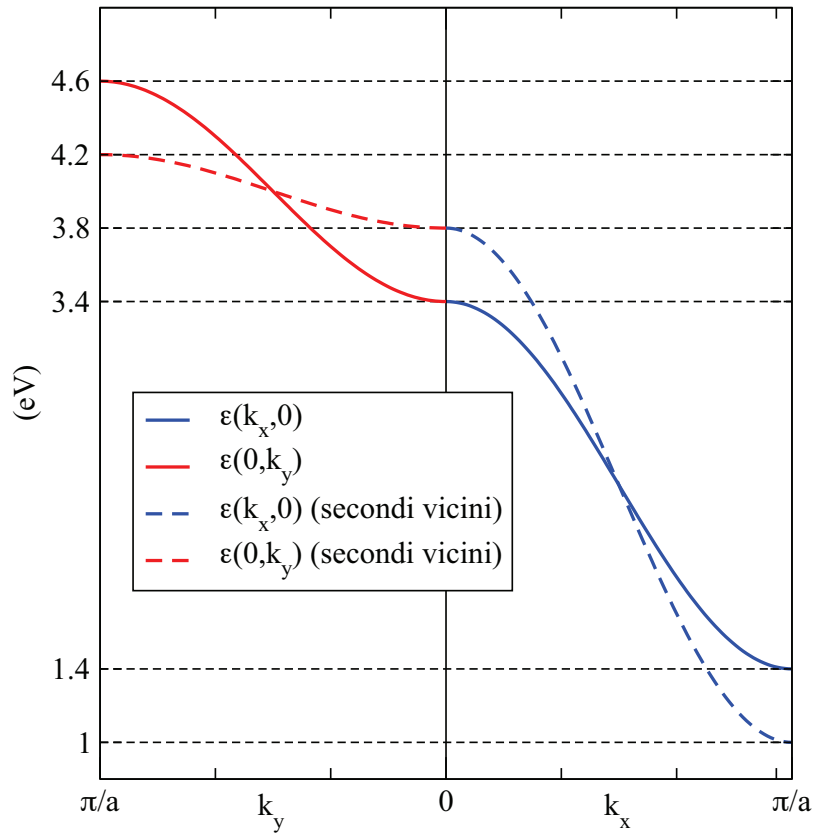
$$\epsilon(0, k_y) = E_0 + 2|\gamma_x| - 2|\gamma_y| \cos(k_y a)$$

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).

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

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

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

e la larghezza di banda rimane invariata:

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