

Fisica della Materia Condensata.

Prof. Paola Gallo.

Prova del II appello di esame - 12 Febbraio 2021

Istruzioni - Esame completo: svolgere tutti e quattro gli esercizi in quattro ore. Recupero del primo esonero: svolgere gli esercizi 1 e 2 in due ore. Secondo esonero: risolvere gli esercizi 3 e 4 in due ore.

1 Esercizio 1

Un cristallo monoatomico viene studiato col metodo delle polveri. Il primo e secondo massimo di interferenza distruttiva si trovano in corrispondenza degli angoli $\theta_1 = 45^\circ$ e $\theta_2 = 78^\circ$, rispettivamente.

1. Determinare se il campione ha reticolo cristallino fcc o ha la struttura del diamante. (7 punti)
2. Determinare a quale angolo si osserva il terzo massimo di interferenza costruttiva se la lunghezza d'onda della radiazione incidente vale $\lambda = 1 \text{ \AA}$. (4 punti)
3. Calcolare la densità atomica del cristallo. (4 punti)

2 Esercizio 2

Un solido monoatomico ha reticolo *bcc* con lato della cella cubica $a = 2 \text{ \AA}$. Le relazioni di dispersioni dei modi acustici longitudinali e trasversali siano

$$\omega_L(q) = \omega_{0L} \sin\left(\frac{qa}{2}\right),$$
$$\omega_T(q) = \omega_{0T} \sin\left(\frac{qa}{2}\right),$$

e i valori delle branche acustiche a bordo zona siano: $\omega_{0L} = 0.6 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$ e $\omega_{0T} = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ rad/s}$.

1. Determinare velocità del suono. (5 punti)

2. Calcolare la capacità termica del solido per unità di volume a 5 K e a 700 K. (5 punti)
3. Determinare come cambia la capacità termica reticolare per unità di volume a 800 K se il solido avesse base biatomica. (5 punti)

3 Esercizio 3

Sia data una catena monoatomica lineare disposta lungo l'asse \hat{x} di passo reticolare $a = 2 \text{ \AA}$. Su ogni nodo è disposto un atomo bivalente. Siano $E_{0,s} = 1.2 \text{ eV}$, $E_{0,p_x} = 3.5 \text{ eV}$, $|\gamma_s| = 0.25 \text{ eV}$, $|\gamma_{p_x}| = 0.3 \text{ eV}$. Si trascurino tutte le altre interazioni.

1. Scrivere la forma esplicita delle bande $E_s(\vec{k})$ e $E_{p_x}(\vec{k})$ in approssimazione di tight binding a primi vicini da funzioni di tipo s e p_x , e disegnare le bande di energia. (5 punti)
2. Determinare se il materiale si comporta come isolante o come conduttore e quanto vale l'energia di Fermi. (3 punti)
3. Calcolare la massa efficace degli elettroni della banda s a centro e a bordo zona. (2 punti)
4. Determinare nuovamente se il cristallo si comporta come un isolante o come un conduttore se per la banda derivante da orbitali p_x l'interazione a secondi vicini non fosse trascurabile e l'integrale di sovrapposizione tra secondi vicini valesse $\gamma_{p_x,2} = 0.2 \text{ eV}$. (5 punti)

4 Esercizio 4

Si consideri un semiconduttore drogato con atomi accettori in concentrazione $N_A = 5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Siano note l'energia della gap $\epsilon_g = 1 \text{ eV}$ e a $T = 15 \text{ K}$ il tempo medio di scattering delle lacune $\tau_h = 1 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, la loro mobilità $\mu_h = 0.8 \text{ m}^2/\text{Vs}$ e la costante di Hall $R_H = 23 \text{ m}^3/\text{C}$. Le masse efficaci di elettroni e lacune siano considerate uguali tra loro ed indipendenti dalla temperatura.

1. Determinare la conducibilità a $T = 15 \text{ K}$. (5 punti)
2. Calcolare il valore dell'energia di legame ϵ_a . (5 punti)
3. Determinare in che regime si trova il semiconduttore e quale sia la sua conducibilità elettrica a $T = 350 \text{ K}$ sapendo che a questa temperatura $\tau_e = 2.5 \cdot \tau_h = 0.75 \cdot 10^{-13} \text{ s}$. (5 punti)

$$K_B = 8.6167 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}, \quad h = 4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s.}$$

5 Soluzioni

5.1 Esercizio 1

1. Il primo cristallo è un fcc semplice, dunque se lo descriviamo nella base di vettori primitivi troviamo che il fattore di struttura è sempre diverso da zero. Questo implica che i primi 3 picchi di diffrazione corrisponderanno, in ordine, ai 3 vettori più corti di reticolo reciproco. Il reticolo reciproco di un reticolo fcc è un bcc, e i vettori primitivi di reticolo reciproco sono:

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1)$$

$$\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1)$$

$$\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)$$

I primi 3 vettori di reticolo reciproco sono i vettori che vanno dall'origine a: centro del cubo, lato del cubo e diagonale della faccia del cubo:

$$\vec{G}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3$$

$$\vec{G}_2 = \frac{2\pi}{a}(2, 0, 0) = \vec{g}_2 + \vec{g}_3$$

$$\vec{G}_3 = \frac{2\pi}{a}(2, 2, 0) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + 2\vec{g}_3$$

Da cui si ottengono i rispettivi moduli:

$$|\vec{G}_1| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3}$$

$$|\vec{G}_2| = \frac{4\pi}{a}$$

$$|\vec{G}_3| = \frac{4\pi}{a}\sqrt{2}$$

Il secondo cristallo ha la struttura del diamante quindi $f_1 = f_2$. Poichè la base è costituita da due atomi occorre studiare le eventuali estinzioni che corrispondono a valori nulli del fattore di struttura del cristallo. Il fattore di struttura è definito come

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i(\vec{G}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i)$$

con $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$ generico vettore del reticolo reciproco e \vec{d}_i i vettori \vec{d}_1 e \vec{d}_2 degli atomi di cui è costituita la base.

Dati i vettori di reticolo reciproco di un cristallo fcc, il generico vettore di reticolo reciproco del cristallo è $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(-h+k+l, h-k+l, h+k-l)$ e dunque $\vec{G} \cdot \vec{d}_2 = \frac{\pi}{2}(h+k+l)$.

Pertanto il fatto di struttura è:

$$F(\vec{G}) = N f(1 + \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{d}_2)) = N f(1 + \exp(-i\frac{\pi}{2}(h+k+l))).$$

Il cristallo in esame è un fcc con base biatomica, quindi i tre vettori del reticolo reciproco più corti sono gli stessi che abbiamo determinato prima. Andando a sostituire gli indici dei vettori di reticolo reciproco nel fattore di struttura vediamo che questo è non nullo per i vettori \vec{G}_1 e \vec{G}_3 , mentre troviamo estinzione per il vettore \vec{G}_2 :

$$\begin{aligned} F(\vec{G}_1) &= N f(1 + \exp(-i\frac{\pi}{2}3)) = N f(i+1). \\ F(\vec{G}_2) &= N f(1 + \exp(-i\frac{\pi}{2}2)) = 0. \\ F(\vec{G}_3) &= N f(1 + \exp(-i\frac{\pi}{2}4)) = 2N f. \end{aligned}$$

Poichè abbiamo trovato una estinzione, ci andiamo a determinare il quarto vettore più corto di reticolo reciproco che punta al centro del cubo non adiacente all'origine e ha fattore di struttura non nullo:

$$\begin{aligned} \vec{G}_4 &= \frac{2\pi}{a}(3, 1, 1) = \vec{g}_1 + 2\vec{g}_2 + 2\vec{g}_3, \\ F(\vec{G}_4) &= N f(1 + \exp(-i\frac{\pi}{2}5)) = N f(i-1). \end{aligned}$$

Pertanto per il secondo cristallo i primi 3 picchi di diffrazione corrispondono ai vettori di reticolo reciproco \vec{G}_1 , \vec{G}_3 e \vec{G}_4 , dove $|\vec{G}_4| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{11}$.

Per il reticolo fcc il rapporto tra i moduli dei due vettori di reticolo reciproco più corti vale 0.866, per il diamante questo rapporto vale 0.61.

Dalla condizione di Laue otteniamo il rapporto tra i valori sperimentali dei due vettori di reticolo reciproco più corti dati gli angoli a cui si osservano i primi due picchi di diffrazione:

$$\frac{|\vec{G}_1|}{|\vec{G}_2|} = \frac{2k \sin(\frac{\theta_1}{2})}{2k \sin(\frac{\theta_2}{2})} = 0.608$$

Il cristallo in esame ha quindi la struttura del diamante.

2. Sempre dalla condizione di Laue si ottiene:

$$|\vec{G}_1| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_1}{2}\right) \quad \longrightarrow \quad a = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2 \cdot \sin\left(\frac{\theta_1}{2}\right)} = 2.26 \text{ \AA}$$

Da cui ricaviamo l'angolo a cui si osserva il terzo massimo di interferenza costruttiva:

$$|\vec{G}_4| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{11} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_3}{2}\right) \quad \longrightarrow \quad \theta_3 = 2 \cdot \arcsin \frac{\sqrt{11}\lambda}{2 \cdot a} = 94.4$$

3. La densità atomica è data dal rapporto tra numero di atomi e il volume del cristallo. Nella cella convenzionale cubica del cristallo ci sono 8 atomi nei vertici, 6 nelle facce e 4 interni:

$$\rho = \frac{8 \frac{1}{8} + 6 \frac{1}{2} + 4}{a^3} = 4.6 \cdot 10^{22} \text{ Atomi/cm}^3.$$

5.2 Esercizio 2

1. La velocità del suono è data da

$$v_s = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{d\omega(q)}{dq}.$$

Si avrà per le due branche

$$v_s^L = \lim_{q \rightarrow 0} \omega_{0L} \frac{a}{2} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) = 6 \times 10^4 \text{ cm/s},$$

$$v_s^T = \lim_{q \rightarrow 0} \omega_{0T} \left[\frac{a}{2} \cos\left(\frac{qa}{2}\right) \right] = 1.5 \times 10^4 \text{ cm/s}.$$

2. Per calcolare la capacità termica dobbiamo prima trovare le temperature di Debye $\Theta_D^{L,T}$. Per un reticolo tridimensionale *bcc* si ha $n = 2/a^3$ e il vettore d'onda di Debye è

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2 n} = \frac{\sqrt[3]{12\pi^2}}{a} = 2.46 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

e le temperature di Debye sono

$$\Theta_D^L = \frac{\hbar}{K_B} \omega_D^L = \frac{\hbar}{K_B} v_s^L q_D = 112.2 \text{ K},$$

$$\Theta_D^T = \frac{\hbar}{K_B} \omega_D^T = \frac{\hbar}{K_B} v_s^T q_D = 28.1 \text{ K}.$$

Entrambe le temperature di Debye sono maggiori di T_1 , si può quindi usare l'approssimazione di Debye. Ci sono tre branche acustiche, una longitudinale e due trasverse, di conseguenza la capacità termica per unità di volume è:

$$c_v(T) = \frac{C_v(T)}{V} = \frac{4}{5} \pi^4 \frac{2}{a^3} K_B T^3 \left[\frac{1}{(\Theta_D^L)^3} + \frac{2}{(\Theta_D^T)^3} \right],$$

che a $T_1 = 5K$ e

$$c_v(10\text{ K}) = 5.98 \cdot 10^{-18} \text{ JK}^{-1} \text{ m}^{-3}.$$

A $T_2 = 700K$ ci troviamo nel limite classico (Dulong-Petit). Tutte e tre le branche acustiche contribuiscono allo stesso modo

$$c_v = 3 \frac{2}{a^3} K_B = 1.15 \cdot 10^{-17} \text{ JK}^{-1} \text{ m}^{-3}.$$

3. Se il solido avesse base biatomica dovremmo considerare anche il contributo dovuto ai $3N$ modi ottici, se la temperature di Einstein fosse minore di $700K$ allora tutte e 6 le branche acustiche contribuirebbero al calore specifico dato dal modello di Dulong-Petit, che risulterebbe quindi raddoppiato.

5.3 Esercizio 3

1. Dato che l'interazione è limitata a primi vicini e che tali atomi si trovano nelle posizioni $R = \pm a$, si ha che

$$\begin{aligned} E_s(\vec{k}) &= E_{0,s} - \sum_{\vec{R}} \gamma_s e^{-i \vec{k} \cdot \vec{R}} = \\ &= E_{0,s} - \gamma_s (e^{-i k_x a} + e^{i k_x a}) = E_{0,s} - 2 \gamma_s \cos(k_x a). \end{aligned}$$

Procedendo in maniera analoga per la banda associata agli orbitali p_x , si ottiene

$$E_{p_x} = E_{0,p_x} - 2 \gamma_{p_x} \cos(k_x a)$$

La sovrapposizione tra orbitali s è positiva mentre quella tra orbitali p_x è negativa, di conseguenza $\gamma_s > 0$ e $\gamma_{p_x} < 0$. Alla fine le bande di energia avranno la forma

$$\begin{aligned} E_s(\vec{k}) &= E_{0,s} - 2 |\gamma_s| \cos(k a), \\ E_{p_x}(\vec{k}) &= E_{0,p_x} + 2 |\gamma_{p_x}| \cos(k a). \end{aligned}$$

Il minimo della banda s si trova a centro zona e il massimo a bordo zona, mentre per la banda p_x si ha il massimo a centro zona e il minimo a bordo zona. In particolare a centro zona ($k = 0$) si hanno i $E_s^{MIN} = 0.7 \text{ eV}$ e $E_{p_x}^{MAX} = 4.1 \text{ eV}$, mentre a bordo zona ($k = \pm \pi/a$) si hanno

$E_s^{MAX} = 1.7 \text{ eV}$ e $E_{p_x}^{MIN} = 2.9 \text{ eV}$. A centro zona la distanza tra le due bande risulta essere $E_{p_x}^{MAX} - E_s^{MIN} = 3.4 \text{ eV}$, mentre a bordo zona $E_{p_x}^{MIN} - E_s^{MAX} = 1.2 \text{ eV}$.

- Essendo il cristallo composto da atomi bivalenti e la banda s quella a energia più bassa, si ha che tale banda risulta completamente occupata. Il materiale si comporta quindi come un isolante. Dato che gli elettroni riempiono tutta la banda s fino al suo massimo, si ha che l'energia di Fermi corrisponde al valore che l'energia di tale banda assume a bordo zona

$$E_F = E_s \left(\frac{\pi}{a} \right) = 1.7 \text{ eV}.$$

- La massa efficace degli elettroni è data da

$$m^*(\vec{k}) = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k^2} \right)^{-1}.$$

Per la banda s si ha

$$m_s^*(k) = \frac{\hbar^2}{2a^2 |\gamma_s| \cos(ka)},$$

da cui i valori richiesti

$$m_s^*(0) = \frac{\hbar^2}{2a^2 |\gamma_s|} = 3.46 \times 10^{-30} \text{ Kg},$$

$$m_s^*(\pi/a) = -\frac{\hbar^2}{2a^2 |\gamma_s|} = -3.46 \times 10^{-30} \text{ Kg}.$$

- Nella catena lineare i secondi vicini si trovano in $R = \pm 2a$. La banda p_x nell'approssimazione a secondi vicini diventa:

$$\begin{aligned} E_{p_x}(\vec{k}) &= E_{0,p_x} - \gamma_{p_x} (e^{ik a} + e^{-ik a}) - \gamma_{p_x,2} (e^{i2k a} + e^{-i2k a}) = \\ &= E_{0,p_x} - 2\gamma_{p_x} \cos(ka) - 2\gamma_{p_x,2} \cos(2ka) = \\ &= E_{0,p_x} + 2|\gamma_{p_x}| \cos(ka) + 2|\gamma_{p_x,2}| \cos(2ka) \end{aligned}$$

Per la banda p_x si ha di nuovo il massimo a centro zona e il minimo a bordo zona. A centro zona ($k = 0$) si ha $E_{p_x}^{MAX} = 4.5 \text{ eV}$, mentre a bordo zona ($k = \pm\pi/a$) si ha $E_{p_x}^{MIN} = 3.3 \text{ eV}$. Il cristallo si comporta ancora come un isolante, in quanto le due bande s e p_x non si toccano ed esiste ancora una gap non nulla.

5.4 Esercizio 4

- A 15 K si ha:

$$p(15 \text{ K}) = \frac{1}{q R_H(15 \text{ K})} = 2.71 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}.$$

e la conducibilità risulta quindi essere

$$\sigma(15 \text{ K}) = q p \mu_h = \frac{\mu_h}{R_H(15 \text{ K})} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$$

2. A 15 K vale la relazione

$$p(T) = \sqrt{\frac{N_V(T) N_A}{2}} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{2 K_B T}\right) \quad (1)$$

con

$$N_V(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2 m_V^* K_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (2)$$

Invertendo la relazione (1) si trova l'energia di legame degli accettori

$$\epsilon_a = -2 K_B T \ln \left(p(T) \sqrt{\frac{2}{N_V(T) N_A}} \right).$$

Per ricavare la massa m_V^* usiamo la mobilità a 15 K:

$$m_V^* = \frac{q \tau_h}{\mu_h} = 2 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

e inserendo nella (2) otteniamo $N_V(15 \text{ K}) = 2.8 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Infine si ricava

$$\epsilon_a = -2 K_B(15 \text{ K}) \ln \left(p(15 \text{ K}) \sqrt{\frac{2}{N_V(15 \text{ K}) N_A}} \right) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}.$$

3. Per capire in quale regime siamo a 350 K, controlliamo la densità di portatori intrinseci, dal momento che le masse sono uguali ed indipendenti dalla temperature si ha che

$$p_i(T) = N_V(T) \exp\left(-\frac{\epsilon_g}{2 K_B T}\right).$$

e quindi, dato

$$\frac{N_V(T_1)}{N_V(T_2)} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2},$$

ponendo $T_1 = 350 \text{ K}$ e $T_2 = 15 \text{ K}$ otteniamo

$$p_i = N_V(15 \text{ K}) \left(\frac{350 \text{ K}}{15 \text{ K}} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1 \text{ eV}}{2 \times 350 \text{ K} \times 8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}}\right) = 1.46 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}.$$

Dato che $p_i \gg N_A$, a 350 K siamo in regime intrinseco, di conseguenza la conducibilità risulta

$$\begin{aligned} \sigma(350 \text{ K}) &= q p_i (\mu_h + \mu_e) = \frac{q^2}{m^*} p_i (\tau_h + \tau_e) = \\ &= \frac{q^2}{m^*} p_i (\tau_h + 2.5 \tau_h) = \frac{3.5 q^2 p_i \tau_h}{m^*} = 19.67 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1} \end{aligned}$$

avendo usato il valore della massa a 15 K.