Esercizi di riepilogo con calore specifico elettronico
Testi con soluzioni

Fisica della Materia Condensata

Dipartimento di Matematica e Fisica
Università degli Studi Roma Tre

A.A. 2016/2017

Esercizi di riepilogo con calore specifico elettronico

CALORI SPECIFICI ELETTRONICI (bande, fononi, semiconduttori e metalli)

ESERCIZIO 1

Il Solido A è un metallo monoatomico e monovalente con un reticolo cubico a facce centrate con lato del cubo $a = 1.5$ Å; ha una densità $\rho = 6.5\ g/cm^3$, una temperatura di Debye $T_D = 150\,K$ e una temperatura di Fermi $T_F = 10'000\,K$.

1) Calcolare il contributo fononico alla capacità termica per unità di massa a volume costante, c_V, a $30\,K$ e $700\,K$

2) Valutare l'ordine di grandezza del contributo degli elettroni di conduzione a c_V a $T = 30\,K$

3) Il Solido B ha lo stesso reticolo cristallino e la stessa T_D di A, ma una base che, anziché essere monoatomica, è fatta di 2 atomi di massa uguale a quelli di A. Discutere se il contributo reticolare a $30\,K$ è diverso da quello trovato al punto 1, e, se sì, di quanto.

Si ricorda che:

- Il contributo vibrazionale di ogni branca acustica alla capacità termica per unità di volume è:

$$C_V^{VIB} = \frac{4}{5}\pi^4 \frac{N}{V} k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

con N numero di atomi e V volume del campione;

- assumere che il contributo alla capacità termica degli elettroni liberi sia approssimativamente

$$C_V^{el} \simeq \frac{3}{2}\frac{\tilde{n}}{V} k_B$$

dove $\tilde{n}$ è la frazione di elettroni quantisticamente eccitabili.

→

(1) A $T = 30k$, $T \ll T_D$ e il contributo fononico per le 3 branche acustiche e':

$$C_V^{VIB}(30k) = 3 \cdot \frac{4}{5} \pi^4 \frac{N}{V} k_B \left(\frac{30k}{150k}\right)^3$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1 \longrightarrow \text{atomo cella}}{a^3/4 \longrightarrow \text{volume cella}}$$

→ Equivalentemente posso considerare che ci sono 4 atomi nella cella cubica (che è primitiva ma non unitaria).

$$C_V^{VIBR}(30k) = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{4 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \, erg \, k^{-1}}{(1.5)^3 \cdot 10^{-24} \, cm^3} \left(\frac{3}{15}\right)^3 = 3{,}06 \cdot 10^8 \, erg/cm^3 k$$

Il contributo per unita' di massa:

$$C'^{VIBR}_V(30k) = \frac{C_V^{VIBR}}{\rho} = \frac{3.06 \cdot 10^8 \, erg/cm^3 k}{6.5 \, g/cm^3} = 4.7 \cdot 10^7 \, erg/gk$$

A $T = 700k$ vale l'approssimazione classica:

$$C'^{VBR}_V(700k) = \frac{C_V^{VIB}(700k)}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{3Nk_B}{V} = \frac{12 \, k_B}{a^3 \rho} =$$

$$= \frac{12 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \, erg \, k^{-1}}{(1.5)^3 \, 10^{-24} \, cm^3 \cdot 6.5 \, g/cm^{+3}} = 7.5 \cdot 10^7 \, erg/gk$$

(2) Gli elettroni eccitabili sono quelli che distano meno di $k_B T$ dalla superficie di Fermi, dunque:

$$\tilde{n} \simeq \frac{T}{T_F} N$$ N e' il numero degli elettroni di conduzione

Poiche' il metallo e' monovalente, N e' uguale al numero degli atomi del campione

$$C_V^{el}(30k) = \frac{3}{2} \frac{T}{T_F} \frac{N}{V} k_B = \frac{3}{2} \frac{30k}{10^4 k} \frac{4 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \, erg \, k^{-1}}{(1.5)^3 \cdot 10^{-24} \, cm^3} = 73.6 \cdot 10^4 \, \frac{erg}{cm^3 k}$$

$$C'^{el}_V(30k) = \frac{C_V^{el}}{\rho} = 11.32 \, erg/gk$$

(3) Con due atomi per cella primitiva il calore specifico reticolare raddoppia (in base al modello di Debye).

ESERCIZIO 2

Un ipotetico semiconduttore, drogato n, ha un' energia di attivazione dei donori $E_d/k_B = 30K$ e una gap $E_g \gg E_d$. A 1K il contributo al calore specifico degli elettroni liberi è:

$$C_V^{el}(1K) = 3.3 \cdot 10^{-3}\ erg/cm^3K$$

Esplicitando ogni volta le approssimazioni utilizzate e assumendo per semplicità che il potenziale chimico non dipenda dalla temperatura, si risponda ai seguenti quesiti:

a) Assumendo che a 5K il contributo degli elettroni liberi sia divenuto pari a quello del reticolo alla stessa temperatura, determinare il valore C_V del calore specifico del semiconduttore a 5K;

b) Sapendo che la temperatura di Debye del semiconduttore è $T_D = 200K$, trovare il suo calore specifico a 40K;

c) determinare il calore specifico del semiconduttore a 1000K;

d) Spiegare brevemente perché è stato necessario assumere che il potenziale chimico sia indipendente dalla temperatura.

~~Soluzione~~

Si ricordano le formule per la densità dei portatori nel semiconduttore drogato e per il contributo di Debye al calore specifico:

$$n = \sqrt{\frac{N_c N_d}{2}}\, \exp\left[-\frac{E_d}{2k_BT}\right] \quad ; \quad C_V^{ret}(T) = N k_B \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

dove N_c è la densità degli stati in banda di conduzione, N_d la concentrazione di donori ed N il numero di atomi per unità di volume.

→

Soluzione

a) $C_V^{el}(T) = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{T}{T_F}\right) n k_B$

è il contributo elettronico al calore specifico. T_F è la temperatura di Fermi (che è costante perchè si assume costante μ) ed n il numero dei portatori per unità di volume, che varia in T secondo la formula:

$$n(T) = \sqrt{\frac{N_C N_d}{2}} \exp\left[-\frac{E_d}{2k_BT}\right] \qquad \text{dove} \quad N_C \propto T^{3/2}$$

per cui:

$$\frac{n(5K)}{n(1K)} = \left(\frac{5K}{1K}\right)^{3/4} \exp\left\{-\frac{30K}{2K}\left(\frac{1}{5}-\frac{1}{1}\right)\right\} = 5.44 \cdot 10^5$$

dato che $\quad C_V(5K) = C_V^{el}(5K) + C_V^{ret}(5K) = 2\, C_V^{el}(5K)$:

e : $\quad \frac{C_V^{el}(T_1)}{C_V^{el}(T_2)} = \frac{T_1}{T_2}\, \frac{n(T_1)}{n(T_2)} \quad$ si ha:

$$C_V(5K) = 2\, C_V^{el}(1K) \cdot \frac{5K}{1K} \cdot \frac{n(5K)}{n(1K)} = 2 \cdot 3.3 \cdot 10^{-3} \frac{erg}{cm^3K} \cdot 5 \cdot 5.44 \cdot 10^5 =$$

$$= 1.80 \cdot 10^4\ erg/cm^3K$$

b) A 40K il contributo degli elettroni si può calcolare come sopra:

$$n(40K) = \left(\frac{40K}{1K}\right)^{3/4} \exp\left\{-15\left\{\frac{1}{40}-\frac{1}{1}\right\}\right\} n(1K) = 3.57 \cdot 10^7 \cdot n(1K)$$

$$C_V^{el}(40K) = \frac{40K}{1K} \cdot \frac{n(40K)}{n(1K)} \cdot C_V^{el}(1K) = 40 \cdot 3.57 \cdot 10^7 \cdot 3.3 \cdot 10^{-3} \frac{erg}{cm^3K} =$$

$$= 4.71 \cdot 10^6\ erg/cm^3K$$

per la parte reticolare usiamo il mod. di Debye ($40K \ll T_D$):

$$C_V^{ret}(T_1) = C_V^{ret}(T_2) \cdot \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^3$$

$$C_V^{ret}(40K) = C_V^{ret}(5K) \cdot \left(\frac{40}{5}\right)^3 = C_V^{el}(5K)\left(\frac{40}{5}\right)^3 = \frac{1}{2} C_V(5K) \cdot \left(\frac{40}{5}\right)^3 = 4.61 \cdot 10^6 \frac{erg}{cm^3K}$$

→

c) A 1000 K si può trascurare sicuramente il contributo degli elettroni liberi e usare Dulong - Petit per la parte reticolare.
La densità degli atomi si ricava dalla formula di Debye a 40 K:

$$N = \frac{C_V^{ret}(40K)}{K_B \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{40K}{200K}\right)^3} = \frac{4.62\cdot 10^6 \ erg/cm^3K}{1.38 \ \frac{erg}{K} \ \frac{12\pi^4}{5} \ (0.2)^3 \cdot 10^{-16}} = 1.79\cdot 10^{22} \frac{atomi}{cm^3}$$

Infine:

$$C_V(1000K) = 3NK_B = 3\cdot 1.79\cdot 10^{22}\frac{at}{cm^3}\cdot 1.38\cdot 10^{-16}\frac{erg}{K} = 7.4\cdot 10^6 \frac{erg}{cm^3K}$$

d) Il potenziale chimico, ~~coi~~ coincidente con l'energia di Fermi a T=0, dipende dalla concentrazione dei portatori, che solo in un metallo è indipendente dalla temperatura.

ESERCIZIO 3

In un ipotetico semiconduttore 1D, il cui reticolo monoatomico ha passo $a = 0,3$ nm, la curva di dispersione dell'energia dell'ultima banda non completamente piena è data da un modello a tight-binding a primi vicini con integrale di sovrapposizione trascurabile.

$$\epsilon(k) = \epsilon_0' - \sum_{R \neq 0} \gamma(R)\, e^{ikR}$$

Noti il tempo di scattering $\tau = 10^{-13}$ s (indipendente dalla energia) si determini:

a) la massa efficace dei portatori che contribuiscono alla conduzione, sapendo che la velocità di deriva è $v_d = 10^{-2} v_F = 10^4$ m/s (v_F è la velocità di Fermi) per un campo applicato $E = 10^5$ V m^{-1};

b) di quanto deve variare il vettore d'onda di Fermi k_F, mantenendo inalterato il rapporto $v_d/v_F = 10^{-2}$, perché la massa efficace dei portatori che effettivamente contribuiscono alla conduzione triplichi rispetto al valore trovato in a).

Si utilizzi il modello di Sommerfeld per la conduzione.

Soluzione

a) $$v_d = \mu E = \frac{e\tau}{m^*} E$$

$$m^* = \frac{e\tau}{v_d} E = \frac{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-13}}{10^4} \cdot 10^5 = 1.6 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

b) il valore iniziale di k_F si trova dalla relazione:

$$v_d = 10^4 \frac{m}{s} = 10^{-2} v_F = 10^{-2} \frac{\hbar k_F}{m^*}$$

$$k_F = \frac{10^4 \text{ m/s} \cdot 1.6 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}{10^{-2} \cdot 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 1,52 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$$

Il nuovo valore di k_F lo indichiamo con k_F'.

Si ha:

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

$$\epsilon(k) = \epsilon_0 - \sum_{R \neq 0} \gamma(R)\, e^{ikR} = \epsilon_0 - \gamma \left(e^{ika} + e^{-ika} \right) =$$

$$= \epsilon_0 - 2\gamma \cos(ka)$$

$$m^*(k) = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2 \cos(ka)}$$

facciamo il rapporto fra le masse a k_F e k_F' imponendo che $m^*(k_F') = 3\, m^*(k_F)$

$$\frac{m^*(k_F)}{m^*(k_F')} = \frac{\cos(k_F' a)}{\cos(k_F a)} = \frac{1}{3}$$

$$k_F' = \frac{1}{a} \arccos \left[\frac{\cos(k_F a)}{3} \right] = \frac{1}{0{,}3\,\text{nm}} \arccos \left[\frac{\cos(0{,}3 \cdot 1{,}52)}{3} \right] =$$

$$= 4{,}22 \cdot 10^9\ m^{-1}$$

$$\frac{k_F'}{k_F} = 2{,}78$$

ESERCIZIO 4

Si consideri 1 cm^3 di un metallo, di massa $M = 0{,}537\,g$ monovalente ($Z=1$) e avente struttura cristallina cubica a corpo centrato con base monoatomica. La massa efficace degli elettroni, isotropa, è $m^*_e = 1.46\, m_0$.
In tabella sono riportati i valori della capacità termica a volume costante del campione, C_V, misurate a diverse temperature:

T(K)	10^{-2}	10^{-1}	1	10	30	500	600
C_V ($erg \cdot cm^{-3} K^{-1}$)	8,532	85,32	876,4	$31.9 \cdot 10^3$	$657 \cdot 10^3$	$180 \cdot 10^5$	$1.93 \cdot 10^7$

1) Si calcoli la concentrazione dei portatori del metallo, la temperatura di Debye Θ_D e la velocità del suono, supposta isotropa, del materiale.
2) Si determini il parametro reticolare a e la massa M_{at}, in unità atomiche, degli atomi del metallo.
3) Si individui il ~~simbolo~~ simbolo chimico del metallo (dalla tavola periodica)

Si ricordano le formule della capacità termica per unità di volume reticolare e elettronica, il vettore d'onda di Debye e Einstein:

$$K_D = (6\pi^2 n)^{1/3} \qquad C_V^{ret} = \frac{12}{5}\pi^4 n k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

$$K_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \qquad C_V^{el} = \frac{\pi^2}{2} n Z k_B \left(\frac{T}{T_F}\right) \quad (Z: \text{Valenza})$$

Costanti e fattori di conversione:

$k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}\ erg \cdot K^{-1}$
$\hbar = 1.05 \cdot 10^{-27}\ erg \cdot s$
$m_0 = 0.911 \cdot 10^{-27}\ g$
$1\,u.m.a = 1.66 \cdot 10^{-24}\ g$
$1\,eV = 1.6 \cdot 10^{-12}\ erg = 11605\ K = 8066\ cm^{-1}$

Soluzione

La capacità termica a volume costante C_V misurata è la somma del contributo elettronico e reticolare.

a) $T < 1K$ C_V è lineare con T, quindi domina il contributo elettronico

b) $1 \leq T \leq 10K$ C_V cresce circa come T^3, per cui è prevalente il contributo reticolare, ma quello elettronico non può essere trascurato.

c) $T > 500k$ C_V è circa costante in T e si è quindi nel limite classico (Dulong e Petit)

(1) A bassa T:

$$\frac{T}{T_F} = \frac{k_B T}{k_B T_F} = \frac{k_B T}{\epsilon_F} = \frac{k_B T}{\hbar^2 k_F^2} 2m_e^*$$

$$C_V^{el} = \frac{\pi^2}{2} n z k_B \left(\frac{k_B T\, 2m_e^*}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \right) = \frac{\pi^2 z k_B^2 m_e^*}{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2} T n^{1/3}$$

a $T = 10^{-2} K$:

$$n = \left[\frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 C_V^{el}(10^{-2}k)}{\pi^2 k_B^2 m_e^* (10^{-2}k) z} \right]^3 = \left[\frac{(3\pi^2)^{2/3} \cdot (1.05 \cdot 10^{-27} erg \cdot s)^2 \, 8.532 \, erg \frac{cm^{-3}}{k}}{\pi^2 (1.38 \cdot 10^{-16} erg k^{-1})^2 \cdot 1.46 \cdot 0.911 \cdot 10^{-27} kg \, 10^{-2} k} \right]^3 =$$

$$= \left[360.12 \cdot 10^5 \, cm^{-1} \right]^3 = 4.67 \cdot 10^{22} \, cm^{-3}$$

a $1K$: $C_V(1k) = C_V^{el}(1k) + C_V^{ret}(1k)$

$C_V^{el}(1k) = 853.2 \, erg \, cm^{-3} k^{-1}$ $\rightarrow C_V^{ret}(1k) = 23.2 \, erg \, cm^{-3} k^{-1}$

$$C_V^{ret}(T) = \frac{12}{5} \pi^4 n k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \rightarrow T_D = \left[\frac{12}{5} \pi^4 n k_B \frac{T^3}{C_V^{ret}(T)} \right]^{1/3}$$

$$T_D = \left[\frac{12}{5} \pi^4 \cdot 4.67 \cdot 10^{22} cm^{-3} \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} erg k^{-1} \frac{1K^3}{23.2 \, erg cm^{-3} k^{-1}} \right]^{1/3} = \left[64.941 \cdot 10^6 K^3 \right]^{1/3} = 402K$$

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s k_D}{k_B} \rightarrow v_s = \frac{k_B T_D}{\hbar k_D} = \frac{k_B T_D}{\hbar (6\pi^2 n)^{1/3}}$$

$$v_s = \frac{1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 402}{1.05 \cdot 10^{-27} (6\pi^2)^{1/3}\, 3.6 \cdot 10^7} \frac{cm}{s} = 37.65 \cdot 10^4 \ cm/s$$

2
e 3

$$n = \frac{2}{a^3} \rightarrow a = \left(\frac{2}{n}\right)^{1/3} = \frac{2^{1/3}}{3.6 \cdot 10^7 \ cm^{-1}} = 3.5 \cdot 10^{-8} \ cm$$

$$\rho_M = \frac{M}{V} = \frac{0.537 \, g}{1 \ cm^3} = \frac{P_{at} \cdot 2}{a^3} = P_{at} \cdot n$$

$$P_{at} = \frac{0.537 \ g/cm^3}{4.67 \cdot 10^{22} \ cm^{-3}} = 0.1149 \cdot 10^{-22} \ g = 6.9 \ uma \Rightarrow \text{Litio!}$$

ESERCIZIO 5

Un semiconduttore di volume $V = 1\ cm^3$ ha una struttura cubica a corpo centrato con base monoatomica, una temperatura di Debye $T_D = 75K$, una costante dielettrica relativa $\epsilon_r = 11$ ed è drogato con ~~#~~. donori in concentrazione N_d.

Calcolare:

a) Il contributo vibrazionale alla capacità termica del semiconduttore a volume costante C_V^{vib} a $T = 5K$, sapendo che il lato delle celle cubica è $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm.

b) Il numero di donori per unità di volume N_d, sapendo che la massa efficace degli elettroni è $m = 0{,}01\ m_e$ e che a $10 N_d$ si avrebbe una transizione metallo-isolante di Mott a $T = 0$.

c) Il contributo elettronico alla capacità termica a 5K sapendo che:

$$C_V^{el} = 0{,}2\ T \cdot N_e \quad erg/K \qquad (T \text{ in } K)$$

dove N_e è il numero di elettroni in banda di conduzione che si può assumere:

$$N_e \simeq N_d \exp\left[-E_d/k_BT\right]$$

con E_d energia di ionizzazione dei donori.

- raggio dell'orbita idrogenoide nello stato n: $r_n = n^2 \dfrac{\epsilon \hbar^2}{M e^2}$

- livello energetico idrogenoide: $\epsilon_n = -\dfrac{M e^4}{2 n^2 \hbar^2 \epsilon^2}$

$\epsilon_0 = 1$ (unità cgs)
$\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ erg s
$e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ u. cgs
$m_e = 9{,}1 \cdot 10^{-28}$ g
$k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$ erg/K

Soluzione

(a) $C_V^{vibr} = \frac{12}{5}\pi^4 n_{at} k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^5 V \qquad n_{at} = \frac{2}{a^3} \qquad V$: volume

$$C_V^{vibr}(5K) = \frac{12}{5}\pi^4 \frac{2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16}\, erg\, k^{-1}}{(2.5)^3 \cdot 10^{-24}\, cm^3 / 1cm^3} \left(\frac{5}{75}\right)^3 = 1{,}22 \cdot 10^{6}\, erg/k$$

(b) transizione di Mott: $10 N_d = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi a_n^3}$

a $T=0$ sarà popolato lo stato fondamentale: $n=1$

$$a_0 = \frac{\epsilon \hbar^2}{m e^2} = \frac{11 \cdot (1.05 \cdot 10^{-27})^2\, erg^2 s^2}{0.01 \cdot 9.1 \cdot 10^{-28}\, g\, (4.8 \cdot 10^{-10})^2} = 5.78 \cdot 10^{-6}\, cm$$

$\boxed{erg \cdot cm = 1}$

$$\rightarrow N_d = \frac{3}{40\pi (5.78 \cdot 10^{-6} cm)^3} = 1.236 \cdot 10^{14}\, cm^{-3}$$

(c) $\epsilon_n a_n = \frac{e^2}{2\epsilon}$

$$\epsilon_d = \frac{e^2}{2\epsilon a_0} = \frac{(4.8)^2 \cdot 10^{-20}}{2 \cdot 11 \cdot 5{,}78 \cdot 10^{-6}\, cm} = 0{,}181 \cdot 10^{-14}\, erg$$

$$N_e = 1.236 \cdot 10^{14}\, cm^{-3} \exp\left[-\frac{0.181 \cdot 10^{-14}\, erg}{1.38 \cdot 10^{-16}\, erg/k \cdot 5k}\right] = 8{,}97 \cdot 10^{12}\, cm^{-3}$$

$$C_V^{el}(5k) = 0.2 \cdot (5) \cdot 8{,}97 \cdot 10^{12}\, cm^{-3} \cdot \underbrace{1cm^3}_{\text{Volume}} \frac{erg}{k} = 8.97 \cdot 10^{12} \frac{erg}{k}$$