

Fisica della Materia Condensata.
Prof. Paola Gallo.
Prova del I appello di esame - 20 Gennaio 2020

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 triatomico ha struttura fcc e viene studiato con il metodo delle polveri ($\lambda = 2 \text{ \AA}$). Un atomo ha fattore di forma f_A , gli altri due atomi sono uguali fra loro ed hanno fattore di forma $f_B = f_A/2$. I tre atomi sono individuati dai vettori di base $\vec{d}_A = \vec{0}$, $\vec{d}_{B_1} = \frac{a}{4}(1, 1, 1)$ e $\vec{d}_{B_2} = -\frac{a}{4}(1, 1, 1)$.

1. Studiare il fattore di struttura del cristallo. (4 punti)
2. Determinare il valore del parametro reticolare a se il primo picco di riflessione si trova in corrispondenza dell'angolo $\theta = 35^\circ$. (4 punti)
3. Determinare il rapporto delle intensità tra il primo e il secondo picco di diffrazione. (4 punti)
4. Determinare la densità del cristallo, sapendo che la massa della molecola AB^2 vale $m = 9 \cdot 10^{-23} g$. (3 punti)

2 Esercizio 2

Si consideri una catena lineare monoatomica disposta lungo l'asse $\hat{x}$ e libera di muoversi nel piano $\hat{x}\hat{y}$. Sia $a = 1.5 \text{ \AA}$ il parametro reticolare e $\rho = 6 \text{ u.m.a. \AA}^{-1}$ la densità lineare.

1. Quante branche e di che tipo sono presenti? Che tipo di branche si avrebbero se il cristallo fosse biatomico? (4 punti)
2. Dati i valori delle costanti di forza associati al moto lungo $\hat{x}$, e lungo $\hat{y}$: $\alpha = 9 \cdot 10^2 \text{ dyne/cm}$, e $\beta = 1.5 \cdot 10^2 \text{ dyne/cm}$, rispettivamente, determinare

i valori delle branche acustiche a centro e bordo zona e disegnare le curve di dispersione dei fononi nella Prima Zona di Brillouin. (4 punti)

3. Determinare la velocità del suono. (3 punti)
4. Determinare la capacità termica per unità di volume a $T_1 = 10$ K e a $T_2 = 300$ K. (4 punti)

$$1 \text{ u.m.a.} = 1.67 \cdot 10^{-24} \text{ g}, \quad K_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}, \quad \hbar = 1.05 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}, \\ 1 \text{ dyne} = \frac{1 \text{ g} \cdot 1 \text{ cm}}{\text{s}^2}.$$

3 Esercizio 3

Si consideri una catena lineare monoatomica di passo a , e lunghezza L , composta da N atomi monovalenti e disposta lungo l'asse z . Nell'approssimazione di tight-binding, trascurando gli integrali di sovrapposizione α e β e date $E_{0s} = 1eV$, $E_{0pz} = 5eV$, $|\gamma_s| = 1eV$ e $|\gamma_{pz}| = 0.5eV$, si chiede di:

1. Ricavare l'espressione esplicita delle due bande in funzione di k , considerando solo l'interazione a primi vicini, discutendo il segno degli integrali di sovrapposizione γ . Graficare le due bande nella prima zona di Brillouin e specificare la minima energia necessaria per un fotone per essere assorbito. (4 punti)
2. Ricavare il valore del k di Fermi e dell'energia di Fermi, e determinare se il sistema ha comportamento metallico o isolante. (4 punti)
3. Determinare come cambiano il k di Fermi e il comportamento della catena se gli atomi sono bivalenti. (3 punti)
4. Descrivere come cambia il comportamento della catena per atomi bivalenti se $E_{0pz} = 3.5eV$ mentre tutti gli altri valori restano invariati. Graficare nuovamente le bande e determinare per quali valori di k esse risultano occupate. (4 punti)

4 Esercizio 4

Un semiconduttore intrinseco presenta gap diretta $E_G = 0.99eV$. Il potenziale chimico si trova sempre a metà della gap proibita e la densità di portatori intrinseci a $T = 300K$ vale $n_i(300K) = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

1. Determinare il numero $n(T)$ di elettroni in banda di conduzione a $T = 400K$ e la massa dei portatori di carica. (4 punti)

2. Il semiconduttore viene drogato con densità di donatori $N_d = 10^{14} \text{cm}^{-3}$ e posto alla temperatura $T_1 = 20K$. Sapendo che la loro energia di ionizzazione è di $\epsilon_d = 10.5 \text{meV}$, determinare in modo quantitativo in quale regime si trova il semiconduttore e calcolare il numero di elettroni in banda di conduzione $n(T)$. (4 punti)
3. Portiamo ora il semiconduttore a $T_2 = 400K$. Si calcoli di nuovo il numero totale di elettroni in banda di conduzione, specificando quanti livelli donori sono ionizzati e scrivendo l'equazione del bilancio di carica. (4 punti)
4. Si porti infine il semiconduttore a $T_2 = 600K$, si determini in quale regime si trova il semiconduttore e si scriva l'equazione per la conducibilità $\sigma(600K)$ in tale regime. (3 punti)

$$K_B = 8.6167 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}, h = 4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}, 1 \text{ J} \cdot 1 \text{ m}^{-2} \cdot 1 \text{ s}^2 = 1 \text{ Kg}, 1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

5 Soluzioni

5.1 Esercizio 1

1. Il cristallo è un fcc, il reticolo reciproco di un reticolo fcc è un bcc, e i vettori primitivi di reticolo reciproco sono:

$$\begin{aligned}\vec{g}_1 &= \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1) \\ \vec{g}_2 &= \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1) \\ \vec{g}_3 &= \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)\end{aligned}$$

Poichè la base è costituita da tre 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 $\vec{d}_A$, $\vec{d}_{B1}$ e $\vec{d}_{B2}$ degli atomi di cui è costituita la base.

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

da cui otteniamo

$$\begin{aligned}\vec{G} \cdot \vec{d}_A &= 0, \\ \vec{G} \cdot \vec{d}_{B1} &= \frac{\pi}{2}(h+k+l), \\ \vec{G} \cdot \vec{d}_{B3} &= -\frac{\pi}{2}(h+k+l).\end{aligned}$$

Pertanto il fattore di struttura è:

$$\begin{aligned}F(\vec{G}) &= \left[f_A + f_B e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + f_B e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right] = \\ &= N \left\{ f_A + 2f_B \cos \left[\frac{\pi}{2}(h+k+l) \right] \right\} = \\ &= f_A N \left\{ 1 + \cos \left[\frac{\pi}{2}(h+k+l) \right] \right\}.\end{aligned}$$

Di conseguenza

$$F(\vec{G}) = \begin{cases} 2Nf_A, & \text{se } \frac{\pi}{2}(h+k+l) = 2n\pi \rightarrow h+k+l = 4n, \\ Nf_A, & \text{se } \frac{\pi}{2}(h+k+l) = \frac{\pi}{2} + n\pi \rightarrow h+k+l = 2n+1, \\ 0, & \text{se } \frac{\pi}{2}(h+k+l) = \pi + 2n\pi \rightarrow h+k+l = 2(2n+1). \end{cases}$$

Come si può vedere, alcune delle riflessioni non sono permesse.

2. 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:

$$\begin{aligned}\vec{G}_1 &= \frac{2\pi}{a}(1,1,1) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3 \\ \vec{G}_2 &= \frac{2\pi}{a}(2,0,0) = \vec{g}_2 + \vec{g}_3 \\ \vec{G}_3 &= \frac{2\pi}{a}(2,2,0) = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + 2\vec{g}_3\end{aligned}$$

Da cui si ottengono i rispettivi moduli:

$$\begin{aligned}|\vec{G}_1| &= \frac{2\pi}{a}\sqrt{3} \\ |\vec{G}_2| &= \frac{4\pi}{a} \\ |\vec{G}_3| &= \frac{4\pi}{a}\sqrt{2}\end{aligned}$$

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 $\vec{G}_2$:

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

Quindi il primo picco è associato al vettore $\vec{G}_1$. Dalla formula per la condizione di interferenza costruttiva

$$|\vec{G}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta^{(i)}}{2}\right)$$

si ottiene

$$a = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} = 5.8 \text{ \AA}.$$

3. Al secondo picco è associato il vettore $\vec{G}_3$. Quindi il rapporto tra le intensità di primo e secondo picco è dato dal rapporto tra:

$$I_{G_1} \propto |F(\vec{G}_1)|^2 = (N f_A)^2.$$

e

$$I_{G_3} \propto |F(\vec{G}_3)|^2 = (2 N f_A)^2 = 4(N f_A)^2.$$

Il rapporto delle intensità risulta quindi essere

$$\frac{I_{G_1}}{I_{G_2}} = \frac{1}{4}.$$

4. Nella cella unitaria fcc abbiamo una molecola AB^2 e il suo volume vale $a^3/4$:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{4 m_{AB^2}}{a^3} = \frac{4 \cdot 9 \cdot 10^{-23} g}{(5.8 \text{ \AA})^3} = 1.8 g/cm^3.$$

5.2 Esercizio 2

1. Dato che la catena è lineare monoatomica e libera di muoversi in due dimensioni, ci saranno solo due branche acustiche: una longitudinale, l'altra trasversale. Se la catena fosse biatomica avremmo sia branche acustiche che branche ottiche.

2. Date le relazioni di dispersione

$$\omega_{AL}(q) = \sqrt{\frac{4\alpha}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

$$\omega_{AT}(q) = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$$

a centro zona si ha

$$\omega_{AL}(q)|_{q=0} = 0,$$

$$\omega_{AT}(q)|_{q=0} = 0$$

a bordo zona si ha

$$\omega_{AL} = \omega_{AL}(q)|_{q=\frac{\pi}{a}} = \sqrt{\frac{4\alpha}{M}},$$

$$\omega_{AT} = \omega_{AT}(q)|_{q=\frac{\pi}{a}} = \sqrt{\frac{4\beta}{M}}$$

da cui, calcolando la massa M tramite la densità lineare ρ

$$\rho = \frac{M}{a} \quad \longrightarrow \quad M = \rho a = 6 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^{-1} \cdot 1.5 \text{ \AA} = 9 \text{ u.m.a.}$$

si ottiene a bordo zona: $\omega_{AL} = 1.55 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$ e $\omega_{AT} = 0.63 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$.

3. Per trovare la velocità del suono si studia la relazione di dispersione a centro zona (piccoli valori di q)

$$\omega(q) = A \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \underset{q \sim 0}{\simeq} A \frac{qa}{2} = v_s q. \quad (1)$$

Di conseguenza

$$v_s^L = \sqrt{\frac{\alpha}{M}} a = 1.16 \cdot 10^5 \text{ cm/s},$$

$$v_s^T = \sqrt{\frac{\beta}{M}} a = 4.7 \cdot 10^4 \text{ cm/s}.$$

4. Per determinare la capacità termica per unità di volume occorre innanzitutto calcolare la temperatura di Debye del sistema, θ_D , per studiare se esso si trova a basse o alte temperature rispetto ad θ_D .

Possiamo ricavare la θ_D dalle relazioni:

$$\hbar \omega_D = K_B \theta_D$$

e

$$\omega_D = v_s q_D,$$

dove q_D può essere ottenuto dalla approssimazione di Debye che eguaglia il volume della prima zona di brillouin a quello di una sfera di raggio q_D . In una dimensione:

$$2q_D = \frac{2\pi}{a} \longrightarrow q_D = \frac{\pi}{a}.$$

Si ottiene quindi

si ha

$$\begin{aligned} \theta_D^{L,T} &= \frac{\hbar \omega_D^{L,T}}{K_B} = \frac{\hbar v_s^{L,T} q_D}{K_B} = \\ &= \frac{\pi \cdot 1.05 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}}{1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}} v_s^{L,T} = \begin{cases} 185 \text{ K} & \text{longitudinale} \\ 75 \text{ K} & \text{trasversale} \end{cases} \end{aligned}$$

Dato che $T_1 \ll \theta_D$, la capacità termica per unità di volume può essere calcolata in approssimazione di Debye per entrambi i modi acustici:

$$\frac{C_V(T_1)}{V} = \frac{4}{5} \pi^4 \frac{N}{V} K_B \left(\frac{T_1}{\theta_D} \right)^3, \quad (2)$$

dove N è il numero di atomi nella catena, quindi

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{a} \quad (3)$$

Quindi avremo

$$\begin{aligned} \frac{C_V^{TOT}(T)}{V} &= \frac{C_V^{AL}(T) + C_V^{AT}(T)}{V} \Big|_{T_1} = \frac{4}{5} \pi^4 \frac{1}{a} K_B T_1^3 \left[\frac{1}{\theta_D^{L^3}} + \frac{1}{\theta_D^{T^3}} \right] = \\ &= \frac{4 \cdot \pi^4 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} \cdot 10^3 \text{ K}^3}{5 \cdot 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} \left[(5.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})^3 + (1.33 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1})^3 \right] = \\ &= 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

A T_2 si è in regime di alte temperature, quindi il contributo fononico alla capacità termica possono essere calcolato dalla legge di Dulong-Petit.

$$\frac{C_V(T_2)}{V} = \frac{2 \cdot N}{V} K_B = \frac{2 \cdot K_B}{a} = 1.84 \cdot 10^{-8} \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

5.3 Esercizio 3

1. In approssimazione di Tight Binding e con α e β trascurabili, e per approssimazione a primi vicini dove i primi vicini in una catena lineare di passo a sono $R = \pm a$, l'espressione della struttura a bande si semplifica in:

$$E_i(k) = E_{0i} - 2 \cdot |\gamma_i| \cdot \cos(ka)$$

Essendo l'orbitale di sovrapposizione per l'orbitale s $\gamma_s > 0$ e quello per l'orbitale p $\gamma_p < 0$, la struttura a bande per s e p_z è data da:

$$\begin{aligned} E_s(k) &= E_{0s} - 2 \cdot |\gamma_s| \cdot \cos(ka) \\ E_p(k) &= E_{0p} + 2 \cdot |\gamma_p| \cdot \cos(ka). \end{aligned}$$

I valori a centro zona ($k = 0$) e a bordo zona ($k = \pm \frac{\pi}{a}$) di Brillouin sono:

$$\begin{aligned} E_{0s}(0) &= -1eV \\ E_{0s}(\pm \frac{\pi}{a}) &= 3eV \\ E_{0p}(0) &= 6eV \\ E_{0p}(\pm \frac{\pi}{a}) &= 4eV, \end{aligned}$$

e la minima gap di energia per transizione interbanda si trova a bordo zona ed vale $E_G = 1eV$.

2. Poichè le bande s e p_z sono separate in energia, allora nel caso di atomi monovalenti la banda s sarà parzialmente piena e quella p vuota. Il comportamento è quindi metallico. Per determinare il k_F osserviamo che il numero di k permessi compresi tra $-k_F < k < k_F$ deve uguagliare il numero di elettroni totali nel sistema. Essendo la catena monoatomica e monovalente il numero di elettroni di valenza è uguale al numero N di atomi nella catena. Pertanto dal rapporto tra il volume occupato dai valori di k permessi ($2k_F$) e il volume di uno stato k ($V = 2\pi/L$) e considerando la degenerazione di spin otteniamo:

$$2 \cdot \frac{2k_F}{2\pi/Na} = N \longrightarrow k_F = \frac{\pi}{2a}.$$

e dunque l'energia di Fermi vale: $E_F = E_S(k_F) = 1eV$.

3. Se gli atomi sono bivalenti, allora il numero di elettroni di valenza è uguale al numero $2N$, quindi $k_F = \frac{\pi}{a}$, poichè come visto le bande s e p_z sono separate in energia, allora in questo caso la banda s è piena e quella p è vuota, il comportamento è isolante.
4. Per $E_{0p} = 3.5eV$, a centro e bordo zona Brillouin per la banda p si avrà:

$$E_{0p}(0) = 4.5eV$$

$$E_{0p}(\pm \frac{\pi}{a}) = 2.5eV,$$

Le due bande questa volta si intersecano. Pertanto per atomi bivalenti entrambe le bande saranno parzialmente piene. Occorre trovare il nuovo valore del k_F per determinare per quali k sono occupate le due bande.

Il nuovo k_F si determina imponendo le condizioni:

$$E_s(k_1) = E_p(k_2)$$

$$2 \cdot \frac{2k_1 + 2(\frac{\pi}{a} - k_2)}{\frac{2\pi}{Na}} = 2N \longrightarrow k_1 = k_2.$$

pertanto, il k_F è proprio quello in cui si intersecano le due bande, che si ottiene eguagliando $E_s(k_F) = E_p(k_F)$, ottenendo $k_F \simeq 2.5/a$. La banda s sarà occupata per $0 < k < k_F$ e la banda p per $k_F < k < \frac{\pi}{a}$.

5.4 Esercizio 4

1. In un semiconduttore intrinseco le concentrazioni di elettroni in banda di conduzione equivale al numero di lacune lasciate in banda di valenza: $n(T) = p(T) = n_i(T)$, dove $n_i(T)$ è il numero di portatori intrinseci dati dalla legge:

$$n_i(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2K_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_p^*)^{3/4} \exp \left[-\frac{E_G}{2K_B T} \right] \quad (4)$$

Conoscendo la concentrazione di portatori intrinseci ad una temperatura e il valore della gap di energia ci ricaviamo la concentrazione ad un'altra temperatura:

$$\frac{n_i(T_1)}{n_i(T_2)} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{E_G}{2K_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right].$$

Da cui si ricava:

$$n_i(T = 400K) = n_i(T = 300K) \left(\frac{400K}{300K} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{E_G}{2K_B} \left(\frac{1}{400K} - \frac{1}{300K} \right) \right],$$

da cui otteniamo: $n_i(400K) = 1.85 \cdot 10^{14} cm^{-3}$.

Sfruttando il fatto che in un conduttore intrinseco il potenziale chimico è dato dalla legge:

$$\mu(T) = E_V + \frac{E_G(T)}{2} - \frac{3}{4}K_B T \ln \left(\frac{m_e^*}{m_p^*} \right)$$

e che il potenziale chimico si trova sempre a metà della gap, si ha che le masse efficaci dei due tipi di portatori sono uguali: $m_e^* = m_p^* = m^*$. La massa efficace m^* si ricava invertendo la (1) e utilizzando $n_i(T_2 = 300K)$:

$$m^* = \left[4 n_i(T_2) \left(\frac{2K_B T_2}{\pi \hbar^2} \right)^{-3/2} \exp \left(\frac{E_G}{2K_B T_2} \right) \right]^{2/3} = 3.7 \cdot 10^{-30} \text{ Kg.}$$

2. All'energia di ionizzazione possiamo associare una temperatura di ionizzazione: $K_B T_d = \epsilon_d$:

$$T_d = 122K.$$

Possiamo vedere che a $T_1 = 20K$ siamo a temperature basse per cui il semiconduttore ha comportamento estrinseco. In questo regime il numero di elettroni liberi vale:

$$n(T) = \sqrt{N_C N_d / 2} \exp \left[-\frac{\epsilon_d}{2K_B T} \right].$$

dove

$$N_C(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m^* K_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = 3.56 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3},$$

da cui si ricava $n(20K) = 6.35 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

3. A $T_2 = 400K$ abbiamo $T_2 \gg T_d$, quindi ci aspettiamo che tutti i livelli donore siano ionizzati: $N_d^+ = N_d = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Notiamo che, come calcolato al punto 1, a questa temperatura la concentrazione di portatori intrinseci sarebbe $n_i(400K) = 1.85 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, quindi i portatori intrinseci e donori contribuiscono similmente al numero totale di elettroni in banda di conduzione. L'equazione del bilancio di carica si scrive:

$$n(T_2) = p(T_2) + N_d$$

Utilizzando l'equazione d'azione di massa:

$$n(T_2) \cdot p(T_2) = n_i^2(T_2)$$

otteniamo:

$$n(T_2) = N_d/2 + \sqrt{(N_d/2)^2 + n_i^2(T_2)} = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

4. Utilizzando equazione 1 ricaviamo $n_i(600K) = 4 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ molto maggiore della concentrazione di donori, quindi siamo in regime intrinseco, in tale regime la conducibilità può essere scritta:
- $$\sigma(600K) = n_i(600K) \cdot e \cdot (\mu_e + \mu_p), \text{ dove } \mu \text{ sono le mobilità dei portatori di carica.}$$