

Fisica della Materia Condensata.
Prof. Paola Gallo.
Prova del II appello di esame - 8 Febbraio 2023

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

Si abbia un campione con reticolo rettangolare di parametri reticolari a e b . Il cristallo viene studiato con il metodo delle polveri ($\lambda = 2.8 \text{ \AA}$) e il terzo picco di diffrazione si osserva ad un angolo $\theta = 55^\circ$.

1. Calcolare i moduli dei primi tre vettori di reticolo reciproco se il fattore di impacchettamento del reticolo è pari a 0.58. (5 punti)
2. Determinare i parametri reticolari del cristallo. (5 punti)
3. Calcolare gli angoli a cui si osserva il picco di diffrazione successivo. (5 punti)

2 Esercizio 2

Un cristallo bidimensionale quadrato con base monoatomica vibra in due dimensioni. L'atomo ha massa $M = 6.0$ u.m.a. e la densità vale $\rho = 1.5$ u.m.a./ \AA . Siano le relazioni di dispersione delle branche fononiche date da

$$\begin{aligned}\omega_{AL} &= \omega_{AL}^0 \sin\left(\frac{q a}{2}\right) \\ \omega_{AT} &= \omega_{AT}^0 \sin\left(\frac{q a}{2}\right)\end{aligned}$$

con $\omega_{AL}^0 = 2.3 \cdot 10^{12}$ rad/s e $\omega_{AT}^0 = 4.1 \cdot 10^{12}$ rad/s

1. Quante branche sono presenti? Di che tipo? Disegnare in forma schematica le curve di dispersione fononica nella Prima Zona di Brillouin. (3 punti)

2. Determinare i valori delle velocità del suono. (4 punti)
3. Determinare quanto vale la capacità termica per unità di volume a $T = 350$ K. (4)
4. Se la base fosse biatomica e la relazione di dispersione per la banda ottica valesse $1.2 \cdot 10^{13}$ rad/s a centro zona, determinare quanto varrebbe la capacità termica per unità di volume a $T = 450$ K. (4)

3 Esercizio 3

Sia data una catena monoatomica lineare disposta lungo l'asse \hat{x} di passo reticolare $a = 1.5 \text{ \AA}$. Su ogni nodo è disposto un atomo bivalente.

1. Scrivere la forma esplicita delle bande $E_s(\vec{k})$ e $E_{p_x}(\vec{k})$ in approssimazione a tight binding per interazione a primi vicini da funzioni di tipo s e p_x . Siano $E_{0,s} = 1.3 \text{ eV}$, $E_{0,p_x} = 4.7 \text{ eV}$, $|\gamma_s| = 0.3 \text{ eV}$, $|\gamma_{p_x}| = 0.5 \text{ eV}$. Si trascurino tutti gli altri integrali di sovrapposizione. (5 punti)
2. Disegnare le bande di energia, determinare quanto vale l'energia di gap a bordo e centro zona e l'energia di Fermi. Specificare se il materiale si comporta da isolante o da conduttore. (5 punti)
3. Scrivere l'espressione della banda derivante da orbitali s nell'approssimazione a secondi vicini. L'integrale di sovrapposizione tra secondi vicini vale $\gamma_{s,2} = 0.1 \text{ eV}$. Supponendo che la banda p rimanga invariata, specificare nuovamente se il cristallo si comporta come un isolante o come un conduttore. (5 punti)

4 Esercizio 4

Un semiconduttore intrinseco presenta gap diretta $E_G = 1 \text{ eV}$. Il potenziale chimico si trova sempre a metà della gap proibita e una misura della densità di portatori intrinseci fornisce $n_i(300\text{K}) = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

1. Determinare il numero di elettroni in banda di conduzione a $T = 450\text{K}$ e la massa dei portatori di carica. (5 punti)

Il semiconduttore viene ora drogato con densità di donatori $N_d = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. L'energia di ionizzazione delle impurezze è di $\epsilon_d = 11.3 \text{ meV}$

2. Determinare in quale regime si trova il semiconduttore e il numero di elettroni in banda di conduzione a $T_1 = 25\text{K}$. (5 punti)
3. Determinare con la massima precisione possibile il numero di elettroni in banda di conduzione a $T_2 = 450\text{K}$. (5 punti)

1 u.m.a. = $1.67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$, $K_B = 8.6167 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$, $h = 4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$.

5 Soluzioni

5.1 Esercizio 1

1. I vettori di base del reticolo diretto sono:

$$\begin{cases} \vec{t}_1 = a\hat{x} \\ \vec{t}_2 = b\hat{y}. \end{cases}$$

I vettori di base del reticolo reciproco sono:

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \\ \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{b}\hat{y}. \end{cases}$$

I primi due vettori di reticolo reciproco in ordine crescente sono:

$$\begin{aligned} \vec{G}_1 &= \vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}, \\ \vec{G}_2 &= \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{b}\hat{y} = \frac{a}{b} \frac{2\pi}{a}\hat{y}, \end{aligned}$$

i cui moduli sono

$$\begin{aligned} G_1 &= |\vec{G}_1| = |\vec{g}_1| = \frac{2\pi}{a}, \\ G_2 &= |\vec{G}_2| = |\vec{g}_2| = \frac{a}{b} G_1. \end{aligned}$$

Altri due vettori sono

$$\begin{aligned} \vec{G} &= \vec{g}_1 + \vec{g}_2 \\ \vec{G} &= 2\vec{g}_1 \end{aligned}$$

di modulo

$$\begin{aligned} G &= |\vec{g}_1 + \vec{g}_2| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{b}\right)^2} = \sqrt{1 + \left(\frac{a}{b}\right)^2} G_1 \\ G &= 2|\vec{g}_1| = 2G_1. \end{aligned}$$

Per determinare in che ordine vanno messi questi due vettori rispetto agli altri si deve trovare il valore di a/b . Sfruttando l'informazione sul fattore di impacchettamento e considerando che in questo caso $R_{max} = b/2$

$$p.f. = \frac{4\frac{1}{4}\pi R_{max}^2}{ab} = \frac{\pi \frac{b^2}{4}}{ab} = \frac{\pi b}{4a}$$

da cui

$$\frac{a}{b} = \frac{\pi}{4 \cdot 0.58} = 1.35$$

Infine

$$\begin{aligned} G_1 &= \frac{2\pi}{a} \\ G_2 &= 1.35 G_1 \\ G_3 &= |g_1 + g_2| = 1.6 G_1 \end{aligned}$$

2. Il generico vettore del reticolo reciproco è

$$\vec{G} = \vec{G}_{hk} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2.$$

Essendo la base atomica $\vec{d}_0 = (0, 0)$, il fattore di struttura del cristallo è

$$F(\vec{G}) = N \sum_i f_i(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{d}_i} = N f.$$

Essendo il fattore di struttura sempre diverso da zero tutti le riflessioni sono permesse. Ne segue che al terzo picco di diffrazione è associato il terzo vettore di reticolo reciproco più corto \vec{G}_1 . Invertendo la formula per la condizione di interferenza costruttiva

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

e utilizzando i valori noti di G_3 e $\theta^{(3)}$

$$|\vec{G}_3| = 1.6 \cdot \frac{2\pi}{a} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta^{(3)}}{2}\right)$$

si ottiene

$$a = 1.6 \cdot \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta^{(3)}}{2}\right)} = 4.8 \text{ \AA}$$

e

$$b = \frac{a}{a/b} = 3.5 \text{ \AA}.$$

3. Per calcolare il valore dell'angolo al quale si osserva il picco di diffrazione successivo si determina il vettori del reticolo reciproco ad esso associato, il quarto vettore di reticolo più corto è:

$$G_4 = 2 G_1$$

quindi l'angolo vale:

$$\theta^{(4)} = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda G_4}{4\pi}\right) = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda 2 G_1}{4\pi}\right) = 77.4^\circ$$

5.2 Esercizio 2

1. Il reticolo è bidimensionale e si muove in due dimensioni. Essendoci solo un atomo di base, si osservano solo le bande fononiche acustiche: una longitudinale, l'altra trasversale. A bordo zona la branca trasversale si trova più in alto di quella longitudinale ($\omega_{AT}^0 > \omega_{AL}^0$)
2. Il valore del parametro reticolare si trova sfruttando la densità di massa. In un reticolo quadrato come quello in esame sono presenti 4 atomi, uno in ogni vertice e ognuno di essi è condiviso con altre quattro celle adiacenti. Di conseguenza il numero totale di atomi per cella risulta essere $4 \cdot 1/4 = 1$. Si ha

$$\rho = \frac{M}{a^2}$$

da cui

$$a = \sqrt{\frac{M}{\rho}} = \sqrt{\frac{6.0 \text{ u.m.a.}}{1.5 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^{-2}}} = 2.0 \text{ \AA}.$$

Date le relazioni di dispersione delle branche acustiche, si ha

$$v_s^L = \left. \frac{d\omega_{AL}}{dq} \right|_{q=0} = \omega_{AL}^0 \frac{a}{2} = 2.3 \cdot 10^4 \text{ cm/s},$$

$$v_s^T = \left. \frac{d\omega_{AT}}{dq} \right|_{q=0} = \omega_{AT}^0 \frac{a}{2} = 4.1 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$$

3. Per capire che approssimazione si deve usare per calcolare la capacità termica, è necessario calcolare le temperature di Debye $\theta_D^{L,T}$. Dalla formula

$$\hbar\omega_D^{L,T} = K_B\theta_D^{L,T}$$

nell'approssimazione di Debye $\omega_D \simeq v_s q_D$, con q_D vettore d'onda di Debye. In due dimensioni

$$N = \int_0^{\omega_D} D_{2D}(\omega) d\omega = \frac{A}{2\pi v_s^2} \int_0^{\omega_D} \omega d\omega = \frac{A}{2\pi v_s^2} \frac{\omega_D^2}{2}$$

con A area del campione cristallino. Dato che in ogni cella c'è un solo atomo

$$\frac{N}{A} = n = \frac{1}{a^2} = \frac{\omega_D^2}{4\pi v_s^2}$$

ma in approssimazione di Debye si ha

$$v_s^2 q_D^2 = n 4\pi v_s^2,$$

da cui si ricave, infine, il vettore d'onda di Debye

$$q_D = \sqrt{4\pi n} = \frac{\sqrt{4\pi}}{a}.$$

Le due temperature di Debye risultano essere

$$\theta_D^L = \frac{\hbar \omega_D^L}{K_B} = \frac{\hbar v_s^L q_D}{K_B} = \frac{\hbar v_s^L \sqrt{4\pi}}{K_B a} = 31 \text{ K}$$

$$\theta_D^T = \frac{\hbar \omega_D^T}{K_B} = \frac{\hbar v_s^T q_D}{K_B} = \frac{\hbar v_s^T \sqrt{4\pi}}{K_B a} = 55 \text{ K}.$$

Risulta quindi che $T = 300 \text{ K} \gg \theta_D^{L,T}$ e si può usare l'approssimazione di Dulong-Petit per il limite classico. La capacità termica per unità di volume, sarà dunque data da

$$c_v = \frac{C}{A} = 2n K_B = \frac{2}{a^2} K_B = 0.6 \text{ erg / K cm}^2.$$

4. Supponendo la relazione di dispersione ottica costante e uguale al valore del fonone ottico a centro zona, $\omega_{OT} = 1.2 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$, si stima la temperatura di Einstein θ_E

$$\theta_E = \frac{\hbar \omega_{OT}}{K_B} = 91 \text{ K}.$$

Quindi $T = 450 \text{ K} \gg \theta_D^{L,T}, \theta_E$ e si è nel caso di alte temperature dove tutti i modi sono attivati

$$c_v = 2n K_B + 2n K_B = 1.2 \text{ erg / K cm}^2.$$

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

$$E_s(\vec{k}) = E_{0,s} - \sum_{\vec{R}} \gamma_s e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} =$$

$$= E_{0,s} - \gamma_s (e^{-i k_x a} + e^{i k_x a}) = E_{0,s} - 2\gamma_s \cos(k_x a).$$

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

$$E_s(\vec{k}) = E_{0,s} - 2|\gamma_s| \cos(k a),$$

$$E_{p_x}(\vec{k}) = E_{0,p_x} + 2|\gamma_{p_x}| \cos(k a).$$

2. Dal disegno delle bande di energia risulta evidente come il minimo della banda s sia 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 $E_{p_x}^{MAX} = 5.7 \text{ eV}$, mentre a bordo zona ($k = \pm\pi/a$) si hanno $E_s^{MAX} = 1.9 \text{ eV}$ e $E_{p_x}^{MIN} = 3.7 \text{ eV}$. A centro zona la distanza tra le due bande risulta essere $E_{p_x}^{MAX} - E_s^{MIN} = 5.0 \text{ eV}$, mentre a bordo zona $E_{p_x}^{MIN} - E_s^{MAX} = 1.8 \text{ eV}$.

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

$$E_F = E_s\left(\frac{\pi}{a}\right) = 1.9 \text{ eV}.$$

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

$$\begin{aligned} E_s(\vec{k}) &= E_{0,s} - \gamma_s (e^{ika} + e^{-ika}) - \gamma_{s,2} (e^{i2ka} + e^{-i2ka}) = \\ &= E_{0,s} - 2\gamma_s \cos(ka) - 2\gamma_{s,2} \cos(2ka) = \\ &= E_{0,s} - 2|\gamma_s| \cos(ka) - 2|\gamma_{s,2}| \cos(2ka) \end{aligned}$$

Il cristallo si comporta ancora come un isolante, in quanto le due bande non si toccano ed esiste ancora una gap non nulla (notare che ora i valori massimi e minimi della banda s sono cambiati, e il massimo non si trova più a bordo zona).

5.4 Esercizio 4

1. In un semiconduttore intrinseco la concentrazione 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:

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

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:

$$n_i(T = 450K) = n_i(T = 300K) \left(\frac{450K}{300K} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{E_G}{2K_B} \left(\frac{1}{450K} - \frac{1}{300K} \right) \right],$$

da cui otteniamo: $n_i(450K) = 1.16 \cdot 10^{15} cm^{-3}$.

La massa dei portatori di carica la otteniamo 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 $n_i(T_2 = 300K)$:

$$m^* = \left[4 n_i(T_2) \left(\frac{2K_B T_2}{\pi \hbar^2} \right)^{-3/2} \exp \left(\frac{E_G}{2K_B T_2} \right) \right]^{2/3} = 4.3 \cdot 10^{-30} \text{ Kg.}$$

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

$$T_d = 131K.$$

Possiamo vedere che a $T_1 = 25K$ 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

$$N_C(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m^* K_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = 6 \cdot 10^{18} cm^{-3},$$

Si ottiene quindi: $n(25K) = 1.4 \cdot 10^{15} cm^{-3}$.

3. A $T_2 = 450K$ abbiamo $T_2 \gg T_d$, quindi ci aspettiamo che tutti i livelli donore siano ionizzati: $N_d^+ = N_d = 10^{14} cm^{-3}$. Notiamo che, come calcolato al punto 1, a questa temperatura la concentrazione di portatori intrinseci sarebbe $n_i(450K) = 1.16 \cdot 10^{15} cm^{-3}$, 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:

$$n(T_2) = N_d/2 + \sqrt{(N_d/2)^2 + n_i^2(T_2)} = 1.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$