

Fisica della Materia Condensata.
Prof. Paola Gallo.
Prova del I appello di esame - 24 Gennaio 2022

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 reticolo con simmetria cubica viene studiato col metodo delle polveri con lunghezza d'onda della radiazione incidente $\lambda = 2 \text{ \AA}$. Si osservano 4 picchi di diffrazione agli angoli: 45.27° , 77.88° , 96.96° , 125.47° .

1. Determinare se il reticolo studiato ha la struttura della zinoblenda. (5 punti)
2. Determinare se il reticolo studiato ha la struttura del diamante. (5 punti)
3. Calcolare la densità atomica del cristallo. (5 punti)

2 Esercizio 2

Un solido ha una struttura cubica semplice, con lato del cubo $a = 2 \text{ \AA}$ e una base di 2 atomi per cella di masse M_1 e M_2 . La massa dell'atomo più pesante è $M_1 = 4.5 \cdot 10^{-23} \text{ g}$. Supponiamo che il modo ottico sia triplamente degenere e abbia frequenza 155 cm^{-1} , e che un esperimento fornisca i seguenti dati:

ω (rad/s)	$2,4 \times 10^8$	$3,6 \times 10^8$	5×10^8	12×10^{12}
k (cm^{-1})	1200	1800	2500	$1,57 \times 10^8$

1. Spiegare a quali modi del reticolo si riferiscono i risultati dell'esperimento. Trovare la velocità del suono, la costante elastica, la massa M_2 e la densità del solido. (5 punti)

2. Determinare la temperatura di Debye del solido e la sua capacità termica per unità di massa a 10 K. (5 punti)
3. Determinare la capacità termica per unità di massa a 750 K giustificando le approssimazioni utilizzate. (5 punti)

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, considerando solo l'interazione a primi vicini, trascurando gli integrali di sovrapposizione α e β e date $E_{0s} = -0.5eV$, $E_{0px} = 4eV$, $|\gamma_s| = 3eV$ e $|\gamma_{px}| = 1eV$, si chiede di:

1. Ricavare l'espressione esplicita delle due bande in funzione di k , discutendo il segno degli integrali di sovrapposizione γ e graficare le due bande nella prima zona di Brillouin. (5 punti)
2. Determinare il valore del k di Fermi e dell'energia di Fermi, e determinare se il sistema ha comportamento metallico o isolante. (5 punti)
3. Determinare come cambiano l'energia di Fermi e il comportamento della catena se gli atomi sono bivalenti, e specificare per quali valori di k sono riempite le bande. (5 punti)

4 Esercizio 4

Un semiconduttore intrinseco con gap diretta E_g assorbe la radiazione di lunghezza d'onda minore di $1.25 \mu\text{m}$. La sua banda di conduzione intorno al minimo è descritta da $E_C = E_g + Ak^2$ con $A = 0.86 \times 10^{-26} \text{ erg cm}^2$. La densità di portatori intrinseci a temperatura ambiente è $n_i(300K) = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Il semiconduttore viene drogato con $N_d = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ donori. Sapendo che la loro energia di ionizzazione è 10.5 meV determinare:

1. La densità di portatori liberi alla temperatura di 20 K. (5 punti)
2. In che regime si trova il semiconduttore a 400 K. (5 punti)
3. La densità di portatori liberi totali alla temperatura di 400 K, con la massima precisione possibile. (5 punti)

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

5 Soluzioni

5.1 Esercizio 1

1. Innanzitutto dai dati sperimentali degli angoli a cui si osserva diffrazione, e utilizzando la condizione di Laue

$$|\vec{G}_i| = 2k \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right)$$

otteniamo i seguenti rapporti:

$$\frac{|\vec{G}_2|}{|\vec{G}_1|} = 1.63,$$
$$\frac{|\vec{G}_3|}{|\vec{G}_1|} = 1.95,$$
$$\frac{|\vec{G}_4|}{|\vec{G}_1|} = 2.31.$$

Ora occorre verificare se il cristallo è un diamante o una zincoblenda quindi innanzitutto studiamo le eventuali estinzioni che corrispondono a valori nulli del fattore di struttura per tali cristalli.

Sia il diamante che la zincoblenda cristallizzano fcc, con base biatomica in $\vec{d}_1 = 0$ e $\vec{d}_2 = a/4(1, 1, 1)$. Il fattore di struttura è definito quindi 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 di un reticolo fcc e \vec{d}_i i vettori \vec{d}_1 e \vec{d}_2 della base biatomica. Il reticolo reciproco di un reticolo fcc è un bcc di lato $a' = \frac{4\pi}{a}$, e i vettori primitivi di reticolo reciproco sono:

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

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 pertanto il fatto di struttura è:

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

Queste valgono sia per il diamante che per la zincolenda, con la differenza che nel diamante $f_A = f_B$ mentre nella zincolenda sono diversi. Pertanto nella zincolenda tutte le riflessioni sono permesse mentre nel diamante dobbiamo studiare quali riflessioni non lo sono.

Iniziamo dalla zincolenda. Non essendoci estinzioni prendiamo i quattro vettori di reticolo reciproco più corti. Il reticolo reciproco di un fcc è un bcc, pertanto i vettori di reticolo reciproco più corti sono i vettori che vanno dall'origine a: centro del cubo, lato del cubo, diagonale della faccia del cubo, centro del cubo non adiacente, diagonale cella cubica, due volte il lato del cubo e così via. Da cui si ottengono i rispettivi moduli per i primi quattro vettori:

$$\begin{aligned} |\vec{G}_1| &= \frac{2\pi}{a} \sqrt{3} \\ |\vec{G}_2| &= \frac{4\pi}{a} \\ |\vec{G}_3| &= \frac{4\pi}{a} \sqrt{2} \\ |\vec{G}_4| &= \frac{2\pi}{a} \sqrt{11} \end{aligned}$$

Da questi dati otteniamo i rapporti:

$$\begin{aligned} \frac{|\vec{G}_2|}{|\vec{G}_1|} &= \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.154, \\ \frac{|\vec{G}_3|}{|\vec{G}_1|} &= \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1.633, \\ \frac{|\vec{G}_4|}{|\vec{G}_1|} &= \frac{\sqrt{11}}{\sqrt{3}} = 1.914. \end{aligned}$$

Che non coincidono con quelli ottenuti dai dati sperimentali, concludiamo quindi che il nostro reticolo non ha la struttura della zincolenda.

2. Per determinare se il cristallo in esame ha la struttura del diamante occorre studiare le possibili estinzioni per determinare quali sono in questo caso i quattro vettori di reciproco più corti e confrontare i risultati con i dati sperimentali. Per determinare se il fattore di struttura si annulla o meno occorre determinare gli indici di Miller associati ai vari vettori.

$$\begin{aligned}
\vec{G}_1 &= \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1) = (1, 1, 1) \\
\vec{G}_2 &= \frac{2\pi}{a}(2, 0, 0) = (1, 1, 0) \\
\vec{G}_3 &= \frac{2\pi}{a}(2, 2, 0) = (1, 1, 2) \\
\vec{G}_4 &= \frac{2\pi}{a}(1, 1, 3) = (1, 2, 2) \\
\vec{G}_5 &= \frac{2\pi}{a}(2, 2, 2) = (2, 2, 2) \\
\vec{G}_6 &= \frac{2\pi}{a}(4, 0, 0) = (0, 2, 2)
\end{aligned}$$

Da cui concludiamo che il fattore di struttura si annulla per $\vec{G}_2 e \vec{G}_5$, pertanto nel diamante i primi quattro anelli si osserveranno per $\vec{G}_1, \vec{G}_3, \vec{G}_4 e \vec{G}_6$, da cui si ottengono i rispettivi moduli per i primi quattro vettori:

$$\begin{aligned}
|\vec{G}_1| &= \frac{2\pi}{a}\sqrt{3} \\
|\vec{G}_3| &= \frac{4\pi}{a}\sqrt{2} \\
|\vec{G}_4| &= \frac{2\pi}{a}\sqrt{11} \\
|\vec{G}_6| &= \frac{8\pi}{a}
\end{aligned}$$

da cui otteniamo i rapporti:

$$\begin{aligned}
\frac{|\vec{G}_3|}{|\vec{G}_1|} &= \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1.63, \\
\frac{|\vec{G}_4|}{|\vec{G}_1|} &= \frac{\sqrt{11}}{\sqrt{3}} = 1.914, \\
\frac{|\vec{G}_6|}{|\vec{G}_1|} &= \frac{4}{\sqrt{3}} = 2.31.
\end{aligned}$$

che coincidono con quelli sperimentali, pertanto il cristallo studiato ha la struttura del diamante.

3. Dal primo picco di diffrazione otteniamo: $|\vec{G}_1| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_1/2$ invertendo questa relazione otteniamo un valore del parametro reticolare

della cella cubica convenzionale $a = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\lambda}{\sin(\theta_1/2)} = 4.5\text{\AA}$. La cella cubica convenzionale contiene 8 atomi ai vertici (che contribuiscono per 1/8), 6 atomi al centro di ogni faccia (che contribuiscono per 1/2) e 4 atomi interni, per un totale di 8 atomi. Pertanto la densità atomica del cristallo vale $\rho = 8/a^3 = 8.8 \cdot 10^{22}$ atomi/cm³.

5.2 Esercizio 2

- Poichè la relazione di dispersione è lineare per i primi 3 dati, essi si riferiscono alla zona a piccoli k della branca acustica triplamente. L'ultimo dato corrisponde al valore a bordo zona. Dai primi tre dati otteniamo:

$$\omega(k) = 2 \cdot 10^5 k = v_s k, \quad (1)$$

di conseguenza $v_s = 2 \cdot 10^5$ cm/s.

La costante C si ricava dal valore della frequenza acustica a bordo zona $\omega(\pi/a)$ con $k = \pi/a = 1.57 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$:

$$C = \frac{\omega^2(\pi/a) \cdot M_1}{2} = 3240 \text{ dyne/cm}. \quad (2)$$

La massa M_2 si ricava dal valore della frequenza del modo ottico:

$$\omega_O = 2\pi c \cdot 155 \text{ cm}^{-1} = \sqrt{2C(1/M_1 + 1/M_2)}, \quad (3)$$

da cui $M_2 = 0.91 \cdot 10^{-23}$ g.

Infine la densità vale $\rho = (M_1 + M_2)/a^3 = 6.8$ g/cm³.

- Calcolando la temperatura di Debye si capisce in che regime di temperatura ci si trova (alto o basso rispetto a θ_D).
In tre dimensioni vale la relazione

$$q_D = (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \left(6\pi^2 \frac{2}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{(12\pi^2)^{1/3}}{a}$$

Sfruttando poi le relazioni

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

e

$$\omega_D = v_s q_D,$$

si ha

$$\begin{aligned} \theta_D &= \frac{\hbar \omega_D}{K_B} = \frac{\hbar v_s q_D}{K_B} = \\ &= \frac{1.05 \cdot 10^{-27} \text{ erg s} \cdot 2 \cdot 10^5 \text{ cm s} (12\pi^2)^{1/3}}{2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}} = 373.6 \text{ K} \end{aligned}$$

La temperatura di Debye risulta molto maggiore di 10K per cui utilizzando il modello di Debye per il calore specifico si avrà:

$$\frac{C_V(10K)}{M} = \frac{12}{5}\pi^4 \frac{N}{M} K_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = 2.3 \cdot 10^4 \text{ erg K}^{-1} \text{ g}^{-1}.$$

3. La temperatura di Einstein risulta pari a 223K, quindi la temperatura di 750 K risulta maggiore sia di quella di Debye che di quella di Einstein, quindi a questa alta T possiamo usare la legge di Dulong-Petit, ossia il limite classico con 6 gradi di libertà:

$$\frac{C_V^{TOT}(750K)}{M} = \frac{6NK_B}{M} = 1.54 \cdot 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ g}^{-1}.$$

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 anch'esso $\gamma_p > 0$, la struttura a bande per s e p_x 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:

$$\begin{aligned} E_{0s}(0) &= -6.5eV \\ E_{0s}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) &= 5.5eV \\ E_{0p}(0) &= 2eV \\ E_{0p}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) &= 6eV, \end{aligned}$$

le due bande risultano sovrapposte.

2. Poichè le bande s e p_z sono sovrapposte in energia, allora nel caso di atomi monovalenti la banda s sarà parzialmente piena, occorre determinare se al k di Fermi l'energia è minore di quella della banda p che quindi sarà vuota. 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: $E_F = E_S(k_F) = -0.5eV$, dunque inferiore al minimo della banda p, pertanto confermiamo che la banda s risulta semipiena e quella p vuota. Il comportamento è quindi metallico.

3. Per atomi bivalenti entrambe le bande saranno parzialmente piene. Occorre trovare il nuovo valore dell'energia di Fermi per determinare per quali k sono occupate le due bande. Le bande saranno dunque riempite dal rispettivo minimo al livello di Fermi. Indichiamo con k_1 il vettore d'onda per il quale $E_P(k_1) = E_F$ e con k_2 quello per cui $E_S(k_2) = E_F$. Sfruttiamo due condizioni, la prima è:

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

la seconda è che ci devono essere $2N$ stati nei segmenti \hat{k}_1 e \hat{k}_2 , quindi utilizzando la densità degli stati nello spazio k ed inserendo la degenerazione di spin si ha:

$$2 \cdot \left(\frac{2k_1}{\frac{2\pi}{Na}} + \frac{2k_2}{\frac{2\pi}{Na}} \right) = 2N \longrightarrow k_1 = \pi/a - k_2,$$

pertanto,

$$E_s(k_1) = -0.5 - 6\cos(k_2a) = E_p(k_2) = 4 - 2\cos(k_1a) = 4 + 2\cos(k_2a)$$

da cui $\cos(k_2a) = -4.5/8$ e quindi $E_s(k_1) = E_p(k_2) = E_F = 2.875$ eV e il comportamento è sempre metallico. La banda s è riempita fino a k_2 e la banda p fino a k_1 .

5.4 Esercizio 4

1. Data l'energia di ionizzazione degli atomi donatori, possiamo stimare una relativa temperatura di ionizzazione che risulta essere pari a circa 121.9 K, pertanto possiamo supporre che alla temperatura di 20K il semiconduttore si trova nel regime di basse temperature nel quale la densità di portatori è data da:

$$n(20K) = \sqrt{\frac{N_C N_d}{2}} e^{-\frac{E_d}{2k_B T}} = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}.$$

con

$$N_C(20K) = 2 \left(\frac{m^* K_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = 8.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}.$$

in cui la massa efficace può essere calcolata a partire dalla conoscenza della legge per la banda di conduzione:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2A} = 0.64 \times 10^{-28} \text{ g}.$$

La concentrazione di portatori risulta un ordine di grandezza minore della concentrazione di atomi donori, dunque il risultato conferma che siamo in regime di temperatura bassa. Un calcolo di n_i a questa temperatura fornisce un valore praticamente nullo, confermando nuovamente il regime ipotizzato.

2. La temperatura di 400K è molto maggiore della temperatura di ionizzazione di donori, per determinare in che regime siamo, stimiamo innanzitutto la densità di portatori intrinseci che può essere ricavata dal valore a 300K:

$$n_i(400K) = n_i(300K) \left(\frac{400}{300} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2K_B} \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{300} \right)} = 1.85 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3},$$

in cui E_g si ottiene dal massimo della lunghezza d'onda di assorbimento, $E_g = 2\pi\hbar c / 1.5\mu\text{m} = 0.99 \text{ eV}$.

Quindi dal confronto tra il numero di portatori intrinseci a 400K e la densità di donori concludiamo che a questa temperatura si ha coesistenza tra portatori intrinseci ed estrinseci, supponiamo quindi di essere molto vicini alla temperatura di transizione tra regime intrinseco e regime di saturazione.

3. Data la coesistenza tra portatori intrinseci ed estrinseci a 400K, una stima del numero di elettroni liberi totali la otteniamo dalla legge d'azione di massa e dalla equazione di neutralità di carica, in cui assumiamo che data la temperatura molto maggiore di quella di ionizzazione, tutti gli atomi donori sono ionizzati ($N_d^+ = N_d$):

$$n(T)p(T) = n_i^2(T)$$

$$n(T) = p(T) + N_d^+.$$

Dalla combinazione di queste ricaviamo:

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