

Fisica della Materia Condensata.

Prof. Paola Gallo.

Prova del II appello di esame - 9 Febbraio 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 cristallo AB_2 che ha struttura *fcc* viene studiato con il metodo delle polveri ($\lambda = 1.5 \text{ \AA}$). 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 $\vec{d}_{B_2} = -\frac{a}{4}(1, 1, 1)$. Sia il fattore di forma dell'atomo A il doppio di quello dell'atomo B ($f_A = 2f_B$).

1. Studiare il fattore di struttura del cristallo e determinare quali riflessioni sono permesse. (5 punti)
2. Determinare il rapporto tra le intensità dei picchi associati alle famiglie di piani $\{1, 1, 1\}$, $\{1, 1, 2\}$ e $\{1, 1, 4\}$. (5 punti)
3. Se il parametro reticolare vale $a = 6.2 \text{ \AA}$, determinare l'angolo in corrispondenza del quale si trova il secondo picco. (5 punti)

2 Esercizio 2

Si assuma che un cristallo di litio metallico venga cresciuto mescolando in uguali proporzioni i due isotopi Li^5 e Li^9 . Si ottiene un reticolo cubico semplice, con lato del cubo a , nel quale i due isotopi sono regolarmente alternati nelle tre direzioni dello spazio. La densità del cristallo è 0.747 g/cm^3 . La dispersione della branca acustica triplamente degenere è $\omega_{ac} = \Omega \sin(ka/2)$ e il numero d'onde del fonone ottico a centro zona è 318 cm^{-1} .

1. Ricavare le pulsazioni ottica e acustica a bordo zona. (5 punti)
2. Ricavare la velocità del suono. (5 punti)
3. Ricavare la capacità termica a volume costante del solido per unità di volume a $T = 3 \text{ K}$ e a $T = 600 \text{ K}$. (5 punti)

3 Esercizio 3

Si consideri un ipotetico cristallo bidimensionale quadrato con reticolo anche esso quadrato nel piano x-y e di passo reticolare a , composto da N^2 atomi monovalenti con orbitale di valenza di tipo p_x . Utilizzando l'approssimazione di legame forte limitata ai primi vicini e trascurando l'integrale di sovrapposizione α si risponda alle seguenti domande:

1. Assumendo $E_{0p} - \beta = 0$, scrivere l'espressione esplicita dell'energia $E(k_x, k_y)$ sapendo che vi compaiono due integrali di trasferimento di moduli $|\gamma_1| = 0.8$ eV e $|\gamma_2| = 0.5$ eV. (5 punti)
2. Determinare $E(k_x, k_y)$ nei punti $(0,0)$, $(0, \frac{\pi}{a})$, $(\frac{\pi}{a}, 0)$ e $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ e le componenti m_{xx} e m_{yy} del tensore massa efficace. (5 punti)
3. Considerando gli elettroni p_x del sistema come se fossero totalmente liberi, confrontare il cerchio di Fermi con la prima zona di Brillouin e dire se a $T=0$ gli stati sul perimetro della ZB sono vuoti, occupati, o parzialmente occupati. (5 punti)

4 Esercizio 4

In un semiconduttore drogato con donatori si sono determinate le seguenti densità n di elettroni in funzione della temperatura:

T (K)	900	800	700	600	500
n (10^{13} cm^{-3})	1090	408	118,4	24,1	3,12

Si chiede di:

1. Determinare l'energia della gap del semiconduttore. (5 punti)
2. Trovare la densità del drogaggio. (5 punti)
3. Fissare un limite superiore all'energia di ionizzazione degli atomi donatori. (5 punti)

$$1 \text{ u.m.a.} = 1.67 \cdot 10^{-24} \text{ g}, K_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}, h = 6.63 \cdot 10^{-27} \text{ erg s.}$$

5 Soluzioni

5.1 Esercizio 1

In un cristallo *fcc* i vettori di base del reticolo reciproco sono:

$$\begin{cases} \vec{g}_1 = \frac{4\pi}{a} \left(-\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2} \right) \\ \vec{g}_2 = \frac{4\pi}{a} \left(+\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\hat{y}}{2} + \frac{\hat{z}}{2} \right) \\ \vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a} \left(+\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\hat{y}}{2} - \frac{\hat{z}}{2} \right) \end{cases}$$

1. Il fattore di struttura del cristallo è dato da

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

Calcoliamo separatamente i prodotti scalari $\vec{G} \cdot \vec{d}_i$ per i diversi vettori di base. Dato che

$$\begin{aligned} \vec{G} &= h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 = \\ &= \frac{2\pi}{a} [(-h + k + l)\hat{x} + (+h - k + l)\hat{y} + (+h + k - l)\hat{z}], \end{aligned}$$

otteniamo

$$\begin{aligned} \vec{G} \cdot \vec{d}_1 &= 0, \\ \vec{G} \cdot \vec{d}_2 &= \frac{\pi}{2}(h + k + l), \\ \vec{G} \cdot \vec{d}_3 &= -\frac{\pi}{2}(h + k + l). \end{aligned}$$

Infine,

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

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. Ai piani $\{1, 1, 1\}$ è associato il vettore $\vec{G}_{(1,1,1)}$. Dalle regole appena trovate per il fattore di struttura si vede che tale riflessione è permessa e l'intensità del picco associato è

$$I_{(1,1,1)} \propto |F(\vec{G}_{(1,1,1)})|^2 = (Nf_A)^2.$$

Analogamente, per i piani della famiglia $\{2, 1, 1\}$ si ha

$$I_{(2,1,1)} \propto |F(\vec{G}_{(2,1,1)})|^2 = (2 N f_A)^2 = 4(N f_A)^2.$$

Il rapporto delle intensità risulta quindi essere

$$\frac{I_{(1,1,1)}}{I_{(2,1,1)}} = \frac{1}{4}.$$

Infine, per i piani della famiglia $\{3, 1, 1\}$ si ha estinzione, quindi l'intensità risulta nulla per tali famiglie.

3. Al secondo picco è associato il vettore \vec{G}_3 . Infatti \vec{G}_2 è associato alla riflessione dei piani della famiglia $\{1, 1, 0\}$, ma tale riflessione non è permessa per le regole trovare al punto 1.

Si ha dunque

$$\vec{G}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + 2\vec{g}_3 = \frac{4\pi}{a}(1, 1, 0),$$

Il cui modulo vale

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

Invertendo la formula per la condizione di interferenza costruttiva

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

si ottiene

$$\theta = 2\arcsin\left(\frac{\lambda\sqrt{2}}{a}\right) = 40^\circ.$$

5.2 Esercizio 2

1. Cominciamo con il ricavare la costante elastica dal valore della pulsazione a centro zona:

$$\omega_O = 2\pi c \cdot 318\text{cm}^{-1} = \sqrt{2C(1/M_1 + 1/M_2)} = 6 \cdot 10^{13}\text{rad/s},$$

Da cui ricaviamo, con $M_1=5$ u.m.a. e $M_2=9$ u.m.a:

$$C = \frac{M_1 M_2 \omega_0^2}{2(M_1 + M_2)} = 9700\text{dyne/cm}.$$

e di conseguenza:

$$\omega_{ott}\left(\frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2C}{M_1}} = 0.48 \cdot 10^{14}\text{rad/s}, \quad \omega_{ac}\left(\frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2C}{M_2}} = 0.36 \cdot 10^{14}\text{rad/s}.$$

2. La velocità del suono la ricaviamo derivando la legge di dispersione $k=0$, osservando che

$$\omega_{ac}\left(\frac{\pi}{a}\right) = \Omega \sin\left(\frac{ka}{2}\right)\Big|_{k=\frac{\pi}{a}} = \Omega.$$

Ricaviamo la costante reticolare dalla densità:

$$a = \sqrt[3]{\frac{(M_1 + M_2)/2}{\rho}} = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Quindi derivando otteniamo:

$$v_s = \frac{d\omega_{ac}}{dk}\Big|_{k=0} = \omega_{ac}\left(\frac{\pi}{a}\right) \frac{a}{2} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)\Big|_{k=0} = 4.5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}.$$

3. 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

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

Sfruttando poi le relazioni

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

e

$$\omega_D = v_s q_D,$$

si ha

$$\begin{aligned} \theta_D &= \frac{\hbar \omega_D}{K_B} = \frac{\hbar v_s q_D}{K_B} = \\ &= \frac{1.05 \cdot 10^{-27} \text{ erg s} \cdot 2 \cdot 10^5 \text{ cm/s} (6\pi^2)^{1/3}}{2.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}} = 530 \text{ K} \end{aligned}$$

La temperatura di Debye risulta molto maggiore di 3K per cui utilizzando il modello di Debye per il calore specifico si avrà:

$$\frac{C_V(3K)}{V} = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{N}{V} K_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = 6 \cdot 10^2 \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-3}.$$

dove $N/V = 1/a^3$. Il contributo ottico può essere trascurato, infatti dalla pulsazione del modo ottico a bordo zona otteniamo un temperatura di Einstein di circa 370 K che risulta essere molto maggiore di 3 K.

La temperatura di 600 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:

$$\frac{C_V(600K)}{V} = \frac{6NK_B}{V} = 5.4 \cdot 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-3}.$$

5.3 Esercizio 3

1. In approssimazione di Tight Binding, con α trascurabile, con $E_{0p} - \beta = 0$, e per approssimazione a primi vicini dove i primi vicini in un reticolo quadrato di passo a sono $\vec{R} = (\pm a, 0); (0, \pm a)$, l'espressione della struttura a bande si semplifica in:

$$E(\vec{k}) = -2 \cdot \gamma_x \cdot \cos(k_x a) - 2 \cdot \gamma_y \cdot \cos(k_y a)$$

L'orbitale di sovrapposizione per l'orbitale p_x lungo x negativo ($\gamma_x < 0$) e quello per l'orbitale p_x lungo y positivo ($\gamma_y > 0$) e quindi la struttura a bande è data da:

$$E(\vec{k}) = 2|\gamma_x| \cdot \cos(k_x a) - |\gamma_y| \cdot \cos(k_y a)$$

Essendo le funzioni p_x allungate lungo x allora l'integrale di sovrapposizione γ lungo x sarà maggiore di quello lungo y in modulo ($|\gamma_x| > |\gamma_y|$), quindi avremo $|\gamma_x| = |\gamma_1| = 0.8 \text{ eV}$ e $|\gamma_y| = |\gamma_2| = 0.5 \text{ eV}$, quindi:

$$E(\vec{k}) = 1.6 \cdot \cos(k_x a) - \cos(k_y a).$$

2. I valori nei punti richiesti dal testo avremo:

$$\begin{aligned} E(0, 0) &= 0.6 \text{ eV} \\ E(\pm \frac{\pi}{a}, 0) &= -2.6 \text{ eV} \\ E(0, \pm \frac{\pi}{a}) &= 2.6 \text{ eV} \\ E(\pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}) &= -0.6 \text{ eV}. \end{aligned}$$

La massa efficace è data da

$$\begin{aligned} m_{xx}^* &= \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_x^2} \right]^{-1} = \frac{\hbar^2}{-1.6a^2 \cos(k_x a)} \\ m_{yy}^* &= \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_y^2} \right]^{-1} = \frac{\hbar^2}{a^2 \cos(k_y a)} \end{aligned}$$

3. Per determinare il k_F osserviamo che il numero di k permessi deve uguagliare il numero di elettroni totali nel sistema. Essendo il reticolo quadrato con N^2 atomi monovalenti il numero di elettroni di valenza è uguale al numero

N^2 di atomi nel sistema. Pertanto dal rapporto tra il volume occupato dai valori di k permessi (πk_F^2) e il volume di uno stato k ($V = (2\pi/L)^2$) e considerando la degenerazione di spin otteniamo:

$$2 \cdot \frac{\pi k_F^2}{(2\pi/Na)^2} = N^2 \longrightarrow k_F = \frac{\sqrt{2\pi}}{a} < \frac{\pi}{a}.$$

quindi il cerchio di Fermi è tutto interno alla prima zona di Brillouin e gli stati sul perimetro della ZB sono tutti vuoti a $T=0$.

5.4 Esercizio 4

1. Nel regime intrinseco che si osserva nei semiconduttori drogati per temperatura sufficientemente alta, la densità totale dei portatori è approssimativamente pari a quella dei soli portatori intrinseci. Procediamo pertanto a determinare se, in qualche intervallo di alte temperature, la banda proibita così determinata è costante (come deve nel caso dei portatori intrinseci).

Ipotizziamo dunque che alle temperature più alte sia in regime intrinseco e sfruttiamo la relazione:

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

Conoscendo la concentrazione dei portatori intrinseci a due temperature si può quindi ricavare il valore dell'energia di gap:

$$\frac{n_i(900K)}{n_i(800K)} = \left(\frac{900K}{800K} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{E_G}{2K_B} \left(\frac{1}{900K} - \frac{1}{800K} \right) \right].$$

Invertendo si ha

$$E_G = -\frac{2K_B}{\frac{1}{800K} - \frac{1}{900K}} \ln \left[\frac{n_i(800K)}{n_i(900K)} \left(\frac{900K}{800K} \right)^{3/2} \right] = 1 \text{ eV}.$$

La stessa cosa la possiamo fare con le successive coppie di temperature:

$$E_G = -\frac{2K_B}{\frac{1}{700K} - \frac{1}{800K}} \ln \left[\frac{n_i(700K)}{n_i(800K)} \left(\frac{800K}{700K} \right)^{3/2} \right] = 1 \text{ eV}.$$

$$E_G = -\frac{2K_B}{\frac{1}{600K} - \frac{1}{700K}} \ln \left[\frac{n_i(600K)}{n_i(700K)} \left(\frac{700K}{600K} \right)^{3/2} \right] = 0.984 \text{ eV}.$$

$$E_G = -\frac{2K_B}{\frac{1}{500K} - \frac{1}{600K}} \ln \left[\frac{n_i(500K)}{n_i(600K)} \left(\frac{600K}{500K} \right)^{3/2} \right] = 0.915 \text{ eV}.$$

Pertanto in questa regione di temperature tra 900K e 700K la gap è costante, pertanto siamo giustificati a considerare questo regime intrinseco, la gap vale quindi 1 eV. Alle temperature più basse non siamo in regime intrinseco.

2. Possiamo quindi pensare che la concentrazione dei donatori influenza quella totale dei portatori solo a 600 K e 500 K. Cerchiamo di determinare la concentrazione dei donatori, supposti essere completamente ionizzati, come verificheremo anche alla fine, a partire dal valore della concentrazione totale dei portatori alle due temperature più basse utilizzando la legge d'azione di massa e l'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:

$$N_d = n(T) - \frac{n_i^2(T)}{n(T)} = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

dove $n(T)$ è il dato dell'esercizio. Notiamo che lo stesso valore N_d viene ottenuto utilizzando indistintamente i valori di $n(T)$ e di $n_i(T)$ a 500K o a 600K. Infine, le densità di portatori intrinseci a 500K e 600K possono essere calcolate dal valore a 900K, infatti a tale temperatura siamo in regime intrinseco, quindi il dato dell'esercizio corrisponde alla densità di portatori intrinseci:

$$n_i(500K) = n_i(900K) \left(\frac{500}{900} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2K_B} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{900} \right)} = 2.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3},$$

$$n_i(600K) = n_i(900K) \left(\frac{600}{900} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2K_B} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{900} \right)} = 2.36 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}.$$

Notiamo che per entrambe le temperature la densità di portatori intrinseci è leggermente minore della densità di portatori totali, confermando il regime intermedio a queste temperature. Inoltre, a 600 K $n(T)$ è maggiore di N_d , mentre a 500 K $n(T)$ è confrontabile con N_d , quindi 600 K sarà vicino al confine tra regime intrinseco e estrinseco, 500 K dentro il regime estrinseco.

3. La coincidenza dei due valori ottenuti per N_d alle due temperature conferma che a queste temperature essi sono completamente ionizzati, pertanto l'energia di ionizzazione deve essere sicuramente inferiore a 500K, ossia 43 meV.