Prova scritta di Materia Condensata del 14 Febbraio 2011

Prof. Paolo Calvani – Prof. Mario Capizzi

Esercizio 1

Si consideri una catena di atomi bivalenti disposta lungo *x*, con passo reticolare a =2,2 Å. Utilizzando il metodo del legame forte (tight binding) limitato ai primi vicini, con una base composta da un orbitale di tipo p_x e uno di tipo *s*:

a) - scrivere l'espressione esplicita dell'energia delle due bande utilizzando la relazione:

$$E_i(k) = \varepsilon_i - \alpha_i - \sum_{\vec{R}} \gamma_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

dove $i = p,s$; $\varepsilon_p - \alpha_p = -5{,}0$ eV, $\varepsilon_s - \alpha_s = 5{,}0$ eV e gli integrali di sovrapposizione valgono $|\gamma_p|$ = 2,5 eV e $|\gamma_s|$ = 2,0 eV;

- disegnare schematicamente *E(k)* nella I zona di Brillouin riportando la scala delle energie in eV e dire se il sistema è isolante o metallico;

b) - trovare la minima e massima energia che può avere un fotone per essere assorbito dando luogo a una transizione interbanda;

- trovare, per ciascuna delle due bande, la massa efficace degli elettroni a $k = 0$;

c) Supponendo ora il sistema tridimensionale, trovare:

- la densità di elettroni, a 800 K, al fondo della banda di energia più alta;
- la conducibilità elettrica della catena a 800 K, assumendo che il tempo medio fra due urti sia lo stesso per elettroni e lacune, con $\tau = 4{,}4 \times 10^{-13}$ s.

d) Supponendo che, in 3D, nel materiale ci sia invece una concentrazione di elettroni liberi pari a $1{,}1\times10^{21}$ cm^{-3} a T = 0, dire se le energie minima e massima di cui al punto b) cambiano a T=0 ed, eventualmente, in quale misura.

Densità di portatori intrinseci:

$$n_i(T) = 2\left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}}$$

(m_e e m_h sono rispettivamente le masse efficaci degli elettroni e delle lacune ed E_G è l'energia della gap);

Energia di Fermi (la massa efficace degli elettroni si può supporre costante in tutta la banda):

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}}$$

Esercizio 2

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, misurata a diverse temperature

T (K)	10^{-2}	10^{-1}	1	10	30	500	600
C_v ($erg \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}$)	8,532	85,32	876,4	31,9 x10^3	657x10^3	180x10^5	1,93x10^7

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 chimico del metallo (la tavola degli elementi è consultabile in aula).

Seguono le formule della capacità termica reticolare per unità di volume, del vettore d'onda di Debye, della capacità termica elettronica per unità di volume, dell'energia di Fermi.

$$C_v^r = \frac{12\pi^4}{5} n k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 ; K_D = \left(6\pi^2 n\right)^{1/3};$$

$$C_v^e = \frac{\pi^2}{2} n Z k_B \left(\frac{k_B T}{E_F}\right); E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e^*}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3};$$

Costanti e fattori di conversione relativi ai due esercizi

k_B = 1,38x10^{-16} $erg \cdot K^{-1}$

$\hbar$ = 1,05x10^{-27} erg·s = 1,05x10^{-34} J·s;

m_0=0.911x10^{-27} g

e =1,6×10^{-19} C

1 *u.m.a.* =1,66 x10^{-24} g

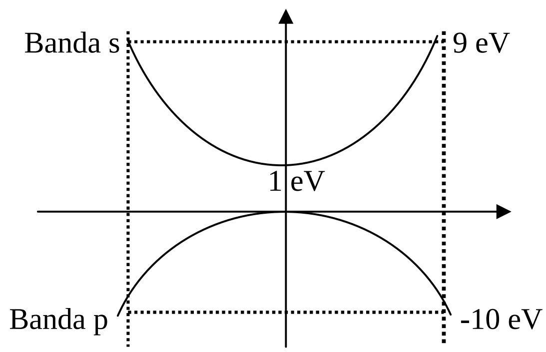
1 eV =1.6×10^{-12} erg = 11605 K = 8066 cm^{-1}

Esercizio 1-Soluzione

a) Poiché γ_p<0, = γ_p=-2,5 eV = -4,0×10^{-12} erg e poiché γ_s>0, γ_s= +2,0 eV = 3,2×10^{-12} erg

$$E_p(k) = \varepsilon_p - \alpha_p - \gamma_p\left(e^{ika} + e^{-ika}\right) = \varepsilon_p - \alpha_p - 2\gamma_p \cos(ka) = -5 + 5\cos(ka)\ [\text{eV}]$$

$$E_s(k) = \varepsilon_s - \alpha_s - \gamma_s\left(e^{ika} + e^{-ika}\right) = \varepsilon_s - \alpha_s - 2\gamma_s \cos(ka) = 5 - 4\cos(ka)\ [\text{eV}]$$



Poiché gli atomi sono bivalenti e non vi e' sovrapposizione fra le due bande il sistema è isolante (banda *p* piena, banda *s* vuota)

b) L'energia dei fotoni per la creazione della coppia elettrone-buca va da 1 eV a 19 eV.
La massa efficace è:

$$\frac{\partial E_p(k)}{\partial k} = 2\gamma_p a \sin(ka); \quad \frac{\partial^2 E_p(k)}{\partial k^2} = 2\gamma_p a^2 \cos(ka); \quad m_p^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma_p a^2 \cos(ka)};$$

$$\text{A } k = 0,\ m_p^* = -\frac{(1{,}05\times10^{-27})^2}{2\times4\times10^{-12}\times(2{,}2\times10^{-8})^2} = -2{,}8\times10^{-28}\ \text{g}$$

$$\frac{\partial E_s(k)}{\partial k} = 2\gamma_s a \sin(ka); \quad \frac{\partial^2 E_p(k)}{\partial k^2} = 2\gamma_s a^2 \cos(ka); \quad m_s^* = \frac{\hbar^2}{2\gamma_s a^2 \cos(ka)};$$

$$\text{A } k = 0,\ m_s^* = \frac{(1{,}05\times10^{-27})^2}{2\times3{,}2\times10^{-12}\times(2{,}2\times10^{-8})^2} = 3{,}6\times10^{-28}\ \text{g}$$

c) Poiché $m^*{}_p = -m_h;\ m^*{}_s = m_e$, la densità di elettroni a 800 K è

$$n_i(T) = 2\left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left(m_e m_h\right)^{3/4} e^{-\frac{E_G}{2k_BT}} = 2\left(\frac{1{,}38\times10^{-16}\times800}{2\pi(1{,}05\times10^{-27})^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(3{,}5\times10^{-28}\times2{,}8\times10^{-28}\right)^{\frac{3}{4}}\exp\left(-11600/1600\right) =$$

$$= 4{,}0\times10^{57}\times5{,}5\times10^{-42}\times7{,}1\times10^{-4} = 1{,}6\times10^{16}\ \text{cm}^{-3}$$

$$\sigma = q\left(n\mu_e + p\mu_h\right) = en_i\left(\mu_e + \mu_h\right) = en_i\left(\frac{e\tau}{m_e} + \frac{e\tau}{m_h}\right) = e^2 n_i \tau\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) =$$

$$= \left(1{,}6\times10^{-19}\right)^2\times1{,}6\times10^{22}\times4{,}4\times10^{-13}\left(\frac{1}{3{,}5\times10^{-31}} + \frac{1}{2{,}8\times10^{-31}}\right) = 1140\ \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$$

d) In presenza di 10^{21} elettroni per cm^3 dovuti, per esempio, a drogaggio con donori, si ha un semiconduttore degenere, ossia un semimetallo, per il quale valgono le formule dei metalli. A T=0, l'energia massima degli elettroni in banda di conduzione e' quella di Fermi

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{(1.05\times10^{-27})^2}{2\times3{,}5\times10^{-28}}\left(3\pi^2\times1{,}1\times10^{21}\right)^{\frac{2}{3}} =$$

$$1{,}57\times10^{-27}\times10{,}2\times10^{14} = 1{,}6\times10^{-12}\ \text{erg} = 1{,}0\ \text{eV}$$

Pertanto la transizione di energia minima diventa quella tra il massimo della banda di valenza e il primo stato vuoto in banda di conduzione, a k_F e a 1 eV sopra il minimo della banda di conduzione. Tale transizione e' percio' indiretta e puo' avvenire, con creazione o distruzione simultanea di un fonone, a 2 eV (l'energia del fonone e' tipicamente fra 10 e 50 meV, a seconda del materiale). La transizione di energia massima si ha sempre a 19 eV.
Per completezza, se volessimo considerare solo transizioni dirette, o verticali nello spazio reciproco, ma
non era questa la domanda, dovremmo sommare l'energia degli elettroni *e delle lacune a* k_F, $E_h(k_F)$, all'energia della gap.
Poiche k_F *dipende solo* dalla densita' dei portatori, ha lo stesso valore per lacune ed elettroni. Non cosi'
L'energia, che dipende inversamente dalla massa, per cui l'energia delle lacune a k_F e'

$$E_h(k_F) = E_F \frac{m_e^*}{m_h^*} = 1\frac{2{,}8}{3{,}5} = 0{,}8\,eV$$

per cui l energia minima per transizioni dirette, non assistite da fononi, e' 2,8 eV, quella massima e' sempre 19 eV.

Esercizio 2 - Soluzione

1) La capacita' termica misurata per 1 cm^{-3} di materiale e' uguale alla capacita' termica per unita' di volume data dalle formule allegate al testo. I valori misurati indicano chiaramente che:

- fino a T=1 K la capacita' termica e' lineare con T ed e' pertanto data per la maggior parte dal solo contributo elettronico;
- per $1 \le T \le 10$ K cresce circa con la temperatura al cubo, per cui e' data prevalentemente, ma non solo, dal solo contributo reticolare;
- per $T \ge 500$ K ha un andamento circa costante e si può quindi usare il limite classico della legge di Dulong e Petit.

Pertanto, dalle formule date e dai valori della capacita' termica misurata alle T piu' basse, si ottiene

$$853\,erg\cdot cm^{-3}\cdot K^{-2} = \frac{\pi^2}{2} nZk_B\left(\frac{k_B}{\varepsilon_F}\right) = \frac{\pi^2}{2} nZk_B\left(k_B\times\frac{2m_e^*}{\hbar^2\left(3\pi^2 n\right)^{2/3}}\right)$$

$$n^{1/3} = \frac{2}{\pi^2}\frac{1}{Zk_B^2}\frac{\hbar^2\left(3\pi^2\right)^{2/3}}{2m_e^*}\times853 =$$

$$= \frac{2}{\pi^2}\frac{1}{\left(1{,}38\times10^{-16}\right)^2}\frac{\left(1{,}05\times10^{-27}\right)^2}{2\times1{,}46\times0.911\times10^{-27}}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\times853 = \frac{1{,}8\times10^{-50}}{5{,}0\times10^{-58}} = 3{,}6\times10^7\ \text{cm}^{-1}$$

$$n = \left(3{,}6\times10^7\right)^3 = 4{,}66\times10^{22}\ \text{cm}^{-3}$$

I valori della capacita' termica *totale* C_v misurati fra 1 e 30 K, sottratti del contributo elettronico lineare con la temperatura, permettono di ricavare il contributo reticolare e il coefficiente A che moltiplica T^3, in cui la temperatura di Debye e' l'unica incognita

$$C_v^r = C_v - C_v^e = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = AT^3$$

T (K)	10^{-2}	10^{-1}	1	10	30
C_v^r (erg· cm^{-3}· K^{-1})	0	0,02	23,4	23,4 x10^3	631,8x10^3

da cui si ricava

$$C_v^r = C_v - C_v^e = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = AT^3 = 23{,}4 \times T^3 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$$

Di qui:

$$\Theta_D = \left(\frac{12\pi^4}{5} \frac{nk_B}{A}\right)^{1/3} = \left(\frac{12\pi^4}{5 \times 23{,}4} 4{,}66 \times 10^{22} \times 1{,}38 \times 10^{-16}\right)^{1/3} = 400\,\text{K}$$

Inoltre, dalle relazioni valide nel modello di Drude per una velocita' del suono isotropa, si ottiene

$$\hbar\omega_D = \hbar v_s k_D = k_B \Theta_D$$

$$v_s = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar k_D} = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar \left(6\pi^2 n\right)^{1/3}} = \frac{1{,}38 \times 10^{-16} \times 400}{1{,}05 \times 10^{-27} \times \left(6\pi^2 \times 4{,}66 \times 10^{22}\right)^{1/3}} = 3{,}75 \times 10^5 \; cm \cdot s^{-1}$$

2)
In un reticolo cubico a corpo centrato, di parametro reticolare a e base monoatomica, si hanno 2 atomi di massa M per cella unitaria. Poiche' gli atomi sono monovalenti, la densita' di elettroni di valenza e' pari a quella degli atomi, per cui

$$\frac{2}{a^3} = n; \qquad a = \left(\frac{2}{n}\right)^{1/3} = \left(\frac{2}{4{,}66 \times 10^{22}}\right)^{1/3} = 3{,}5 \times 10^{-8} \; cm$$

$$0.53 = \frac{M}{V} = \rho = \frac{2}{a^3} M_{at} = nM_{at}$$

$$M_{at} = \frac{0.53}{n} = \frac{0.53}{4{,}66 \times 10^{22}} = 11{,}4 \times 10^{-24} g = 6{,}9 \; u.a.$$

3) metallo monoatomico, 6,9 u.a. $\Rightarrow$ litio