

Prova scritta di Materia Condensata del 19 Settembre 2011

Prof. Paolo Calvani – Prof. Mario Capizzi

Esercizio 1

Si consideri un semiconduttore che subisce una transizione di fase strutturale, da reticolo cubico semplice (SC) a reticolo cubico a corpo centrato (BCC), quando la sua temperatura supera la temperatura critica T_c . Sapendo che in questa transizione non varia la densità ρ del solido e che il parametro reticolare nella fase SC è $a_{SC} = 0.200$ nm a T_c :

- 1) Determinare la distanza fra atomi primi vicini d_{BCC} nella fase BCC.
- 2) Nell'ipotesi che la banda di conduzione derivi da un orbitale atomico di tipo s e quella di valenza da un orbitale atomico di tipo p , disegnare lo schema a bande e determinare se la gap è diretta o indiretta e il suo valore nella fase SC (in approssimazione a legame forte limitata ai primi vicini).

$$\varepsilon_j(\vec{k}) = E_j - \beta_j - \gamma_j \sum_{n.n.} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad \text{dove } j = s, p \text{ è l'indice di banda, la somma è limitata ai primi vicini, e}$$

$$\beta_j = -\int \Delta V(\vec{r}) |\psi_j(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

$$\gamma_j(\vec{R}) = -\int \psi_j^*(\vec{r}) \Delta V(\vec{r}) \psi_j(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

con ψ_j autofunzione dell'Hamiltoniana atomica e V correzione al potenziale del singolo atomo dovuta agli altri atomi del cristallo.

Nella fase SC si abbia

$$E_s - E_p - \beta_s + \beta_p = 10 \text{ eV}; \quad |\gamma_p| = 0.5 \text{ eV}; \quad |\gamma_s| = 1 \text{ eV}$$

- 3) Indicare se la gap diminuisce o aumenta nel passaggio dalla fase SC alla fase BCC, motivando la scelta. Si trascurino variazioni di β alla transizione di fase. Si ricorda che per un reticolo BCC

$$\varepsilon(\vec{k}) = E - \beta - 8\gamma \cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) \cos(k_z \frac{a}{2})$$

Esercizio 2

Un solido che cristallizza in una struttura cubica a corpo centrato (BCC) con lato del cubo $a = 4,0$ Å e base biatomica, presenta i seguenti modi fononici, triplamente degeneri:

$$\omega_{ac} = 88 \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{ott} = 180 \text{ cm}^{-1}$$

a) Determinare la temperatura di Debye T_D del solido, ricordando che $k_D = \sqrt[3]{6\pi^2 n}$ dove n = numero di ioni per unità di volume.

b) Trovare il calore specifico c_v per unità di volume:

1. per $T=10$ K;

2. per $T > 700$ K.

Giustificare i modelli e le approssimazioni utilizzate.

$$\hbar = 1,05 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}; \quad k_B = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}; \quad c = 3,0 \times 10^{10} \text{ cm/s};$$

$$\text{nel modello di Debye, il contributo di un modo vibrazionale è } c_v = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 nk_B$$

Soluzioni

1° esercizio

1)

$$d_{CS} = a_{CS} = 0.2 \text{ nm}$$

La densità del materiale non cambia alla transizione di fase, mentre cambia il numero di atomi per cella unitaria: la BCC contiene 2 atomi, mentre la SC contiene 1 solo atomo. Pertanto, se M è la massa atomica,

$$\rho_{BCC} = \frac{2M}{a_{BCC}^3} = \rho_{SC} = \frac{1M}{a_{SC}^3}; \quad a_{BCC}^3 = 2a_{SC}^3; \quad a_{BCC} = \sqrt[3]{2} a_{SC} = 0.252 \text{ nm}$$

da cui

$$d_{BCC} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{BCC} = \frac{\sqrt{3}}{2} 0.252 = 0.218 \text{ nm}$$

2)

$$\bar{R} = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$$

$$\varepsilon_s(\bar{k}) = E_s - \beta_s - |\gamma_s| \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} \right) = E_s - \beta_s - 2|\gamma_s| (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

Poiché γ_s è positivo, il *minimo della banda di conduzione* è al punto Γ ($k=0$) ove l'energia vale

$$\varepsilon_s(\bar{k} = 0) = E_s - \beta_s - 6|\gamma_s| = E_s - \beta_s - 6 \times 1 \text{ eV}$$

Analogamente per la banda di valenza p , nel caso, *p.e.*, di orbitale atomico p_z , si ha

$$\varepsilon_{pz}(\bar{k}) = E_p - \beta_p - |\gamma_{pz}| \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} \right) = E_p - \beta_p - 2|\gamma_{pz}| (\cos k_x a + \cos k_y a - \cos k_z a)$$

in quanto l'integrale γ_p per funzioni atomiche p_z è positivo nelle direzioni x e y , negativo nella direzione z . Situazione analoga si ha per gli orbitali atomici p_x e p_y , salvo che il segno meno compare nella direzione x nel primo caso e in quella y nel secondo caso. Quindi la banda p_z ha un minimo a bordo zona al punto $(0, 0, \pm\pi/a)$ dato da

$$\varepsilon_{pz}(\bar{k} = 0, 0, \pm\pi/a) = E_p - \beta_p - 6|\gamma_p| = E_p - \beta_p - 6 \times 0,5 \text{ eV}$$

e massimi nei punti $(\pm\pi/a, \pm\pi/a, 0)$ dati da

$$\varepsilon_{pz}(\bar{k} = \pm\pi/a, \pm\pi/a, 0) = E_p - \beta_p + 6|\gamma_p| = E_p - \beta_p + 6 \times 0,5 \text{ eV}$$

(per gli orbitali p_x e p_y , si avrebbe la stessa situazione, scambiando opportunamente gli indici).

La gap è perciò *indiretta*, e vale

$$E_g = E_s - \beta_s - 6\gamma_s - (E_p - \beta_p + 2|\gamma_p|) = (E_s - \beta_s - E_p + \beta_p) - 6\gamma_s - 6|\gamma_p| = (10 - 6 - 3) = 1 \text{ eV}$$

3)

Usando la formula data, si trova che la banda di conduzione è

$$\varepsilon_s(\Gamma) = E_s - \beta_s - 8\gamma_s \cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) \cos(k_z \frac{a}{2}) = E_s - \beta_s - 8\gamma_s$$

con un *minimo* a Γ .

Nel BCC gli ioni primi vicini giacciono su piani diversi e quindi γ è sempre negativo. Pertanto per la banda di valenza si ha

$$\varepsilon_p(\Gamma) = E_p - \beta_p + 8|\gamma_p| \cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) \cos(k_z \frac{a}{2}) = E_p - \beta_p + 8|\gamma_p|$$

con un *massimo* a Γ .

Nel BCC perciò la gap è diretta e vale

$$E_g = E_s - \beta_s - 8\gamma_s - (E_p - \beta_p + 8|\gamma_p|) = E_s - \beta_s - E_p + \beta_p - 8\gamma_s - 8|\gamma_p| = 10 - 8(\gamma_s + |\gamma_p|) eV$$

- Nel limite di distanza infinita fra gli atomi, ossia di atomi non interagenti, la gap certamente aumenta per tornare ad essere la distanza $E_p - E_s$ fra i livelli atomici (in questo limite anche V va a zero, e quindi β).
- Sappiamo che l'integrale β non cambia nel passaggio da SC a BCC. Cambia invece l'integrale di trasferimento γ , il cui valore in modulo diminuisce all'aumentare della distanza fra atomi primi vicini. Infatti, le funzioni atomiche hanno una dipendenza esponenziale dalla distanza dal nucleo e i due nuclei sono su siti primi vicini la cui distanza R aumenta nel passaggio da SC a BCC a densità costante. Pertanto tenderanno a diminuire sia la larghezza della banda di valenza (p) che di quella di conduzione (s), motivo per cui la *gap aumenterà*.
- Inoltre si deve tenere anche conto di un fattore di struttura che differenzia il contributo degli integrali di trasferimento nel passaggio da SC a BCC. La differenza fra le gap è infatti data da

$$E_g^{SC} - E_g^{BCC} = -6\gamma_s^{SC} - 2|\gamma_p^{SC}| + 8(\gamma_s^{BCC} + |\gamma_p^{BCC}|);$$

quantità che, a meno di combinazioni particolari, è positiva. Quindi la gap aumenterà anche tenendo conto del fattore di struttura.

2° esercizio

a)

La temperatura di Debye è

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s k_D}{k_B}$$

$$v_s = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=0} = 88 \cdot 2\pi c \frac{a}{2} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)_{k=0} = 88\pi c a = 3,3 \times 10^5 \text{ cm/s}$$

$$k_D = \sqrt[3]{6\pi^2 n} = \frac{\sqrt[3]{6\pi^2 \cdot 4}}{a} = 1,51 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Quindi

$$T_D = \frac{1,05 \times 10^{-27} \times 3,3 \times 10^5 \times 1,51 \times 10^8}{1,38 \times 10^{-16}} = 379 \text{ K}$$

b)

Quindi, a 10 K, $T \ll T_D$ e varrà il modello di Debye:

$$c_v(10 \text{ K}) = \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 n k_B = \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{10}{379}\right)^3 \frac{4}{a^3} 1,38 \times 10^{-16} = 3,7 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3 \text{ K}$$

Inoltre in Kelvin, l'energia del modo ottico corrisponde a

$$T_0 = hc\omega_0 / k_B = 1,44 \times 180 = 259 \text{ K}$$

Pertanto a 10 K non si avrà eccitazione di alcun modo ottico e l'approssimazione di Debye sarà molto buona, mentre per T dell'ordine di 250 K saranno eccitati anche i modi ottici per i quali una dispersione lineare è una cattiva descrizione della loro effettiva dispersione (energia poco dipendente dal quasimomento).

A $T > 700 \text{ K}$ si ha $T \gg T_D$. Quindi vale il limite classico con 4 atomi x 3 modi vibrazionali per cella:

$$c_v(700 \text{ K}) = 3nk_B = \frac{3 \cdot 4}{a^3} k_B = 2,6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3 \text{ K}$$