

### 16/7/2018 es. 3

1) Stabilire quali sono gli atomi di Cu e quali quelli di O.

cella cubica rappresentata: 2 atomi neri + 4 bianchi => Cu:O=1:2 quindi Cu=nero, O=bianco

2) quali sono i reticoli di Bravais: (i) dei soli atomi di Cu, (ii) dei soli atomi di O, (iii) del composto nel suo insieme.

(i) sottoreticolo Cu: BCC

(ii) sottoreticolo O: FCC (compatibile anche per il fatto che in una cella cubica ci stanno 2 siti BCC e 4 FCC)

(iii) è un SC con base di 6 atomi: va escluso il BCC (unica possibile alternativa) perché se ci si muove per traslazione ad es. da un vertice al centro, la disposizione degli O cambia di orientazione.

3. La cella cubica mostrata in figura è la cella primitiva? Descriverla.

Detto a il lato cubo:

$\mathbf{a}_1 = a(100)$ ,  $\mathbf{a}_2 = a(010)$ ,  $\mathbf{a}_3 = a(001)$ ;

$\mathbf{d}_{Cu1} = a(000)$ ,  $\mathbf{d}_{Cu2} = a/2(111)$ ,  $\mathbf{d}_{O1} = a/4(111)$ ,  $\mathbf{d}_{O2} = a/4(331)$ ,  $\mathbf{d}_{O3} = a/4(313)$ ,  $\mathbf{d}_{O4} = a/4(133)$

4. Calcolare il fattore di struttura in funzione dei fattori di forma atomici.

$\mathbf{K} = 2\pi/a(n_1, n_2, n_3)$

$S(\mathbf{K}) = f_{Cu} [1 + \exp(i\pi(n_1 + n_2 + n_3))] +$

$+ f_O [\exp(i\pi/2(n_1 + n_2 + n_3)) + \exp(i\pi/2(3n_1 + 3n_2 + 3n_3)) + \exp(i\pi/2(3n_1 + n_2 + 3n_3)) + \exp(i\pi/2(n_1 + 3n_2 + 3n_3))] =$

$= f_{Cu} [1 + (-1)^{(n_1 + n_2 + n_3)}] + f_O [i^{(n_1 + n_2 + n_3)} + i^{(3n_1 + 3n_2 + 3n_3)} + i^{(3n_1 + n_2 + 3n_3)} + i^{(n_1 + 3n_2 + 3n_3)}]$

E' possibile fare un'opportuna scelta dell'origine in modo tale che il fattore di struttura sia reale?

L' origine NON deve essere un atomo di Cu perché non c'è simmetria di inversione.

Piuttosto, un atomo di O. Sottraiamo  $a/4(111)$  a tutte le posizioni atomiche (ripiegando poi dentro la cella quelle che escono):

$\mathbf{d}_{Cu1} = a(000) \Rightarrow -a/4(111)$

$\mathbf{d}_{Cu2} = a/2(111) \Rightarrow a/4(111)$

$\mathbf{d}_{O1} = a/4(111) \Rightarrow (000)$

$\mathbf{d}_{O2} = a/4(331) \Rightarrow a/2(110)$

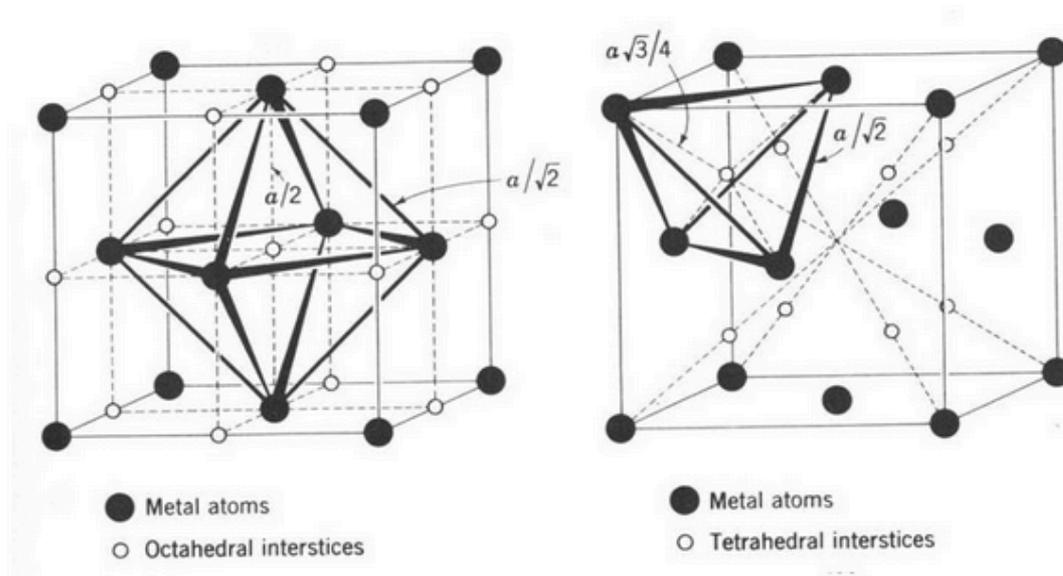
$\mathbf{d}_{O3} = a/4(313) \Rightarrow a/2(101)$

$\mathbf{d}_{O4} = a/4(133) \Rightarrow a/2(011)$

$S(\mathbf{K}) = f_{Cu} [\exp(-i\pi/2(n_1 + n_2 + n_3)) + cc] + f_O [1 + (-1)^{(n_1 + n_2)} + (-1)^{(n_1 + n_3)} + (-1)^{(n_2 + n_3)}]$

$= 2 f_{Cu} \cos(\pi/2(n_1 + n_2 + n_3)) + f_O [1 + (-1)^{(n_1 + n_2)} + (-1)^{(n_1 + n_3)} + (-1)^{(n_2 + n_3)}]$

# FCC Interstitial Sites



Source: C. Barrett and T.B. Massalski, Structure of Metals, 3<sup>rd</sup> Revised Edition, Pergamon, 1980.

3. Considerando i siti FCC occupati da sfere rigide che si toccano senza sovrapposizione, calcolare qual è il raggio massimo di una sfera che potrebbe occupare il sito interstiziale ottaedrico.

$$r_{\text{FCC}} = a/4 \cdot \sqrt{2}; \text{ confrontare lunghezze su uno spigolo: } r_{\text{interst}} = a/2 - r_{\text{FCC}} = a(1/2 - \sqrt{2}/4)$$

$$\Rightarrow r_{\text{interst}} / r_{\text{FCC}} = (1/2 - \sqrt{2}/4) / (\sqrt{2}/4) = 0.414$$

4. Dare la stessa quantità per una sfera che potrebbe occupare il sito interstiziale tetraedrico. Quale dei due siti interstiziali offre un volume maggiore?

$$\text{Distanza sito FCC - sito interst.} = a \cdot \sqrt{3}/4 \Rightarrow r_{\text{interst}} = a \cdot \sqrt{3}/4 - r_{\text{FCC}} = a \cdot \sqrt{3}/4 - a \cdot \sqrt{2}/4 = a/4(\sqrt{3} - \sqrt{2})$$

$$\Rightarrow r_{\text{interst}} / r_{\text{FCC}} = (\sqrt{3} - \sqrt{2}) / \sqrt{2} = 0.22 \Rightarrow \text{il sito ottaedrico offre un volume maggiore}$$

5. Calcolare il fattore di struttura di un ipotetico composto con Fe nei siti FCC e C nei siti interstiziali ottaedrici.

I siti ottaedrici formano anch'essi un reticolo FCC. Il composto è un FCC con base 2:

$$\mathbf{a}_1 = a/2(110), \mathbf{a}_2 = a/2(101), \mathbf{a}_3 = a/2(011);$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi/a(1,1,-1), \mathbf{b}_2 = 2\pi/a(1,-1,1), \mathbf{b}_3 = 2\pi/a(-1,1,1); \mathbf{K} = 2\pi/a(n_1+n_2-n_3, n_1-n_2+n_3, -n_1+n_2+n_3)$$

$$\mathbf{d}_{\text{Fe}} = a(000), \mathbf{d}_{\text{C}} = a/2(100),$$

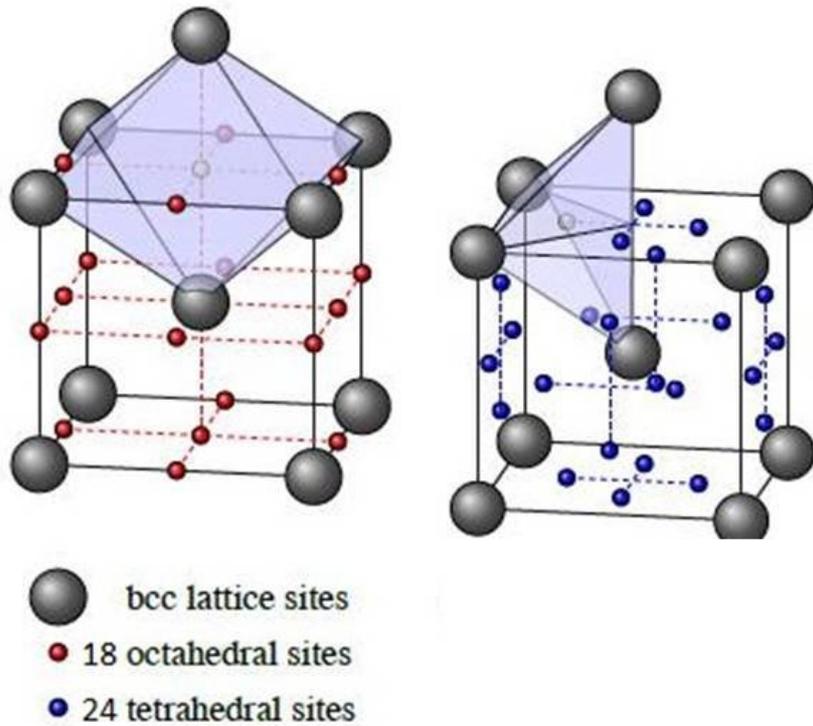
$$S(\mathbf{K}) = f_{\text{Fe}} + f_{\text{C}} [\exp(i2\pi/a(n_1+n_2-n_3, n_1-n_2+n_3, -n_1+n_2+n_3) \cdot a/2(100))] = f_{\text{Fe}} + f_{\text{C}} \cdot (-1)^{(n_1+n_2-n_3)}$$

6. Se i fattori di forma atomici del Fe e del C fossero uguali, per quali vettori K si avrebbe interferenza costruttiva? A quale reticolo corrisponderebbero?

$$S(\mathbf{K}) = f_{\text{Fe}} [1 + (-1)^{(n_1+n_2-n_3)}] \neq 0 \text{ se } n_1+n_2-n_3 = \text{pari} = 2m_3$$

$$\Rightarrow n_1-n_2+n_3 = n_1+n_2-n_3 - 2n_2 = 2m_2; -n_1+n_2+n_3 = n_1+n_2-n_3 - 2n_1 = 2m_1. \text{ quindi } \mathbf{K} = \pi/a(m_3, m_2, m_1)$$

che è il generico vettore reciproco di un reticolo SC di lato  $a/2$  (come intuibile dal reticolo diretto).



7. Quanti sono i siti interstiziali ottaedrici in struttura BCC nella cella cubica convenzionale? indicarne uno rappresentativo sul disegno.

6 se consideriamo solo quelli appartenenti alla cella

8. Quanti sono dunque i siti interstiziali (sottintendere: ottaedrici) disponibili per ogni sito BCC?

3 (pensare anche così: ogni sito ne ha 3 interstiziali "di sua competenza" nel verso positivo di una terna di assi cartesiani centrati in esso)

9. Spiegare perché un atomo in un sito interstiziale ottaedrico in un reticolo BCC può indurre una distorsione della struttura cristallina, mentre non è così nel caso FCC.

Nel BCC ci sono siti interstiziali ottaedrici che hanno più vicini 2 atomi a distanza  $a/2$  e altri 4 a distanza  $a\sqrt{2}/2$ ; nel FCC sono tutti a distanza  $a/2$

17/6/2019 es. 2

Esercizio 2: Diffrazione da struttura cristallina zincoblenda

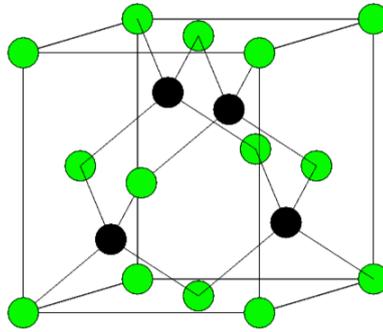
Si consideri un semiconduttore cristallino con struttura zincoblenda, ad es. ZnSe. In tutto l'esercizio si descriva la struttura in questione *con riferimento alla cella cubica convenzionale*.

1. Specificare quanti atomi di ogni tipo ci sono nella cella cubica convenzionale, e scrivere le loro coordinate, considerando l'origine coincidente con uno degli atomi (etichettato "1").
2. Indicando con  $f_1$  e  $f_2$  i fattori di forma atomici dei due tipi atomici, scrivere l'espressione generica del fattore di struttura geometrico  $S(\mathbf{k})$  su un vettore del reticolo reciproco della cella cubica convenzionale.
3. Dimostrare che  $S(\mathbf{k})$  in questa struttura può assumere in generale solo i seguenti valori:

$$4(f_1 + f_2), \quad 4(f_1 - f_2), \quad 4(f_1 \pm if_2),$$

e scrivere le corrispondenti condizioni sui vettori di reticolo reciproco.

4. Perché compaiono i fattori "4" nei valori che assume  $S(\mathbf{k})$ ?



In cella cubica convenzionale: 4 Zn(tipo 1) + 4 Se(tipo 2)

Detto  $a$  il lato cubo, si ha:  $\mathbf{K} = 2\pi/a(h, k, l)$

$\mathbf{d}_{1a} = a(000)$ ,  $\mathbf{d}_{1b} = a/2(110)$ ,  $\mathbf{d}_{1c} = a/2(101)$ ,  $\mathbf{d}_{1d} = a/2(011)$ ,

$\mathbf{d}_{2a} = a/4(111)$ ,  $\mathbf{d}_{2b} = a/4(331)$ ,  $\mathbf{d}_{2c} = a/4(313)$ ,  $\mathbf{d}_{2d} = a/4(133)$

$$S(\mathbf{K}) = (f_1 + f_2 e^{i\pi/2(h+k+l)}) (1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)} + e^{i\pi(h+k)})$$

$$= (f_1 + f_2 \exp(i\pi/2(h+k+l))) (1 + (-1)^{(k+l)} + (-1)^{(h+l)} + (-1)^{(k+h)})$$

$h+k+l$  tali che:

2 pari (es  $h, k$ ) e 1 dispari (es.  $l$ )  $(1 + (-1) + (-1) + (-1)^2) = 0 \Rightarrow S(\mathbf{K}) = 0$

2 dispari (es  $h, k$ ) e 1 pari (es.  $l$ )  $(1 + (-1) + (-1) + (-1)^2) = 0 \Rightarrow S(\mathbf{K}) = 0$

3 dispari ( $h=2H+1$  etc)  $\Rightarrow S(\mathbf{K}) = 4 * (f_1 + f_2 \exp(i\pi/2(2(H+K+L)+3))) = 4 * (f_1 + f_2(-1)^{(H+K+L)}(-i))$   
quindi  $S(\mathbf{K}) = 4 * (f_1 +/- i f_2)$  (+ se  $H+K+L$ =dispari; - se pari)

3 pari ( $h=2H$  etc)  $\Rightarrow S(\mathbf{K}) = 4 * (f_1 + f_2 \exp(i\pi/2(2(H+K+L)))) = 4 * (f_1 + f_2(-1)^{(H+K+L)})$   
quindi  $S(\mathbf{K}) = 4 * (f_1 +/- f_2)$ . (+ se  $H+K+L$ =pari; - se dispari)

20 settembre 2018

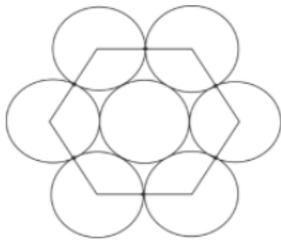
### Esercizio 1: Reticoli 2D e 3D

1. Un'ipotetica sostanza monoatomica cristallizza in una struttura tetragonale centrata. La cella unitaria convenzionale può essere descritta dai vettori primitivi  $(a, 0, 0)$ ,  $(0, a, 0)$ ,  $(0, 0, c)$  con  $c = 3a/2$  e una base costituita da due atomi in posizioni  $(0, 0, 0)$  e  $(a/2, a/2, c/2)$ . Scrivere i vettori primitivi del reticolo reciproco in funzione di  $a$ .
2. Calcolare la frazione di impacchettamento.
3. Passando ora a casi 2D, trovare la frazione di impacchettamento per i reticoli quadrato ed esagonale.

Casi 2D: considerare cerchi anziché sfere. La fraz. di impacchettamento  $f$  è frazione tra aree.

**Quadrato:** 1 cerchio/cella q. lato  $a \Rightarrow A_{\text{occ.}} = \pi(a/2)^2$ ;  $A_{\text{disponibile}} = a^2 \Rightarrow f = \pi(a/2)^2 / a^2 = \pi/4 = 0.785$

**Esagonale:** 1 cerchio/cella romboidale lato  $a \Rightarrow A_{\text{disponibile}} = a^2 \sqrt{3}/2 \Rightarrow f = \pi(a/2)^2 / (a^2 \sqrt{3}/2) = \pi/(2 * \sqrt{3}) = 0.91$



### Esercizio 2: Elettroni liberi

1. Il rame ha una densità di massa  $\rho_m = 8.95 \text{ g/cm}^3$  e resistività elettrica  $\rho = 1.55 \times 10^{-8} \text{ ohm} \cdot \text{m}$  a temperatura ambiente. Supponendo che la massa effettiva degli elettroni nel rame sia pari a quella degli elettroni liberi,  $m_0$ , calcolare:
  - La densità degli elettroni di conduzione
  - L'energia di Fermi  $E_F$  e la velocità di Fermi  $v_F$
2. Stimare la frazione di elettroni eccitati al di sopra del livello di Fermi a temperatura ambiente per Cu e Na, tenendo conto che la massa effettiva degli elettroni nel Na è  $m_{\text{eff}} = 1.2 m_0$ .

Cu e Na hanno  $Z=1$ . Stima molto approssimata:  $\Delta n$  è l'area  $g(E) \cdot f(E)$  sopra  $E_F$ , approssimabile con un triangolo di altezza  $g(E_F)/2$  e di base  $k_B T$ . Sapendo che  $g(E_F) = (3/2)n/E_F$  si ha  $\Delta n/n \approx (3/4) (k_B T/E_F)$  (basterebbe dunque conoscere o calcolare  $n$ , non serve  $m_{\text{eff}}$ )

Se  $k_B T \approx 0.025 \text{ eV}$  e  $E_F \approx 7 \text{ eV} \Rightarrow \Delta n/n \approx (3/4) (0.025/7) \approx 0.3 \%$