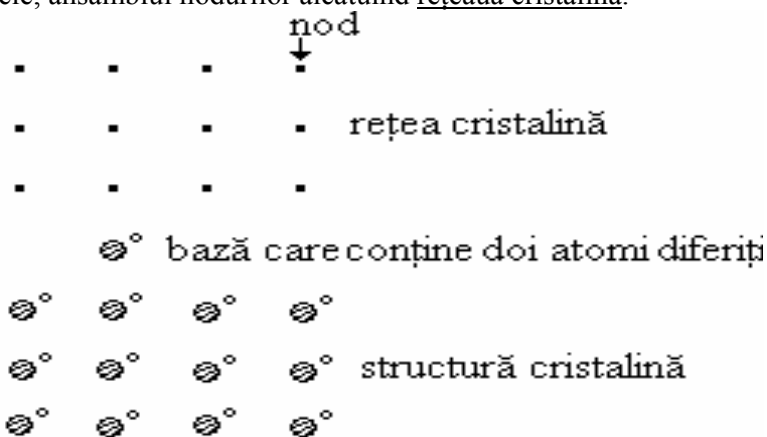


### 3. Elemente de fizica solidului cristalin

#### 3.1. Structura cristalină

Experiențe de difracție cu raze X au dovedit că un cristal este format din aranjamente periodice de atomi.

Un cristal ideal este constituit prin repetarea regulată, infinită, în spațiu a unei unități structurale numită bază. Baza poate conține de la un atom (Cu, Au, Ag) până la  $10^4$  atomi (în cristalele proteinelor). Baza este dispusă în puncte aflate în spațiu și care constituie nodurile unei rețele, ansamblul nodurilor alcătuind rețeaua cristalină.



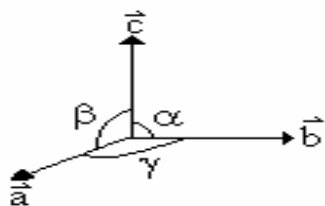
Avem relația logică:

$$\boxed{\text{rețea} + \text{bază} = \text{structură cristalină}}$$

Rețeaua este definită de trei vectori de translație fundamentali  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , astfel încât aranjamentul atomic arată la fel când este văzut dintr-un punct cu vectorul de poziție  $\vec{r}$ , sau din orice alt punct cu vectorul de poziție  $\vec{r}'$ :

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

unde  $n_1, n_2, n_3$  sunt numere întregi. Cel mai mic paralelipiped definit de vectorii necoplanari  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  se numește celulă elementară.



O celulă elementară este caracterizată prin șase elemente de bază:  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  și unghiurile  $\alpha, \beta, \gamma$ . În funcție de simetria celulei elementare, există 14 tipuri de rețele cristaline, grupate în șapte sisteme cristalografice, care diferă prin valorile parametrilor  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \alpha, \beta, \gamma$ .

În cristale reale, din cauza agitației termice, au loc vibrații ale ionilor bazei în jurul nodurilor rețelei. În plus, există defecte structurale, care pot fi vacante (absența unei baze dintr-un nod al rețelei), atomi interstițiali (plasarea suplimentară a unei baze între nodurile rețelei), atomi de impuritate (baze de altă natură decât cele ale rețelei, fie aflate între nodurile rețelei, fie înlocuind o bază a rețelei) etc.

În funcție de natura forțelor de legătură dominante dintre particulele constituente (atomi, ioni, molecule) ale unui cristal, putem avea cristale atomice, ionice, moleculare, metalice etc. În cazul cristalelor atomice și moleculare, forțele de legătură dintre particulele neutre (atomi, molecule) scad foarte rapid cu distanța, putându-se lua în considerare numai interacțiunea dintre particulele vecine. Legătura dintre atomii neutri ai unui cristal este o legătură covalentă (electronii de valență aparțin în egală măsură diferiților atomi). La

cristalele moleculare, momentul de dipol al moleculelor neutre polarizează moleculele vecine, conducând la apariția unor forțe de coeziune foarte slabe în comparație cu cele existente la cristalele covalente. În cristalele ionice există o atracție electrostatică între ionii de semn opus. Cristalele metalice conțin în nodurile rețelei cristaline ioni metalici, iar spațiul dintre acești ioni este ocupat de electronii de valență, care au o mare mobilitate.

Mișcarea de agitație termică nu poate rupe legătura dintre particulele constituentele cristalului, deoarece la temperatura camerei energia mișcării termice este de 0,025 eV, în timp ce energia potențială de interacțiune dintre doi atomi aflați la o distanță  $r = 3 \cdot 10^{-10}$  m este mult mai mare ( $e_0^2/r = 4,8$  eV). Datorită mișcării termice, atomii unui cristal execută oscilații de mică amplitudine în jurul pozițiilor de echilibru.

### 3.2. Capacitatea calorică molară la volum constant

În modelul oscilatorilor independenți se consideră că fiecare atom execută oscilații armonice cu aceeași frecvență  $\nu$ . Deoarece poziția unui atom este dată prin cele trei coordonate ale centrului său de masă, mișcarea atomului este echivalentă cu mișcarea a trei oscilatori armonici liniari independenți. Astfel un atom dintr-o rețea cristalină tridimensională poate executa oscilații armonice după fiecare din cele trei direcții, independent de atomii vecini. Într-un kilomol de cristal există un ansamblu de  $3N_A$  oscilatori armonici.

Energia medie a unui oscilator este dată de formula lui Planck:

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}$$

Energia internă medie a celor  $3N_A$  oscilatori este:

$$\langle U \rangle = 3N_A \langle E \rangle = 3N_A \frac{h\nu}{2} + 3N_A \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \quad (3.1)$$

Capacitatea calorică molară la volum constant este:

$$C_v = \left( \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_v = 3N_A h\nu \left( \frac{-1}{e^{kT} - 1} \right) \left( -\frac{h\nu}{kT^2} \right) e^{kT} \Rightarrow$$
$$C_v = \frac{3N_A k \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \cdot e^{kT}}{(e^{kT} - 1)^2} \quad (3.2)$$

La temperaturi mari ( $kT \gg h\nu$ ) se poate dezvolta exponențiala în serie:

$$e^{kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}, \quad e^{-\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 - \frac{h\nu}{kT}$$

Rezultă:

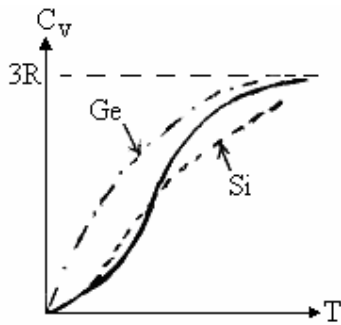
$$C_V = \frac{3N_A k \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right) \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1\right)} = \frac{3N_A k \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)} \Rightarrow$$

$$C_V = 3N_A k = 3R \quad (3.3)$$

Acest rezultat exprimă legea empirică a lui Dulong și Petit (la temperaturi foarte mari capacitatea calorică molară la volum constant este independentă de temperatură și de natura fizică a cristalului). Totuși, unele cristale (Si, B) au capacitatea calorică molară la volum constant mult mai mică decât 3R, la temperatura camerei.

La temperaturi joase ( $kT \ll h\nu$ ), putem neglija 1 de la numitorul relației (3.2) și obținem:

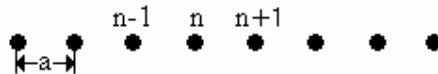
$$C_V = 3N_A k \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (3.4)$$



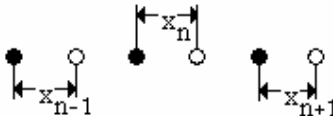
La temperaturi foarte joase discordanța față de valorile experimentale este mult mai pronunțată. La izolatoare  $C_V$  tinde la 0 K după legea  $C_V \sim T^3$ , iar metalele și cele mai multe dintre cristale au o scădere a mărimii  $C_V$  după legea  $C_V \sim T$ . La supraconductoare  $C_V$  tinde exponențial la zero. Acest model nu ține seama de cuplajul dintre oscilatori, de mișcarea electronilor, de rotațiile moleculare, de anarmonicitatea vibrațiilor etc.

### 3.3. Relații de dispersie pentru undele din cristal

Considerăm un șir liniar infinit de atomi identici aflați în echilibru, echidistanți, astfel că fiecare atom interacționează numai cu vecinii cei mai apropiați. La echilibru distanța dintre doi atomi vecini este egală cu constanta rețelei  $a$ .



Dacă particula de ordinul  $n$  se deplasează longitudinal față de poziția de echilibru pe distanța  $x_n$ , atunci întrucât forța de interacțiune dintre atomi este dependentă de distanța dintre ei rezultă că particulele vecine (de ordin  $n - 1$  și respectiv  $n + 1$ ) vor suferi deplasările  $x_{n-1}$  și respectiv  $x_{n+1}$ . Astfel deplasarea unui singur atom se transmite din aproape în aproape tuturor celorlalți atomi, sub forma unei unde elastice.



Energia cinetică a particulei de ordin  $n$  este  $T = \frac{1}{2} m \dot{x}_n^2$ , iar energia sa potențială datorită forțelor elastice care apar este  $U = \frac{1}{2} \beta (x_n - x_{n-1})^2 + \frac{1}{2} \beta (x_{n+1} - x_n)^2$ . Funcția lui Lagrange este:

$$L = T - U = \frac{1}{2} m \dot{x}_n^2 - \frac{1}{2} \beta (x_n - x_{n-1})^2 - \frac{1}{2} \beta (x_{n+1} - x_n)^2$$

Ecuția lui Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_n} \right) = \frac{\partial L}{\partial x_n}$$

devine:

$$m \ddot{x}_n = -\beta (x_n - x_{n-1}) + \beta (x_{n+1} - x_n) \Rightarrow F_n = -\beta (x_n - x_{n+1}) - \beta (x_n - x_{n-1}) \quad (3.5)$$

sau:

$$m \ddot{x}_n = \beta (x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (3.6)$$

Relația (3.5) putea fi scrisă direct, întrucât  $F_n$  reprezintă forța elastică rezultantă. Soluția ecuației (3.6) este:

$$x_n = A e^{i(\omega t - k n a)} \quad (3.7)$$

unde  $n a$  reprezintă distanța particulei de ordin  $n$  față de particula considerată în origine, iar  $k$  reprezintă modulul vectorului de undă. Astfel vibrațiile termice ale atomilor din rețeaua cristalină ideală considerată pot fi descrise de o undă plană progresivă, care se propagă în lungul lanțului de atomi. Impunând soluției (3.7) să verifice ecuația (3.6) obținem:

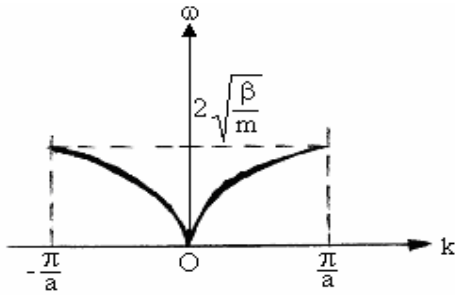
$$\begin{aligned} \ddot{x}_n &= -\omega^2 x_n, \quad x_{n+1} = e^{-i k a} \cdot x_n, \quad x_{n-1} = e^{i k a} \cdot x_n \Rightarrow \\ -m\omega^2 &= \beta (e^{i k a} + e^{-i k a} - 2) \Rightarrow -m\omega^2 = \beta (2 \cos k a - 2) \Rightarrow \\ m\omega^2 &= 2\beta (1 - \cos k a) = 4\beta \cdot \sin^2 \frac{k a}{2} \Rightarrow \boxed{\omega = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{k a}{2} \right|} \quad (3.8) \end{aligned}$$

Formula (3.8) care leagă pulsația  $\omega$  de numărul de undă  $k$  constituie relația de dispersie. Deoarece pulsația nu este dependentă de ordinul  $n$  al atomului, rezultă că toți atomii din lanțul considerat vibrează cu aceeași pulsație. Valorile pozitive ale lui  $k$  corespund undelor progresive, iar valorile negative ale lui  $k$  corespund undelor regresive. Datorită naturii periodice a relației de dispersie, rezultă că valorile distincte ale lui  $k$  sunt cuprinse în intervalul:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a} \quad (3.9)$$

numit prima zonă Brillouin pentru un lanț liniar de atomi. Pentru a arăta acest lucru luăm o valoare a lui  $k$  în afara intervalului considerat. Dacă la acest  $k$  adăugăm sau scădem un multiplu întreg de  $2\pi/a$  atunci vom obține o valoare  $k'$  care este cuprinsă în intervalul considerat. Într-adevăr din (3.8) rezultă:

$$\begin{aligned} \omega_{k'} &= 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \cdot \sin \frac{k' a}{2} = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \cdot \sin \left( k \pm s \frac{2\pi}{a} \right) \frac{a}{2} = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \cdot \sin \left( \frac{k a}{2} \pm s \pi \right) = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \cdot \sin \frac{k a}{2} = \omega_k \\ s &= 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$



La același rezultat se ajunge dacă se folosește relația (3.7). Pentru  $k = 0$  rezultă  $\omega = 0$ , iar pentru  $|k_{\max}| = \frac{\pi}{a}$  rezultă:

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (3.10)$$

Graficul curbei de dispersie este dat în figura alăturată.

Viteza de fază a undei este:

$$v = \frac{\omega}{|k|} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} \frac{\sin \frac{ka}{2}}{\frac{ka}{2}} \quad (3.11)$$

Viteza de grup, care este asociată vitezei de transport a energiei, este:

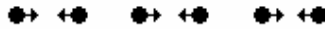
$$v_g = \left| \frac{d\omega}{dk} \right| = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} \cdot \cos \frac{ka}{2} \quad (3.12)$$

Pentru  $k = 0$  viteza de fază este egală cu viteza de grup, atingând valoarea lor maximă  $v_{\max} = v_{g\max} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$ , iar pentru  $|k| = |k_{\max}| = \frac{\pi}{a}$ , caz în care  $\lambda = 2a$ , rezultă

$v = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\beta}{m}}$  iar  $v_g = 0$ . În ultimul caz transferul de energie este nul, iar în șirul unidimensional de atomi se formează un sistem de unde staționare. Într-adevăr pentru  $k = \pi/a$  din (3.7) rezultă:

$$x_n = A e^{i(\omega_{\max} t - k_{\max} na)} = A e^{i(\omega_{\max} t - n\pi)} = (-1)^n A e^{i\omega_{\max} t}$$

Se constată că faza vibrațiilor este determinată de ordinul  $n$  al atomului. Rezultă că pentru doi atomi vecini vibrațiile sunt în opoziție de fază.



În cazul real al unui lanț finit de  $N$  atomi se impune condiția de ciclicitate:

$$x_n = x_{n \pm N} \quad (3.13)$$

Din relațiile (3.7) și (3.13) rezultă:

$$e^{\pm i kNa} = 1 \Rightarrow kNa = 2\pi\ell \Rightarrow k = \frac{2\pi}{Na} \cdot \ell, \ell = 0, 1, 2, \dots$$

Deoarece  $|k_{\max}| = \frac{\pi}{a}$  rezultă:

$$\frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{Na} |\ell_{\max}| \Rightarrow |\ell_{\max}| = \frac{N}{2} \Rightarrow$$

$$-\frac{N}{2} \leq \ell < \frac{N}{2} \Rightarrow \ell = 0, 1, \dots, N-1 \quad (N \text{ valori}) \quad (3.14)$$

Rezultă că numărul modurilor de vibrație este egal cu numărul atomilor și este același cu numărul gradelor de libertate.

În cazul unei rețele tridimensionale rezultă mai multe relații de dispersie.

Fiecărui mod de vibrație  $i$  se asociază o particulă fictivă numită fonon. Energia fononilor este cuantificată  $E = \hbar\omega$ , impulsul lor fiind  $p = \hbar k$ . Introducerea fononilor este utilă în studiul interacțiunilor dintre electroni și fononi, sau dintre fotoni și fononi.

### 3.4. Masa efectivă a electronului în cristal

Viteza de grup a unei asociate mișcării electronului din cristal este:

$$\vec{v}_g = \frac{d\omega}{d\vec{k}} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar\vec{k})} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\vec{k}} \quad (3.15)$$

Forța cu care un câmp electric exterior acționează asupra electronului din cristal este:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d(\hbar\vec{k})}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (3.16)$$

Sub acțiunea acestei forțe electronul capătă accelerația:

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt} \left( \frac{dE}{d\vec{k}} \right) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{d\vec{k}} \left( \frac{dE}{d\vec{k}} \right) \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2E}{d\vec{k}^2} \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (3.17)$$

Din relațiile (3.16) și (3.17) rezultă:

$$\vec{F} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{d\vec{k}^2}} \cdot \vec{a} \quad (3.18)$$

Prin analogie cu legea a doua a lui Newton  $\vec{F} = m^* \vec{a}$ , rezultă masa efectivă a electronului în cristal:

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2E}{d\vec{k}^2} \right)^{-1} \quad (3.19)$$

Deosebirea între masa electronului liber și masa efectivă a electronului din cristal se datorează interacțiunii dintre electron și rețea.

Noțiunea de masă efectivă poate fi introdusă într-un mod diferit, prin dezvoltarea în serie Taylor a energiei  $E(\vec{k})$  în jurul valorii corespunzătoare echilibrului:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \left( \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{k}^2} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0} (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 + \dots$$

Al doilea termen este nul datorită condiției de echilibru  $\left( \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0} = 0$ . ( $\vec{k}_0$

corespunde minimului funcției  $E(\vec{k})$ ). Rezultă:

$$E(\vec{k}) \approx E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 \quad (3.20)$$

unde:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left( \frac{d^2E}{d\vec{k}^2} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0}} \quad (3.21)$$

este masa efectivă a electronului.

Masa efectivă a unui electron din banda de conducție a semiconductorului GaAs este  $m^* = 0,07 m_0$ , unde  $m_0$  este masa electronului liber ( $m_0 = 9,108 \cdot 10^{-31}$  kg). Raportul

$m/m^*$  este de 0,69 la Li, de 1,20 la Cs și de 1,07 la Na. În cazul sodiului, electronii de valență pot fi considerați liberi. Pentru un electron liber, dependența energiei de vectorul de undă  $\vec{k}$  al unde de Broglie asociate mișcării electronului este de forma:

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0} \quad (3.22)$$

În acest caz, din relațiile (3.21) și (3.22) rezultă  $m^* = m_0$ .

### 3.5. Energia Fermi a electronilor dintr-un metal

Electronii de valență dintr-un metal au o mare mobilitate și de aceea putem considera că aceștia se mișcă liber în interiorul metalului, ca într-o groapă de potențial tridimensională cu pereții infiniți. Deoarece energia potențială de interacțiune dintre electroni și rețea este neglijabilă, ecuația lui Schrödinger este de forma:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0 \quad \Rightarrow \quad (3.23)$$

$$\Delta\Psi + k^2 \Psi = 0 \quad (3.24)$$

unde:

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.25)$$

Ecuatia (3.24) poate fi rezolvată prin metoda separării variabilelor. Se exprimă soluția ecuației ca un produs de trei funcții dependente fiecare numai de câte o singură variabilă:

$$\Psi(x, y, z) = \Psi_1(x)\Psi_2(y)\Psi_3(z) \quad (3.26)$$

Impunând soluției (3.26) să verifice ecuația (3.24), rezultă trei ecuații:

$$\frac{d^2\Psi_1}{dx^2} + k_x^2 \Psi_1 = 0; \quad \frac{d^2\Psi_2}{dy^2} + k_y^2 \Psi_2 = 0; \quad \frac{d^2\Psi_3}{dz^2} + k_z^2 \Psi_3 = 0$$

Aceste ecuații admit soluțiile:

$$\Psi_1 = C_1 e^{ik_x x}, \quad \Psi_2 = C_2 e^{ik_y y}, \quad \Psi_3 = C_3 e^{ik_z z} \quad (3.27)$$

Aplicând condițiile la limită periodice pentru un paralelipiped de laturi  $L_x, L_y, L_z$  obținem:

$$\Psi_1(x) = \Psi_1(x + L_x), \quad \Psi_2(y) = \Psi_2(y + L_y), \quad \Psi_3(z) = \Psi_3(z + L_z) \Rightarrow$$

$$C_1 e^{ik_x x} = C_1 e^{ik_x(x+L_x)} \Rightarrow e^{ik_x L_x} = 1 \Rightarrow k_x L_x = 2\pi n_x, \quad n_x = 0, 1, 2, \dots$$

$$C_2 e^{ik_y y} = C_2 e^{ik_y(y+L_y)} \Rightarrow e^{ik_y L_y} = 1 \Rightarrow k_y L_y = 2\pi n_y, \quad n_y = 0, 1, 2, \dots$$

$$C_3 e^{ik_z z} = C_3 e^{ik_z(z+L_z)} \Rightarrow e^{ik_z L_z} = 1 \Rightarrow k_z L_z = 2\pi n_z, \quad n_z = 0, 1, 2, \dots$$

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} \cdot n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} \cdot n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} \cdot n_z \quad (3.28)$$

Constantele  $C_1, C_2, C_3$  din (3.27) se determină din condiția de normare:

$$\int_0^{L_x} \Psi_1^* \cdot \Psi_1 dx = 1 \Rightarrow C_1^2 \cdot \int_0^{L_x} dx = 1 \Rightarrow C_1^2 L_x = 1 \Rightarrow C_1 = \frac{1}{\sqrt{L_x}}$$

La fel se arată că:

$$C_2 = \frac{1}{\sqrt{L_y}}, \quad C_3 = \frac{1}{\sqrt{L_z}}$$

Înlocuind  $C_1, C_2, C_3$  și  $k_x, k_y, k_z$  din (3.28) în (3.27) obținem:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{L_x}} e^{i \frac{2\pi n_x}{L_x} \cdot x}, \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{L_y}} e^{i \frac{2\pi n_y}{L_y} \cdot y}, \quad \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{L_z}} e^{i \frac{2\pi n_z}{L_z} \cdot z} \quad (3.29)$$

Înlocuind  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$  în (3.26) rezultă:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y L_z}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.30)$$

unde:

$$\Omega = L_x L_y L_z \quad (3.31)$$

este volumul paralelipipedului. Din relațiile (3.26) și (3.28) rezultă energia electronului:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot 4\pi^2 \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (3.32)$$

La studiul radiației corpului negru am arătat că numărul de oscilații proprii care au numărul de undă mai mic decât  $k$  este egal cu numărul de puncte interioare sferei de rază  $k$  (într-o optime de sferă, deoarece  $n_i$  sunt pozitivi). Acest număr este dat de relația (1.29):

$$z = \frac{V}{6\pi^2} \cdot k^3 \quad (3.33)$$

Înlocuind  $k$  din (3.25) în (3.33) obținem:

$$z = \frac{V}{6\pi^2} \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3.34)$$

Deoarece energia Fermi  $E_F$  este energia maximă a electronilor din groapa de potențial la  $T = 0$  K, fiecare nivel de energie fiind ocupat de doi electroni cu spinii opuși, în conformitate cu principiul lui Pauli, numărul de nivele complet ocupate la  $T = 0$  K este:

$$z_F = \frac{N}{2} = \frac{V}{6\pi^2} \left( \frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3.35)$$

Din relația (3.35) rezultă:

$$\frac{2mE_F}{\hbar^2} = \left( \frac{6\pi^2 N}{2V} \right)^{2/3} \Rightarrow \quad (3.36)$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3.37)$$

unde  $n = \frac{N}{V}$  este concentrația electronilor ( $N$  este numărul total de electrono din cristal, iar  $V$  este volumul cristalului).



### 3.6. Teorema lui Bloch

În aproximația unielectronică se consideră că fiecare electron din cristal se mișcă într-un potențial efectiv  $V(\vec{r})$  creat de restul electronilor și de ionii cristalului.

Teorema lui Bloch afirmă că soluția generală a ecuației lui Schrödinger în aproximația unielectronică:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \Psi_k(\vec{r}) + V(\vec{r}) \Psi_k(\vec{r}) = E \Psi_k(\vec{r}) \quad (3.38)$$

pentru electronul din rețeaua cristalină are forma:

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot u_k(\vec{r}) \quad (3.39)$$

unde energia potențială efectivă  $V(\vec{r})$  este o funcție periodică având perioada spațială egală cu constanta rețelei  $\vec{a}$ :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a}) \quad (3.40)$$

Astfel în locul unei soluții de forma unei plane (3.30) de amplitudine constantă, obținută în cazul în care s-a neglijat potențialul de interacțiune dintre electroni și rețea, în cazul în care  $V(\vec{r})$  este diferit de zero apare factorul modulator  $u_k(\vec{r})$  cu aceeași periodicitate spațială ca și  $V(\vec{r})$ :

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{a}) \quad (3.41)$$

De asemenea, energia electronului nu va fi dată de relația (3.32), ci se vor obține benzi de energie permise (în care energia electronului este o funcție aproape continuă într-un interval mare de valori ale lui  $k$ ) și benzi de energie interzise.

Pentru a demonstra teorema lui Bloch vom folosi un operator de translație  $\hat{T}$  având următoarea proprietate:

$$\hat{T} \cdot f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{a}) \quad (3.42)$$

unde  $f(\vec{r})$  este o funcție oarecare, dependentă de  $\vec{r}$ . Vom considera cazul particular al unui cristal unidimensional pentru care  $\vec{r}$  este coliniar cu  $\vec{a}$ . Ecuația cu valori proprii a operatorului hamiltonian este:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (3.43)$$

unde  $\hat{H}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\vec{r})$  este invariant la translația pe o distanță egală cu constanta rețelei:

$$\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{a}) \quad (3.44)$$

Aplicând operatorul  $\hat{T}$  relației (3.43) rezultă:

$$\begin{aligned} \hat{T}(\hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r})) &= \hat{H}(\vec{r} + \vec{a})\Psi(\vec{r} + \vec{a}) \stackrel{(3.44)}{=} \hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r} + \vec{a}) = \hat{T}E\Psi(\vec{r}) = E\hat{T}\Psi(\vec{r}) = \underline{E\Psi(\vec{r} + \vec{a})} \Rightarrow \\ \hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r} + \vec{a}) &= E\Psi(\vec{r} + \vec{a}) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Din relațiile (3.43) și (3.45) se constată că  $\Psi(\vec{r})$  și  $\Psi(\vec{r} + \vec{a})$  sunt funcții proprii ale lui  $H$  care corespund aceleiași valori proprii  $E$ . Rezultă că pentru un sistem nedegenerat (toate nivelele de energie ale spectrului discret al unui sistem unidimensional sunt nedegenerate)  $\Psi(\vec{r})$  și  $\Psi(\vec{r} + \vec{a})$  trebuie să difere printr-o constantă multiplicativă  $C$ :

$$\Psi(\vec{r} + \vec{a}) = C\Psi(\vec{r}) \quad (3.46)$$

Relația (3.46) poate fi generalizată:

$$\Psi(\vec{r} + n\vec{a}) = C^n \Psi(\vec{r}) \quad (3.47)$$

În cazul unui cristal real atomii de la capete au o influență neglijabilă, astfel că pentru un  $N$  destul de mare putem scrie:

$$\Psi(\vec{r} + N\vec{a}) = \Psi(\vec{r}) \equiv \text{condiția de ciclicitate} \quad (3.48)$$

$$\Psi(\vec{r} + N\vec{a}) = C^N \Psi(\vec{r}) \quad (3.49)$$

Din aceste două relații rezultă:

$$C^N = 1 \Rightarrow \quad (3.50)$$

$$C = e^{\frac{i2\pi\ell}{N}} = e^{\frac{i2\pi\ell a}{Na}} = e^{i k a} = e^{i \vec{k} \cdot \vec{a}} \quad (3.51)$$

unde:

$$k = \frac{2\pi\ell}{Na} = \frac{2\pi\ell}{L} \quad (3.52)$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (3.53) \equiv (3.14)$$

(Se verifică faptul că  $C^N = e^{2\pi i \ell} = \cos(2\pi\ell) + i \sin(2\pi\ell) = 1$ ).

Din relațiile (3.46) și (3.51) rezultă:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{a}} \Psi_k(\vec{r}) \Rightarrow \quad (3.54)$$

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{-i \vec{k} \cdot \vec{a}} \cdot \Psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \underbrace{e^{-i \vec{k} (\vec{r} + \vec{a})} \cdot \Psi(\vec{r} + \vec{a})}_{u_k(\vec{r})} \Rightarrow$$

$$\boxed{\Psi_k(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot u_k(\vec{r})} \quad (3.55)$$

unde:

$$\begin{aligned} \underline{u_k(\vec{r} + \vec{a})} &= e^{-i \vec{k} (\vec{r} + \vec{a} + \vec{a})} \Psi(\vec{r} + \vec{a} + \vec{a}) \stackrel{(3.54)}{=} e^{-i \vec{k} (\vec{r} + \vec{a} + \vec{a})} \cdot e^{i \vec{k} \cdot \vec{a}} \cdot \Psi_k(\vec{r} + \vec{a}) = \\ &= e^{-i \vec{k} (\vec{r} + \vec{a})} \cdot \Psi_k(\vec{r} + \vec{a}) = \underline{u_k(\vec{r})} \end{aligned} \quad (3.56) = (3.41)$$

Funcția  $\Psi_k(\vec{r})$  este numită funcția Bloch. În cazul tridimensional relațiile au aceeași formă.

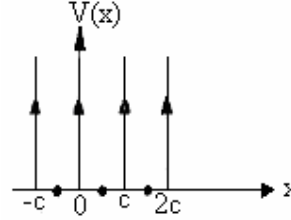
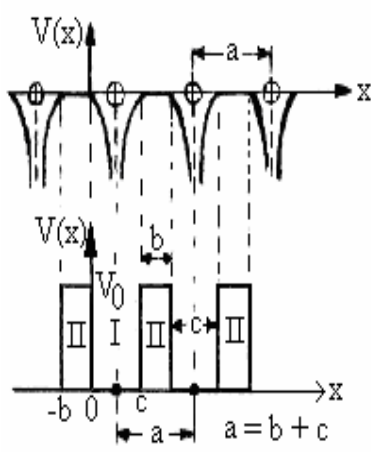
Din (3.54) se constată că densitatea de probabilitate are aceeași periodicitate spațială ca și potențialul efectiv din relația (3.40). Într-adevăr:

$$\underline{|\Psi(\vec{r} + \vec{a})|^2} = e^{-i \vec{k} \cdot \vec{a}} \cdot e^{i \vec{k} \cdot \vec{a}} \cdot |\Psi_k(\vec{r})|^2 = \underline{|\Psi_k(\vec{r})|^2}$$

### 3.7. Benzile de energie. Modelul Kronig-Penney

Experimental s-a stabilit că potențialul unui ion dintr-o rețea metalică este diferit de un potențial de tip coulombian ( $Ze/4\pi\epsilon_0 r$ ) (deoarece electronii de valență ecranează ionul metalic). Debye a propus o formulă pentru energia potențială de interacțiune dintre ionul metalic și un electron, de forma  $(-Ze_0^2/r)e^{-r/r_D}$  unde  $r_D$  este raza efectivă de interacțiune

a ionului cu un electron. Energia potențială scade foarte repede cu distanța, din cauza factorului exponențial. De aceea, pentru distanțe mari față de ion, energia potențială este aproximată cu o constantă. Întrucât cele mai importante rezultate nu depind de forma potențialului, vom aproxima energia potențială cu un șir de gropi de potențial de lățime  $c$  intercalate de bariere de potențial de lățime  $b$  și înălțime  $V_0$ .



Modelul Kronig-Penney

( $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $b \rightarrow 0$ ,  $V_0 b = \text{finit}$ )

$b = 0 \Rightarrow c = a$

$$V(x) = \begin{cases} 0, & n(c+b) \leq x \leq n(c+b) + c \\ V_0, & n(c+b) + c \leq x \leq n(c+b) + c + b = (n+1)(c+b) \end{cases}$$

Fiecărui ion din nodurile rețelei cristaline  $i$  se asociază o groapă de potențial unidimensională. În acest caz relațiile (3.40), (3.48), (3.55) și (3.56) devin:

$$V(x) = V(x + a) \quad (3.57)$$

$$\Psi(x) = \Psi(x + Na) \quad (3.58)$$

$$\Psi_k(x) = e^{i k x} \cdot u_k(x) \quad (3.59)$$

$$u_k(x) = u_k(x + a) \quad (3.60)$$

Pentru regiunile I și II ecuația Schrödinger este ( $0 < E < V_0$ ):

$$\frac{d^2 \Psi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot E \Psi_1 = 0 \quad (\text{regiunea I})$$

$$\frac{d^2 \Psi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \Psi_2 = 0 \Rightarrow \frac{d^2 \Psi_2}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \Psi_2 = 0 \quad (\text{regiunea II})$$

Soluțiile acestor ecuații sunt:

$$\Psi_1 = A_1 e^{i \alpha x} + B_1 e^{-i \alpha x} \quad (3.61)$$

$$\Psi_2 = A_2 e^{-\beta x} + B_2 e^{\beta x} \quad (3.62)$$

unde:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.63)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (3.64)$$

Pentru a pune în evidență funcțiile de undă de tip Bloch (3.59) vom scrie soluțiile sub forma:

$$\Psi_1 = \left[ A_1 e^{i(\alpha - k)x} + B_1 e^{-i(\alpha + k)x} \right] e^{ikx} = u_1(x) e^{ikx} \quad (3.65)$$

$$\Psi_2 = \left[ A_2 e^{i(i\beta - k)x} + B_2 e^{-i(i\beta + k)x} \right] e^{ikx} = u_2(x) e^{ikx} \quad (3.66)$$

Condițiile la limită  $\Psi_1(0) = \Psi_2(0)$  și  $\Psi_1'(0) = \Psi_2'(0)$  sunt echivalente cu  $u_1(0) = u_2(0)$ , respectiv  $u_1'(0) = u_2'(0)$ . Aceste condiții de continuitate sunt necesare deoarece o funcție este diferențiabilă dacă este continuă. Impunând aceste condiții relațiilor (3.65) și (3.66) obținem:

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2 \quad (3.67)$$

$$i(\alpha - k)A_1 - i(\alpha + k)B_1 = i(i\beta - k)A_2 - i(i\beta + k)B_2 \quad (3.68)$$

Conform teoremei lui Bloch, funcția  $u$  este periodică, având aceeași perioadă spațială ca și  $V(x)$ . Astfel:

$$u_1(c) = u_2(-b) \quad (3.69)$$

$$u_1'(c) = u_2'(-b) \quad (3.70)$$

Impunând aceste condiții relațiilor (3.65) și (3.66) obținem:

$$A_1 e^{i(\alpha - k)c} + B_1 e^{-i(\alpha + k)c} = A_2 e^{-i(i\beta - k)b} + B_2 e^{i(i\beta + k)b} \quad (3.71)$$

$$i(\alpha - k)A_1 e^{i(\alpha - k)c} - i(\alpha + k)B_1 e^{-i(\alpha + k)c} = i(i\beta - k)A_2 e^{-i(i\beta - k)b} - i(i\beta + k)B_2 e^{i(i\beta + k)b} \quad (3.72)$$

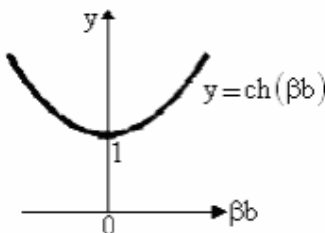
Ecuțiile (3.67), (3.68), (3.71), (3.72) alcătuiesc un sistem linear și omogen de patru ecuații cu necunoscutele  $A_1, B_1, A_2, B_2$ . Pentru ca sistemul să admită soluții nebanale, trebuie ca determinantul coeficienților să fie nul. Din această condiție rezultă:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha c \cdot \text{sh } \beta b + \cos \alpha c \cdot \text{ch } \beta b = \cos k(c + b) \quad (3.73)$$

Această ecuație impune o relație între  $k, \alpha$  și  $\beta$  care permite obținerea benzilor de energie ( $c$  și  $b$  sunt mărimi constante).

În modelul Kronig-Penney se consideră un caz special al relației (3.73) în care  $V_0 \rightarrow \infty$  și  $b \rightarrow 0$ , astfel încât  $V_0 b$  să rămână un număr finit. Din relația  $a = b + c$ , pentru  $b \rightarrow 0$  rezultă  $c \rightarrow a$ . Din relația (3.64) se constată că  $\beta^2 \sim V_0$  astfel că  $\beta^2 b$  are o limită finită pentru  $\beta \rightarrow \infty$  și  $b \rightarrow 0$ , pe care o notăm cu  $2C/a$ .

$$\lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} \beta^2 b = \lim_{b \rightarrow 0} \frac{2C}{c} = \frac{2C}{a} \Rightarrow C = \lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} \left( \frac{1}{2} \beta^2 \cdot ab \right) > 0 \quad (3.74)$$



Deoarece:

$$\lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} \beta b = \lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} \frac{\beta^2 b}{\beta} = 0, \quad (\beta^2 b = \text{finit})$$

rezultă că:

$$\lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} \text{ch}(\beta b) = 1$$

Pentru  $\beta \rightarrow \infty$  și  $b \rightarrow 0$  rezultă  $\beta^2 - \alpha^2 \rightarrow \beta^2$ ,  $\alpha c \rightarrow \alpha a$ ,  $c + b = a$ ,

$$\lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} \frac{\beta^2}{2\alpha\beta} \cdot \text{sh}(\beta b) = \frac{1}{\alpha a} \lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} \frac{\beta^2 ab}{2} \cdot \frac{\text{sh}(\beta b)}{\beta b} = \frac{1}{\alpha a} \lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ b \rightarrow 0}} \frac{\beta^2 ab}{2} \stackrel{(3.74)}{=} \frac{C}{\alpha a}$$

deoarece

$$\lim_{b \rightarrow 0} \frac{\text{sh}(\beta b)}{\beta b} = 1$$

În relațiile de mai sus se consideră mai întâi limita pentru  $b \rightarrow 0$  și apoi limita pentru  $\beta \rightarrow \infty$ . În aceste condiții limită relația (3.73) devine:

$$\boxed{C \cdot \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka)} \quad (3.75)$$

Dacă  $C$  este foarte mic, atunci putem neglija primul termen din membrul stâng al relației (3.75). Din (3.75) și (3.63) rezultă:

$$\cos \alpha a = \cos ka \Rightarrow \alpha = k \text{ (pentru } k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]) \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Am obținut cazul limită al unui electron liber care poate lua orice energie. Desigur, pentru  $\alpha' = k + \frac{2\pi}{a}$  obținem  $\cos \alpha' a = \cos\left(k + \frac{2\pi}{a}\right)a = \cos(ka)$ .

Dacă  $C$  este foarte mare, deoarece  $\cos(ka)$  din (3.75) este cuprins între  $-1$  și  $1$ , rezultă că  $\frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a}$  trebuie să fie foarte mic. La limită, pentru  $C \rightarrow \infty$  trebuie ca:

$$\frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha a = n\pi, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.76)$$

Din (3.63) și (3.76) rezultă:

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.77)$$

Am obținut cazul limită al unui electron aflat într-o groapă de potențial cu pereții infiniți. În acest caz energia electronului poate lua numai anumite valori (determinate de condiția (3.76)).

Valorile lui  $\alpha a$  pentru care:

$$\left| C \cdot \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) \right| \leq 1 \quad (3.78)$$

definesc valorile permise pentru energia electronului. Valorile lui  $\alpha a$  pentru care valoarea absolută a membrului stâng al relației (3.75) este mai mare ca  $1$  (valoarea maximă a membrului drept) definesc intervalele (benzile) de energie interzise. Se constată că benzile de energie interzise apar și pentru valori ale energiei  $E > V_0$ .

Pentru a evidenția alternanța benzilor de energie permise cu aceea a benzilor de energie interzise, membrul stâng al relației (3.75) este reprezentat grafic pentru o valoare oarecare a mărimii  $C$ .

Pentru o valoare finită a lui  $C$  și pentru  $\alpha a = \pm n\pi$  rezultă:

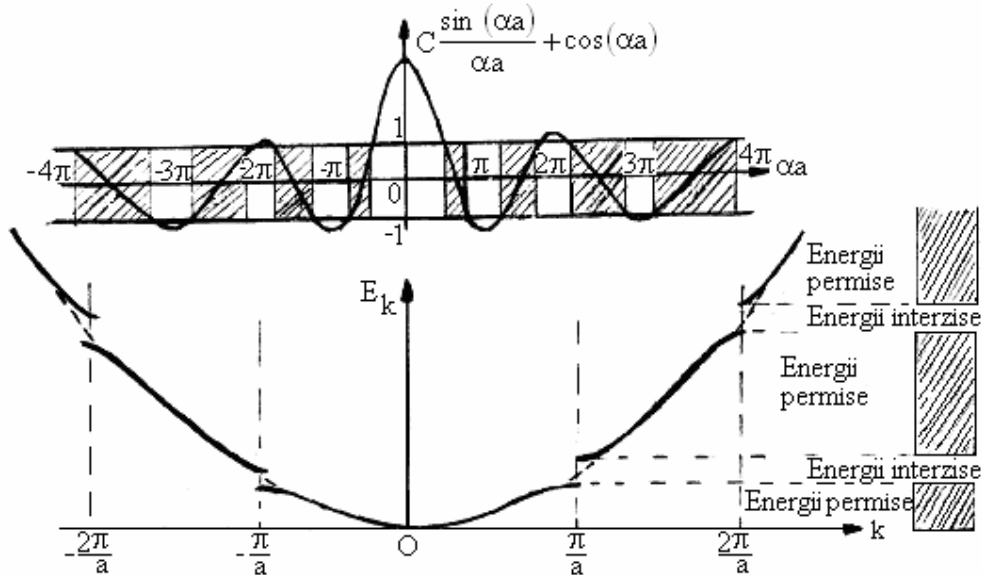
$$C \cdot \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(\pm n\pi), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\alpha a = \pi \Rightarrow \cos \pi = -1, \quad \alpha a = 2\pi \Rightarrow \cos(2\pi) = 1, \quad \alpha a = -\pi \Rightarrow \cos(-\pi) = -1$$

Pentru aceste valori apar benzile de energie interzise, care corespund următoarelor valori ale lui  $k$ :

$$k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \dots, \pm \frac{n\pi}{a}, \dots$$

Pentru aceste valori ale lui  $k$  membrul drept din relația (3.75) devine  $\pm 1$ .

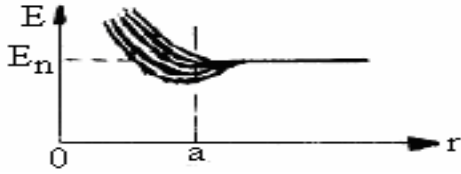


În cazul unei zone de energie permise, energia electronilor este cuantificată, dar distanța dintre două nivele de energie vecine este foarte mică. Intervalul  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$  se numește prima zonă Brillouin. A doua zonă Brillouin este definită de valorile lui  $k$  date de inegalitățile  $-\frac{2\pi}{a} \leq k < -\frac{\pi}{a}$ ,  $\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{2\pi}{a}$ .

Pentru  $|k| = n\pi/a$  rezultă  $\lambda = \frac{2\pi}{|k|} = \frac{2\pi}{n\pi} \cdot a \Rightarrow a = n \cdot \frac{\lambda}{2}$ , care se obține și din

relația lui Bragg ( $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$ ) dacă  $d = a$  și  $\theta = \frac{\pi}{2}$ . Rezultă că unda asociată electronului suferă o împrăștiere Bragg când întâlnește barierele de potențial distanțate la un număr întreg de semiunde, astfel că undele reflectate de aceste bariere sunt toate în fază și interferă constructiv. Această reflexie internă totală a undelor electronului împiedică trecerea unui curent electronic prin cristal, explicând apariția benzilor de energie interzise pentru  $|k| = n\pi/a$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Cazul undelor electronice progresive neperturbate, corespunzătoare electronilor liberi, este reprezentat în figura de mai sus sub forma unei parabole cu linii întrerupte.

O altă cale de a ajunge la modelul benzilor de energie este și aceea care pleacă de la ideea scindării prin rezonanță a nivelelor de energie. Pentru doi atomi identici aflați la distanță foarte mare, configurația electronilor este identică. Când cei doi atomi sunt foarte apropiați între ei, atunci electronii unuia din atomi interacționează cu electronii celuilalt, astfel că nivelele de energie permise de sistemul format din cei doi atomi trebuie să asculte de principiul lui Pauli (doi electroni nu pot ocupa aceeași stare).



Astfel fiecare nivel de energie al unui atom individual este despicat în două nivele de energie distincte. În cazul a  $N$  atomi, fiecare nivel al fiecărui atom este despicat în  $N$  nivele de energie.

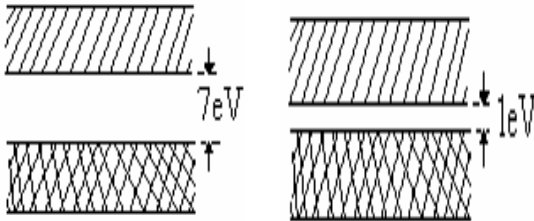
Proprietățile chimice și optice ale atomilor sunt determinate de electronii lor exteriori (electronii cei mai îndepărtați de nucleu). Similar, în cazul cristalelor, cele mai importante proprietăți ale acestora sunt determinate de electronii din benzile de energie superioare. Așa se poate explica de ce unele cristale sunt conductoare, iar altele sunt izolante. Astfel în cazul unui metal cum este argintul, un monocristal format din  $N$  atomi conține  $N$  electroni de valență. Fiecare bandă de energie conține  $N$  nivele energetice. Cea mai înaltă bandă de energie care are nivelele ocupate de electroni este numită bandă fundamentală. În conformitate cu principiul lui Pauli un nivel de energie poate fi ocupat de cel mult doi electroni cu spinii opuși. Rezultă că din cele  $N$  nivele ale benzii fundamentale numai  $N/2$  sunt ocupate de electroni, celelalte  $N/2$  fiind nivele libere, disponibile.



Argint (metal)

În figură partea dublu hașurată a benzii reprezintă nivelele ocupate de electroni, iar partea hașurată simplu reprezintă nivelele libere. Introducând acest monocristal într-un câmp electric, electronii de valență pot lua energie de la câmpul electric, deoarece există în banda fundamentală nivele de energie superioare libere pe care să treacă.

Acești electroni se pot deplasa prin metal sub acțiunea câmpului electric, astfel că metalele monovalente sunt bune conducătoare de electricitate. În cazul acestor metale banda de valență este în același timp și bandă de conducție. Banda de valență este banda energetică ocupată complet la  $0\text{ K}$ , iar banda de conducție este următoarea bandă energetică, incomplet ocupată sau liberă. În general între banda de valență și banda de conducție există o zonă interzisă. La  $0\text{ K}$  electronii sunt astfel distribuiți încât ocupă complet stările permise până la nivelul Fermi  $E_F$ . Dacă nivelul Fermi se află în interiorul benzii de conducție sau al celei de valență, solidul este un conductor (metal).



Diamant  
(izolator)

Siliciu  
(semiconductor)

Dacă nivelul Fermi se află în interiorul zonei interzise, iar lățimea zonei interzise este mare ( $> 5\text{ eV}$ ) avem un izolator. Semiconductoarele au o lățime a zonei interzise mai mică (sub  $2\text{ eV}$ ), așa încât electronii pot trece relativ ușor din banda de valență în banda de conducție (la temperatura camerei electronii pot avea destulă energie termică pentru a trece din banda de valență în banda de conducție).

Astfel diamantul care are o lățime a zonei interzise de  $\sim 7\text{ eV}$  este un izolator, în timp ce siliciul este un semiconductor, deoarece are lățimea zonei interzise de  $\sim 1\text{ eV}$ .

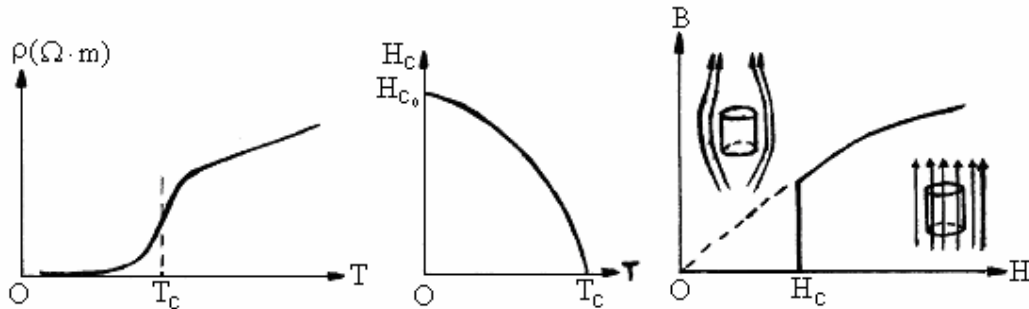
### 3.8. Supraconductivitatea

Supraconductivitatea este proprietatea unor materiale (metale, aliaje metalice) de a-și micșora rezistivitatea electrică la cel mult  $4 \cdot 10^{-25}\ \Omega \cdot \text{m}$  atunci când temperatura scade sub o anumită valoare numită temperatură critică. Astfel, la temperaturi foarte joase, rezistivitatea electrică în curent continuu este practic egală cu zero (nu s-a constatat nici o descreștere a intensității curentului indus într-un inel supraconductor timp de doi ani și jumătate de la

începerea experienței). Rezistivitatea corpurilor în starea supraconductoare este de aproximativ  $4 \cdot 10^{16}$  ori mai mică decât rezistivitatea cuprului în stare normală (la temperatura camerei  $\rho_{Cu} = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ ,  $\sigma_{Cu} = 5,8 \cdot 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ ). Rezultă că sub temperatura critică  $T_C$  curentul electric trece printr-un fir metallic fără pierdere de energie prin efect Joule. Supraconductivitatea este totuși distrusă începând de la o anumită valoare a intensității curentului electric  $I_C$ , sau de la o anumită valoare a intensității câmpului magnetic  $H_C$ . Mărimea câmpului critic este dependentă de temperatură, conform relației:

$$H_C = H_{C_0} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^2 \right]$$

unde  $H_{C_0}$  reprezintă valoarea câmpului critic la temperatura  $T = 0$  K. Metalele și aliajele supraconductoare au proprietatea de a „expulza” câmpul magnetic din interiorul lor (efectul Meissner). Pentru a descrie proprietățile supraconductoarelor din diferite materiale se folosesc cei trei parametri  $T_C$ ,  $I_C$  și  $H_C$ .



Pentru metale pure supraconductoare, temperatura critică cea mai scăzută o are wolframul (0,012 K), iar temperatura critică cea mai mare o are niobiul (9,22 K). Dintre aliajele intermetalice temperatura critică cea mai înaltă o are  $Nb_3Ge$  (22,3 K). În anul 1986 fizicienii J. G. Bednorz și K. A. Müller au descoperit că anumite materiale ceramice au proprietăți supraconductoare la temperatura de 35 K (în sisteme Ba-La-Cu-O). Până în 1986 oricine încerca să publice un rezultat în care arăta că a obținut un material supraconductor la temperaturi critice mai mari de 23 K era considerat nebun. Nici lucrarea lui Bednorz și Müller nu a fost acceptată până când japonezul Tanaka a confirmat rezultatele. În 1987 americanul de origine chineză M. K. Wu a reușit să sintetizeze un material ceramic ( $BaPbBiO_3$ ) care are temperatura critică  $T_C = 90$  K ( $- 183$  °C). Este interesant faptul că metalele bune conducătoare de electricitate (Cu, Au, Ag) la temperatura camerei (în stare normală) nu se manifestă ca supraconductoare la temperaturile foarte scăzute realizate până în prezent. Supraconductivitatea este singurul fenomen cuantic care poate fi observat la scară macroscopică.

Structura rețelei materialelor supraconductoare nu se modifică la trecerea lor din starea normală în starea supraconductoare. Experimental s-a constatat că temperatura critică este invers proporțională cu rădăcina pătrată din masa izotopului. Acest efect izotopic evidențiază rolul oscilațiilor rețelei cristaline la formarea stării supraconductoare. Un electron aflat în apropierea unui ion pozitiv al rețelei cristaline deformează (polarizează) rețeaua datorită atracției coulombiene. Această deformare conduce la o modificare a vibrațiilor rețelei, adică are loc generarea unor fononi. L. Cooper a arătat în anul 1956 că emisia unui fonon de către un electron cu impulsul  $\hbar \vec{k}_1$ , urmată de absorbția acestui fonon de către un alt electron cu



impulsul  $\hbar\vec{k}_2$  conduce la o atracție efectivă între acești doi electroni. La temperaturi foarte joase această interacțiune depășește repulsia electrostatică dintre electroni, dacă acești electroni schimbă între ei fononi cât mai des. Această interacțiune electron-electron realizată prin intermediul schimbului virtual de fononi conduce la o stare legată a celor doi electroni, numită pereche Cooper. Astfel la temperatura critică apare o corelație puternică între toți electronii de conducție. Probabilitatea de formare a perechilor Cooper este maximă (energia perechii este minimă) atunci când impulsurile electronilor ce interacționează sunt egale și de semn opus ( $\hbar\vec{k}_1 = -\hbar\vec{k}_2$ ) și când spinii electronilor sunt antiparaleli ( $\vec{s}_1 = -\vec{s}_2$ ), în acord cu principiul de excluziune al lui Pauli. Într-un metal normal, la 0 K sunt ocupate toate stările energetice până la limita nivelului Fermi. Într-un metal supraconductor trebuie să admitem însă că există sub nivelul Fermi și unele stări energetice libere, deoarece în caz contrar nu ar fi posibilă tranziția electronilor de la starea inițială (dată de vectorii de undă  $\vec{k}_1$  și  $\vec{k}_2$ ) la starea finală caracterizată de vectorii  $\vec{k}'_1$  și  $\vec{k}'_2$ . O pereche Cooper cu energia minimă, fiind caracterizată de un impuls total nul ( $\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = 0$ ) și de un spin total nul ( $\vec{s}_1 + \vec{s}_2 = 0$ ) se comportă ca un bozon (numărul de bozoni dintr-o stare nu este fix). Se spune că perechea Cooper se comportă ca o cvaziparticulă.

În starea normală ( $T > T_C$ ) a unui metal, toate nivelele de energie cu  $E < E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$  sunt ocupate. Presupunem că ar exista doi electroni independenți (care nu interacționează între ei) în afara sferei Fermi de rază  $\hbar k_F$ . Energia minimă a acestei perechi de electroni este  $E_{\min} = E_F + E_F = 2E_F$ . Funcția de undă  $\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  care caracterizează starea normală a celor doi electroni independenți se exprimă ca un produs al funcțiilor proprii unielectronice de forma (3.30):

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_1^{(0)}(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2^{(0)}(\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2} \quad (3.79)$$

Punând  $\vec{k}_2 = -\vec{k}_1$  (deoarece  $\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = 0$ ) rezultă:

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\Omega} \cdot e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} \cdot e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_2} = \frac{1}{\Omega} \cdot e^{i\vec{k}_1 \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \Rightarrow \\ \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\Omega} \cdot e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (3.80)$$

Ecuția cu valori proprii pentru acest sistem se exprimă astfel:

$$\hat{H}_0 \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)} \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.81)$$

unde:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02} \\ \hat{H}_{01} \Psi_1^{(0)}(\vec{r}_1) &= E_1^{(0)} \Psi_1^{(0)}(\vec{r}_1) \\ \hat{H}_{02} \Psi_2^{(0)}(\vec{r}_2) &= E_2^{(0)} \Psi_2^{(0)}(\vec{r}_2) \\ E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)}, \quad E_1^{(0)}(\vec{k}_1) &= \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}, \quad E_2^{(0)}(\vec{k}_2) = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} = E_1^{(0)}(\vec{k}_1) \Rightarrow \\ E^{(0)}(\vec{k}_1) &= 2 E_1^{(0)}(\vec{k}_1) \end{aligned} \quad (3.82)$$

Înlocuind (3.82) în (3.81) obținem:

$$\hat{H}_0 \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 2 E_1^{(0)}(k_1) \Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.83)$$

Presupunem acum că cei doi electroni interacționează între ei . Pentru a determina energia minimă a acestei perechi vom exprima funcția de undă ca o combinație liniară a funcțiilor de undă neperturbate de forma (3.80) corespunzătoare tuturor perechilor de electroni care s-ar afla în afara sferei Fermi din spațiul impulsurilor de rază  $\hbar k_F$ :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{|\vec{k}'| > |\vec{k}_F|} a_{k'} \cdot \frac{1}{\Omega} \cdot e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} \quad (3.84)$$

unde coeficienții  $a_{k'}$  se determină din condiția ca această funcție de undă să verifice ecuația cu valori proprii:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (\hat{H}_0 + V_{ee}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3.85)$$

unde  $\hat{H}_0$  este hamiltonianul neperturbat care corespunde energiei cinetice a electronilor independenți, iar  $V_{ee}$  este energia potențială de interacțiune dintre cei doi electroni care formează o pereche Cooper. Înlocuind funcția de undă (3.84) în ecuația (3.85) și folosind relația (3.83) obținem:

$$\begin{aligned} - \sum_{k' > k_F} a_{k'} \hat{H}_0 \left( \frac{1}{\Omega} e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} \right) + E \sum_{k' > k_F} a_{k'} \frac{1}{\Omega} \cdot e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} &= \sum_{k' > k_F} a_{k'} V_{ee} \frac{1}{\Omega} \cdot e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} \\ \sum_{k' > k_F} a_{k'} [-2 E_1^{(0)}(k') + E] \frac{1}{\Omega} \cdot e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} &= \sum_{k' > k_F} a_{k'} V_{ee} \frac{1}{\Omega} \cdot e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} \Rightarrow \\ \sum_{k' > k_F} a_{k'} [E - 2 E_1^{(0)}(k')] e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} &= \sum_{k' > k_F} a_{k'} V_{ee} e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (3.86)$$

Înmulțind această ecuație cu funcția complex conjugată neperturbată:

$$\Psi^{(0)*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\Omega} \cdot e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.87)$$

și integrând peste întreg spațiul obținem:

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{k' > k_F} a_{k'} [E - 2 E_1^{(0)}(k')] \int e^{i \vec{r}(\vec{k}' - \vec{k})} dv_1 dv_2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{k' > k_F} a_{k'} \int e^{i \vec{r}(\vec{k}' - \vec{k})} V_{ee} dv_1 dv_2$$

Deoarece:

$$\begin{aligned} \int_0^{L_x} dx_1 \int_0^{L_y} dy_1 \int_0^{L_z} dz_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} &= \delta_{k, k'} \\ \int_0^{L_x} dx_2 \int_0^{L_y} dy_2 \int_0^{L_z} dz_2 \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}} &= \delta_{k, k'} \end{aligned}$$

rezultă:

$$\int e^{i \vec{r}(\vec{k}' - \vec{k})} dv_1 dv_2 = \Omega^2 \delta_{k, k'}^2$$

$$a_{\mathbf{k}} [E - 2E_1^{(0)}(\mathbf{k})] = \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{k}' > k_F} a_{\mathbf{k}'} \int e^{i\vec{r}(\vec{\mathbf{k}}' - \vec{\mathbf{k}})} V_{ee} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$$

Presupunem că potențialul  $V_{ee}$  are o formă simplă care să ne permită să scriem integrala din membrul drept sub forma unui produs:

$$\frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{k}' > k_F} a_{\mathbf{k}'} \int e^{i\vec{r}(\vec{\mathbf{k}}' - \vec{\mathbf{k}})} V_{ee} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 = \beta v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'}$$

unde constanta  $\beta$  corespunde la o atracție ( $\beta < 0$ ) sau la o respingere ( $\beta > 0$ ) a electronilor. În acest caz obținem:

$$a_{\mathbf{k}} [E - 2E_1^{(0)}(\mathbf{k})] = \beta v_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}' > k_F} a_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (3.88)$$

unde suma din membrul drept nu depinde de  $\mathbf{k}$  și de aceea o notăm cu o constantă  $A$ :

$$A = \sum_{\mathbf{k}' > k_F} a_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (3.89)$$

Din relația (3.88) rezultă:

$$a_{\mathbf{k}} = \frac{\beta A v_{\mathbf{k}}}{E - 2E_1^{(0)}(\mathbf{k})} \quad (3.90)$$

Înlocuind (3.90) în (3.89) pentru a elimina  $a_{\mathbf{k}'}$  obținem:

$$A = \sum_{\mathbf{k}' > k_F} \frac{\beta A v_{\mathbf{k}'}}{E - 2E_1^{(0)}(\mathbf{k}')} v_{\mathbf{k}'} \Rightarrow \quad (3.91)$$

$$1 = \beta \sum_{\mathbf{k}' > k_F} \frac{v_{\mathbf{k}'}^2}{E - 2E_1^{(0)}(\mathbf{k}')} \quad (3.92)$$

Deoarece  $E > 2E_1^{(0)}(\mathbf{k}')$  conduce la inegalitatea  $E > 2E_F$  rezultă că relația (3.92) cere  $\beta > 0$  (o respingere între electroni), pentru că membrul stâng este pozitiv. Dar acest proces de respingere între electroni este mai nefavorabil față de procesul de atracție dintre electroni ( $\beta < 0$ ), deoarece în ultimul caz energia este minimă ( $E < 2E_F$ ). Rezultă că în cazul unei atracții între electroni se obține o stare coerentă specială a cărei energie minimă este mai mică decât energia minimă a stării normale ( $E_{\min} = 2E_F$ ). Pentru a estima energia de legătură a unei perechi de electroni Cooper vom presupune că:

$$v_{\mathbf{k}'} = \begin{cases} \sqrt{v_0} & , E_F \leq E_1^{(0)}(\mathbf{k}') \leq E_{\max} \\ 0 & , E_1^{(0)}(\mathbf{k}') > E_{\max} \end{cases} \quad (3.93)$$

unde  $v_0$  este o constantă pozitivă. Introducem densitatea stărilor bielelectronice  $N(E_1)$  pe unitatea intervalului de energie și presupunem că în (3.92) sumarea se face peste un interval de valori ale lui  $\mathbf{k}'$  suficient de mic lângă suprafața Fermi, care să ne permită să trecem de la sumă la integrală:

$$1 = \frac{\beta v_0}{2} \int_{E_F}^{E_{\max}} \frac{N(E_1) dE_1}{E - 2E_1} \quad (3.94)$$

Factorul  $\frac{1}{2}$  a fost introdus pentru că din toate stările electronilor alegem numai pe cele ale căror spini sunt antiparaleli. Pentru că domeniul de integrare este îngust, vom lua în locul lui  $N(E_1)$  pe  $N(E_F)$ , pentru a o scoate în fața integralei:

$$1 = \frac{\beta v_0 N(E_F)}{2} \left(-\frac{1}{2}\right) \int_{E_F}^{E_{\max}} \frac{d(E - 2E_1)}{E - 2E_1} \Rightarrow \quad (3.95)$$

$$\begin{aligned} 1 &= -\frac{\beta v_0 N(E_F)}{4} \ln(E - 2E_1) \Big|_{E_F}^{E_{\max}} = -\frac{\beta v_0 N(E_F)}{4} \ln(E - 2E_{\max}) + \frac{\beta v_0 N(E_F)}{4} \ln(E - 2E_F) = \\ &= \frac{\beta v_0 N(E_F)}{4} \left[ \ln(E - 2E_{\max})^{-1} + \ln(E - 2E_F) \right] = \frac{\beta v_0 N(E_F)}{4} \ln \frac{E - 2E_F}{E - 2E_{\max}} = \\ &= \frac{\beta v_0 N(E_F)}{4} \ln \frac{2E_F - E}{2E_{\max} - E} = -\frac{\beta v_0 N(E_F)}{4} \ln \frac{2E_{\max} - E}{2E_F - E} = \frac{|\beta| v_0 N(E_F)}{4} \ln \frac{2E_{\max} - E}{2E_F - E} = \\ &= \frac{|\beta| v_0 N(E_F)}{4} \ln \frac{2E_{\max} - 2E_F + 2E_F - E}{2E_F - E}, \quad \beta < 0 \end{aligned}$$

$$1 = \frac{|\beta| v_0 N(E_F)}{4} \ln \frac{2E_{\max} - 2E_F + \Delta}{\Delta} \quad (3.96)$$

Mărimea:

$$\Delta = 2E_F - E > 0 \quad (3.97)$$

caracterizează energia de legătură a unei perechi de electroni Cooper. Astfel limita superioară Fermi a energiei unei perechi Cooper este micșorată cu:

$$E = 2E_F - \Delta \quad (3.98)$$

(energia totală a doi electroni pe suprafața Fermi este egală cu  $2E_F$  în starea normală a metalului).

Introducem energia Debye:

$$E_D = E_{\max} - E_F = \hbar\omega_D = k\theta \quad (3.99)$$

unde  $\omega_D$  este pulsația Debye, care reprezintă pulsația maximă a unui fonon, iar  $\theta$  este temperatura Debye a cristalului. Rezultă că la formarea unei perechi Cooper dintr-un supraconductor pot participa numai acei electroni de conducție ale căror nivele de energie se află într-o bandă îngustă de lățime  $E_D$  în vecinătatea suprafeței Fermi ( $E_D \ll E_F$ ). Din relațiile (3.96) și (3.99) rezultă:

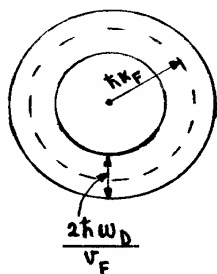
$$\begin{aligned} 1 &= \frac{|\beta| v_0 N(E_F)}{4} \ln \frac{2E_D + \Delta}{\Delta} \Rightarrow \frac{2E_D + \Delta}{\Delta} = e^{\frac{4}{|\beta| v_0 N(E_F)}} \Rightarrow \frac{2E_D}{\Delta} = e^{\frac{4}{|\beta| v_0 N(E_F)}} - 1 \approx \\ &\approx e^{\frac{4}{|\beta| v_0 N(E_F)}} \Rightarrow \underline{\Delta = 2E_D e^{-\frac{4}{|\beta| v_0 N(E_F)}}} \quad (3.100) \end{aligned}$$

Am folosit faptul că  $4/|\beta|v_0N(E_F) \gg 1$  deoarece interacțiunea electronilor caracterizată de  $|\beta|v_0$  este foarte mică (subunitară). Se constată că energia de legătură a unei stări coerente (a unei perechi Cooper) este proporțională cu energia Debye  $E_D$ . Pentru a afla regiunea de interacțiune efectivă în spațiul impulsurilor vom folosi relațiile:

$$\left| \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \right| < \hbar\omega_D, \quad \frac{\hbar k + \hbar k_F}{2m} \approx \frac{\hbar k_F}{m} \Rightarrow \frac{(\hbar k - \hbar k_F)(\hbar k + \hbar k_F)}{2m} < \hbar\omega_D \Rightarrow \hbar k - \hbar k_F < \frac{\hbar\omega_D}{v_F}$$

unde:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$$



Când temperatura depășește valoarea critică  $T_C$ , energia de excitație termică este suficient de mare pentru a distruge corelația dintre electronii ce formează o pereche Cooper la  $T < T_C$ . La temperaturi foarte joase ( $T < T_C$ ) energia de excitație termică este mai scăzută decât energia de legătură  $\Delta$  a perechii de electroni.

Materialele supraconductoare se folosesc la construirea unor electromagneți utilizați pentru obținerea de câmpuri intense (prin bobinele electromagneților folosiți la trenul pe pernă magnetică circulă un curent de  $\sim 1000$  A), în transmiterea energiei electrice prin cabluri supraconductoare, în realizarea unor memorii pentru calculatoarele electronice etc. Aplicațiile supraconductivității în transportul feroviar, în construcția garniturilor de cale ferată cu pernă magnetică, permit nu numai mărirea vitezei comerciale a trenurilor ( $\sim 300$  km/h), dar și reducerea substanțială a consumurilor de energie în comparație cu transportul efectuat cu mijloace convenționale. La trenul pe pernă magnetică tracțiunea feroviară se realizează prin acțiunea forțelor magnetice Lorentz create în sistemul criomagnetic al echipamentului rulant și în calea de rulare (distanța dintre criomagneți și calea de rulare nu depășește 1 cm). Prin componentele criogenice circulă heliu lichid. Astfel chiar la curenți foarte intensi are loc o micșorare a rezistenței ohmice și deci se diminuează foarte mult pierderea de energie. Ecranarea magnetică a pasagerilor împotriva câmpurilor magnetice generate de criomagneți (inducția magnetică a Pământului este de  $10^{-4}$  T, iar o inducție magnetică mai mare de  $5 \cdot 10^{-3}$  T devine nocivă pentru organismul uman) se face cu ajutorul unor materiale având o mare permeabilitate magnetică  $\mu$  și o mare conductivitate  $\sigma$ , pentru a micșora adâncimea de pătrundere  $\delta \sim 1/\sqrt{\mu\sigma}$  și deci pentru a micșora masa ecranelor de protecție.