

Curs 10

❖ Aproximatia electronilor cvasiliberi

- aproximatia electronilor liberi nu explica proprietatile termice si electrice (conductivitatea) foarte diferite ale diferitelor solide;
- in aproximatia electronului liber, potentialul retelei este uniform, astfel incat nu exista camp de forte;
- *in aproximatia electronului cvasiliberi, se considera potentialul periodic creat de ionii pozitivi ai cristalului, $V(\vec{r})$, in care electronul are energie potentiala negativa, $eV(\vec{r}) < 0$; se modifica starile proprii ale acestuia;*
- **Solutia ecuatiei Schrödinger unielectronica** cu potentialul periodic al retelei, conduce la valori ale energiei situate in benzi de valori permise, separate de benzi de valori nepermise;
- Valorile acestora depind de natura atomilor constituinti si de simetria aranjamentului lor;

➤ Functiile de unda si starile proprii ale electronului cvasiliberi

- in ecuatiei Schrödinger unielectronica, Hamiltonianul consta in termenul de energie cinetica si cel de energie potentiala a electronului in potentialul ionilor cristalului :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r})$$

- consecinta a proprietatilor de simetrie a cristalului, potentialul $V(\vec{r})$ (si deci si energia potentiala a electronului) are proprietatea de invarianta la translatie:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

Unde \vec{R}_n este un vector de translatie al retelei periodice infinite a cristalului;

- Functia de unda unielectronica trebuie sa aiba de asemenea proprietatea de invarianta la translatie, astfel incat putem scrie :

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = C_n \psi(\vec{r})$$

unde coeficientii C_n depind de vectorul de translatie.

- Determinarea coeficientilor C_n
 - ✓ Functiile de unda $\psi(\vec{r})$ si $\psi(\vec{r} + \vec{R}_n)$ verifica aceeasi ecuatie, descriu stari de aceeasi energie si au aceeasi semnificatie fizica: probabilitatea de a gasi electronul la pozitia \vec{r} , respectiv la pozitia echivalenta $\vec{r} + \vec{R}_n$;
 - ✓ prin substitutia $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}_n$,

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

$$\nabla_{\vec{r} + \vec{R}_n} = \nabla_{\vec{r}}$$

- ✓ ε nu depinde de coordonate;
- ✓ se obtine ecuatia Schrödinger pentru $\psi(\vec{r} + \vec{R}_n)$,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = \varepsilon \psi(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

- ✓ evaluand probabilitatea totala de a gasi electronul in cristal, se obtine o proprietate a coeficientilor C_n :

$$\int |\psi(\vec{r} + \vec{R}_n)|^2 d\vec{r} = |C_n|^2 \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1; |C_n|^2 = 1$$

- ✓ tinand cont de invarianta la translatie, evaluam

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_n + \vec{R}_m) = C_m \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = C_m C_n \psi(\vec{r})$$

$$\text{notam } \vec{R}_l = \vec{R}_n + \vec{R}_m,$$

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_n + \vec{R}_m) = \psi(\vec{r} + \vec{R}_l) = C_l \psi(\vec{r}) = C_{n+m} \psi(\vec{r})$$

Rezulta o a doua proprietate a coeficientilor C_n :

$$C_m C_n = C_{n+m}; C_n = e^{i\vec{k}\vec{R}_n}$$

- ✓ in final, putem scrie expresia functiei de unda:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \psi(\vec{r})$$

aceasta relatie exprima *conditia de translatie*;

- ✓ vectorul \vec{k} se numeste cvasivector de unda si caracterizeaza cvasiimpulsul $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ al electronului cvasilibert (care interactioneaza cu potentialul cristalului).

➤ **Functii Bloch. Theorema Bloch**

- *stările proprii ale electronului in cristal sunt descrise de functii de unda de forma produsului dintre o unda plana si o functie cu periodicitatea rețelei Bravais.*

- ✓ functiile de unda Bloch, solutii ale ecuatiei Schrödinger, au forma generala:

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{R}_n}\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \left[e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R}_n)}\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) \right] = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r})$$

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r})$$

Unde

$$u_k(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R}_n)}\psi(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

reprezinta **amplitudinea functiei de unda**; aceasta este o functie de coordonatele de pozitie.

- **Proprietatile functiei $u_k(\vec{r})$**

- ✓ este o functie periodica:

$$u_k(\vec{r} + \vec{R}_m) = e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R}_n + \vec{R}_m)}\psi(\vec{r} + \vec{R}_n + \vec{R}_m)$$

$$u_k(\vec{r} + \vec{R}_m) = e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R}_n + \vec{R}_m)} \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \psi(\vec{r} + \vec{R}_m)$$

$$u_k(\vec{r} + \vec{R}_m) = e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R}_m)} \psi(\vec{r} + \vec{R}_m) = u_k(\vec{r})$$

- ✓ probabilitatea de a gasi electronul in cristal la pozitia \vec{r} , depinde de pozitie (de potentialul cristalului in acel punct) si este data de modulul patrat al amplitudinii $u_k(\vec{r})$:

$$\int |\psi_k(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int |u_k(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

- ✓ $u_k^*(\vec{r}) = u_{-k}(\vec{r})$:

$$\left[e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R}_n)} \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) \right]^* = e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R}_n)} \psi^*(\vec{r} + \vec{R}_n) \equiv u_{-\vec{k}}(\vec{r})$$

- **Proprietati ale energiei:**

✓ scriem ecuatia Schrödinger pentru functia de unda Bloch:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right) = \varepsilon(\vec{k}) \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

✓ scriem complex conjugata acestei ecuatii:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla - i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) = \varepsilon^*(\vec{k}) u_{\vec{k}}^*(\vec{r})$$

Si tinem cont de proprietatea functiei $u_{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$u_{\vec{k}}^*(\vec{r}) = u_{-\vec{k}}(\vec{r}) \rightarrow (\vec{k} \rightarrow -\vec{k}) \rightarrow u_{-\vec{k}}^*(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}); \varepsilon^*(\vec{k}) = \varepsilon(-\vec{k})$$

Se obtine ecuatia:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(-\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

✓ din comparatia celor doua ecuatii, rezulta $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(-\vec{k})$; functia $\varepsilon(\vec{k})$ are un centru de inversie (**theorem Kramers**);

✓ amplitudinea unei electronului, $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, este o functie periodica, deoarece unda se propaga intr-un mediu discret; propagarea unei trebuie caracterizata prin viteza de grup;

- **Domeniul valorilor lui \vec{k}**

✓ din conditia de periodicitate (invarianta la translatia cu vectori \vec{K}_g) in spatiul \vec{k} (spatiul reciproc):

$$\vec{k} \rightarrow \vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}_g; \vec{K}_g = \sum_{j=1}^3 g_j \vec{b}_j$$

$$\vec{k} = \vec{k}' - \vec{K}_g \rightarrow \vec{k} \in [0, \vec{K}_g]$$

- ✓ din conditia de ciclicitate (invarianta la translataia cu vectorul

$$\vec{R}_n = \hat{a}_x L_x + \hat{a}_y L_y + \hat{a}_z L_z) \text{ in spatiul real:}$$

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}_n; \vec{R}_n = \sum_{j=1}^3 \hat{a}_j L_j; L_j = N_j a; j = x, y, z; N_x \cdot N_y \cdot N_z = N$$

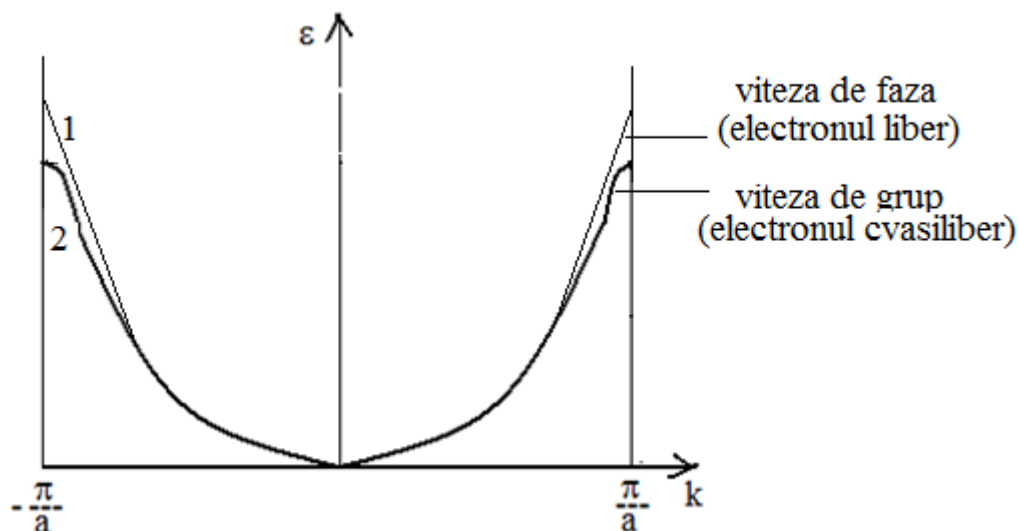
$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R}_n)}; e^{i\vec{k}\vec{R}_n} = 1; \vec{k}\vec{R}_n = 2\pi p; p \in Z$$

$$k_j = \frac{2\pi}{N_j a}; k = k_x k_y k_z; k = \frac{2\pi}{Na}$$

$$e^{i(\vec{k}' - \vec{k}_g)\vec{R}_n} = 1; (\vec{k}' - \vec{k}_g)\vec{R}_n = 2\pi p; p \in Z; \vec{k}\vec{R}_n \in [0, 2\pi]$$

$$ka \in [0, 2\pi]; -\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$$

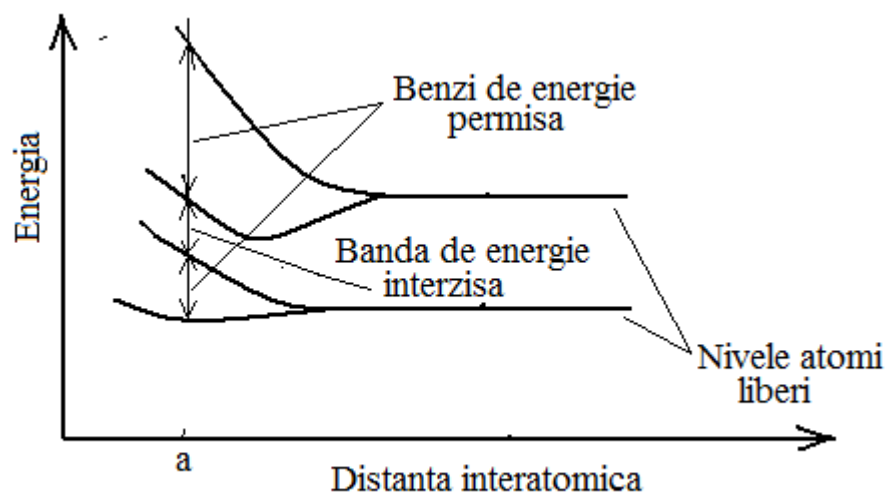
- ✓ vectorul \vec{k} are N valori distincte in IZB
- ✓ valorile $\varepsilon(\vec{k}) = \text{const.}$ sunt distribuite pe o suprafata (*suprafata izoenergetica*);
- ✓ $\varepsilon(\vec{k})$ are un centru de inversie in $\vec{k} = 0$; valorile \vec{k} distincte sunt situate in IZB.



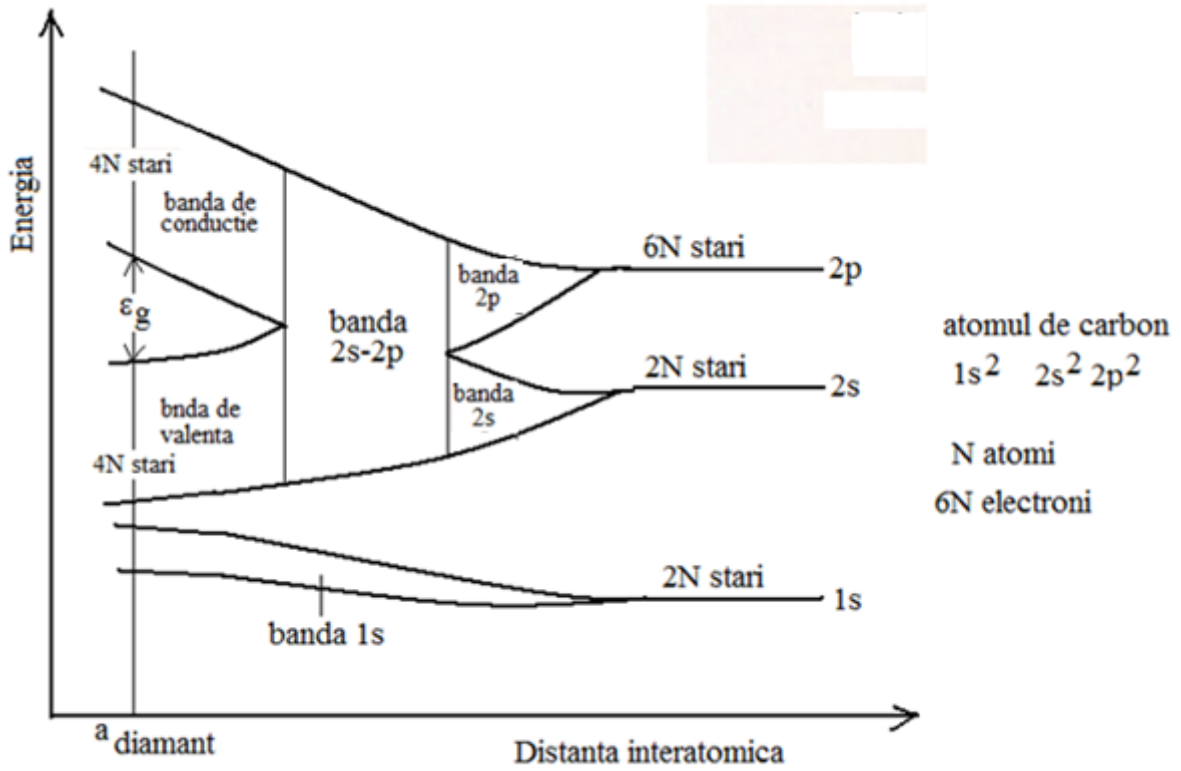
Legea de dispersie $\varepsilon(k)$ pentru electronul liber (1) si pentru electronul cvasiliber (2)

- **Formarea benzilor de energie**

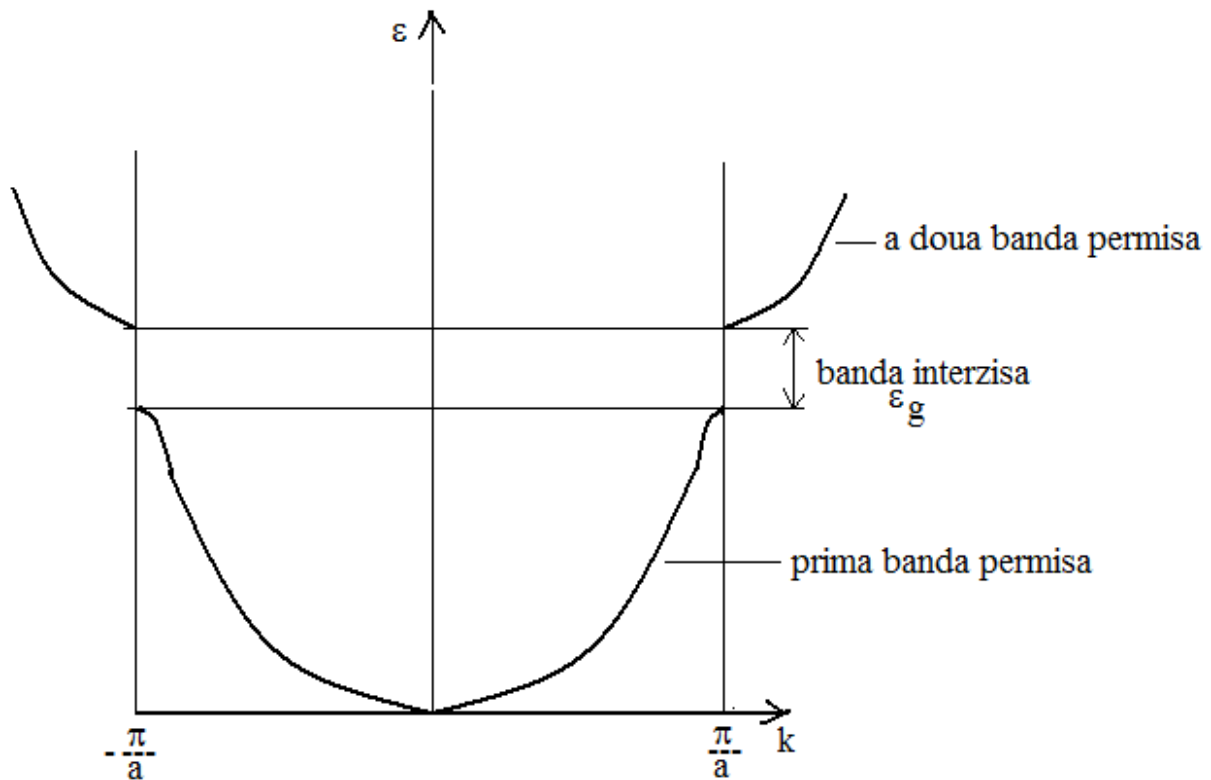
- Cristalul este un ansamblu de N atomi;
- La formarea cristalului, prin apropierea, pana la distanta de echilibru, a atomilor, cele N nivele energetice ale celor N atomi independenti, se regasesc intr-o banda, distribuite cvasicontinuu, ca urmare a suprapunerii functiilor de unda unielectronice ale electronilor din atomi;
- Fiecare nivel atomic din atomul liber, se despică in N nivele distribuite intr-o banda, numita ***banda de stari energetice permise***, in cristal;
- Benzile permise sunt separate prin benzi de stari energetice nepermise, ***bandgaps***;
- Largimea benzilor permise depinde de distanta dintre atomi;
- Proprietatile solidului sunt determinate de structura de benzi a sistemului de electroni, de ocuparea acestor benzi si de largimea benzii interzise.



Despicare nivelelor energetice ale atomilor liberi, in benzi de nivele de energie permisa in cristal



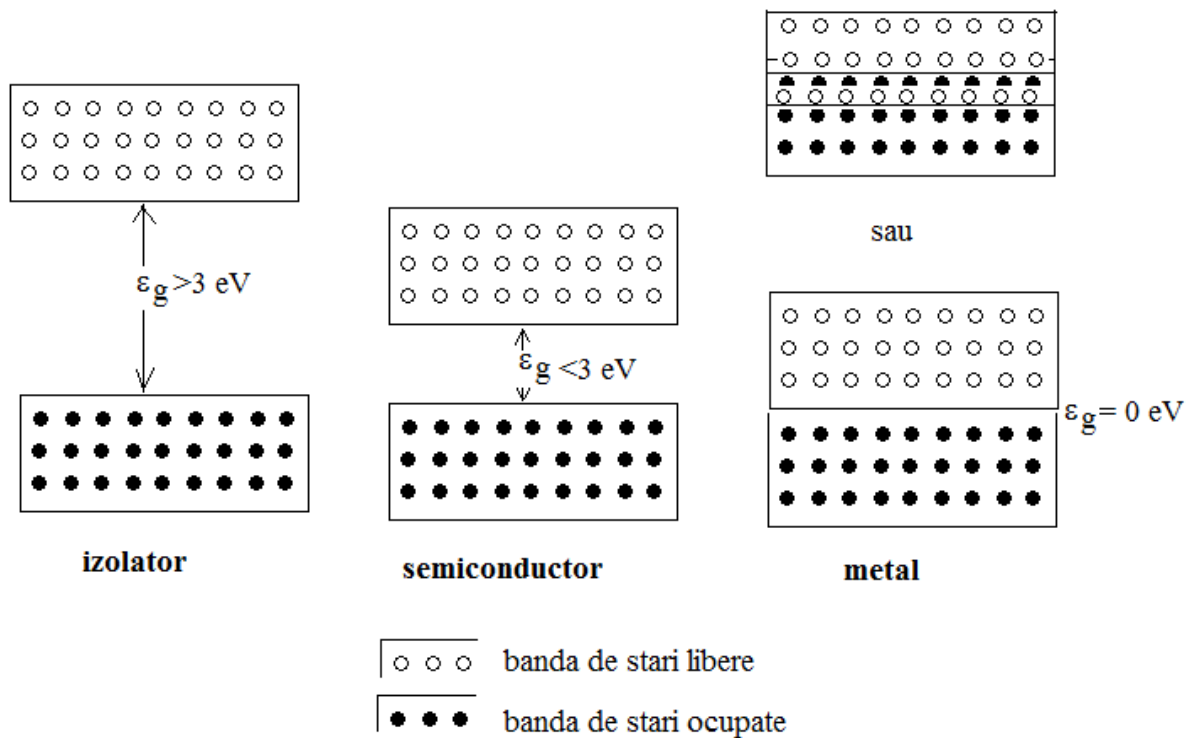
Formarea benzilor de energie in cristalul de diamant realizat din atomi de carbon liberi



Energia electronului in cristal (cvasiliber)

➤ **Clasificarea solidelor**

- Schema de benzi descrie dispunerea benzilor de stari permise si a celor de benzi nepermise in scara energetica;
- Din punct de vedere al structurii schemei de benzi, solidele pot fi clasificate in:
 - ✓ **Metale:** banda de stari permise libere se situeaza in continuarea benzii de stari permise ocupate (uneori, acestea se suprapun), astfel incat $\epsilon_g = 0 \text{ eV}$;
 - ✓ **Semiconductori:** banda de stari permise libere este separata de ultima banda de stari permise ocupate printr-o banda de stari interzise $\epsilon_g \leq 3 \text{ eV}$;
 - ✓ **Izolatori:** banda de stari permise libere este separata de ultima banda de stari permise ocupate printr-o banda de stari interzise $\epsilon_g > 3 \text{ eV}$;



Structura de benzi tipica a solidelor la 0 K

➤ **Cvasiimpulsul electronului, viteza, acceleratia, masa efectiva**

- Operatorul $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ se numeste cvasiimpuls, deoarece $\hat{p}\psi \neq \vec{p}\psi = \hbar\vec{k}\psi$; are insa semnificatie de impuls si se numeste **moment cristalin**;
- pornind de la cvasiimpulsul electronului, definim viteza cvasielectronului:

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\hbar}{m} \vec{k}$$

✓ tinand cont de expresia energiei, $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$; $\vec{k} = \frac{m}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(k)$;

✓ rezulta expresia vitezei:

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(k)$$

- ✓ aceasta este o **viteza de grup** a unei unde Bloch; considerand $\varepsilon(k) = \hbar\omega(k)$; $\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(k)$; aceasta inseamna ca electronul se comporta ca o unda stationara, fara sa fie imprastiat de potentialul periodic al rețelei, ceea ce se intampla numai in rețeaua ideala;

- pentru a defini acceleratia electronului, consideram o forta externa \vec{F} care produce o modificare a momentului, $\vec{F} = \dot{\vec{p}} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$;

✓ castigul de energie al electronului, intr-un timp elementar δt , este

$$\delta\varepsilon = \vec{F} \cdot \vec{v}_g \cdot \delta t = \vec{F} \cdot \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(k) \right) \cdot \delta t$$

✓ se poate scrie diferenciala $\delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\vec{k}} \delta\vec{k}$, astfel incat

$$\frac{\delta\vec{k}}{\delta t} = \frac{\vec{F}}{\hbar}$$

✓ evaluam acceleratia electronului:

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \frac{1}{\hbar} \dot{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\vec{F}}{\hbar}$$

$$\vec{a} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(k) \right) = \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(k) \right) \frac{\partial \vec{k}}{\partial t}$$

- aplicand formal legea lui Newton, $\vec{F} = m \cdot \vec{a}$, putem scrie:

$$\vec{a} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \vec{k}^2} \cdot \frac{\vec{F}}{\hbar} = \frac{\vec{F}}{m}$$

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \vec{k}^2}$$

Unde m este masa electronului in cristal, sau *masa efectiva*, diferita de masa electronului liber m_0 , $m \neq m_0$;

- ✓ m depinde de energia electronului si deci este o functie de vectorul de unda \vec{k} ;
- ✓ In cazul general anizotrop, m este un tensor de ordinul doi, cu componentele:

$$m_{ij} = \left[\frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1} ; i, j = x, y, z$$