

Curs 9

Studiul sistemului de electroni

➤ Aproximatia electronilor liberi (Sommerfeld)

- electronii din cristal provin din structura atomilor care constituie cristalul (sau injectati prin procedee speciale); $n \sim 10^{10} \div 10^{28} m^{-3}$;
- *ipoteza*: se neglijeaza toate interactiile electronului (model de gaz ideal sau gaz de electroni):
 - ✓ electron-electron;
 - ✓ electron—ion pozitiv;
- Studiul gazului de electroni:
 - ✓ determinarea functiilor proprii si a valorilor proprii ale energiei electronilor;
 - ✓ distributia electronilor dupa energie, in starea fundamentala a sistemului;
 - ✓ dinamica sistemului de electroni; miscarea in camp electric extern.

➤ Determinarea functiilor proprii si a valorilor proprii ale energiei electronilor

- in Hamiltonianul sistemului se considera numai operatorul energie cinetica a electronului; ecuatia Schrödinger a sistemului:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 \Phi = E \Phi$$

- ✓ unde Φ reprezinta functia de unda a sistemului de electroni, construita ca o combinatie lineara de functii de unda unielectronice:

$$\Phi = \sum_j \Phi_j = \sum_j \varphi_j S_j$$

- ✓ unde φ_j reprezinta componenta spatiala, iar S_j componenta de spin a functiei de unda unielectronice Φ_j ;
- in aproximatia electronilor independenti, ecuatia Schrödinger a sistemului se reduce la ecuatia Schrödinger unielectronica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j$$

(componenta de spin nu depinde de coordonate; pentru a considera spinul, se impune respectarea principiului Pauli).

- ✓ solutia ecuatiei unielectronice este functia de unda de vector de unda \vec{k} ,

$$\varphi_j(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

- ✓ iar valoarea proprie a energiei este:

$$\varepsilon_{k,j} = \varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

➤ **Conditia de periodicitate la margini (Born-von Karman, cristal finit)**

- sistemul ocupa un volum finit $V(L_x, L_y, L_z)$;
- functia de unda are proprietatea de periodicitate,

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x + L_x, y, z) = \varphi(x, y + L_y, z) = \varphi(x, y, z + L_z) = \varphi(L_x, L_y, L_z)$$

- functia de unda $\varphi(\vec{r})$ descrie localizarea electronului la pozitia \vec{r} ;
- modulul functiei de unda $|\varphi(\vec{r}) \cdot \varphi^*(\vec{r})|$ da probabilitatea de a gasi electronul la pozitia \vec{r} ;
- probabilitatea de a gasi electronul in volumul V , este certitudine,

$$\left(\int_V |\varphi(\vec{r}) \cdot \varphi^*(\vec{r})| d\vec{r} \right) = |A|^2 \left(\int_V 1 \cdot d\vec{r} \right) = A^2 V = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{V}}; A \in \mathbb{R}$$

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

- ✓ Amplitudinea functiei de unda a electronului liber, este constanta;
- din conditia de periodicitate a lui $\varphi(\vec{r})$,

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = e^{i\vec{k}(\vec{r}+\vec{R}_n)}; e^{i\vec{k}\vec{R}_n} = 1$$

$$\vec{k}\vec{R}_n = (\hat{x}k_x + \hat{y}k_y + \hat{z}k_z)(\hat{x}L_x + \hat{y}L_y + \hat{z}L_z) = 2\pi n; n \in R$$

Se obtin expresiile componentelor vectorului de unda \vec{k} ,

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x}n_x; k_y = \frac{2\pi}{L_y}n_y; k_z = \frac{2\pi}{L_z}n_z; n_x, n_y, n_z \in R$$

- ✓ $k_j, j = x, y, z$ reprezinta un numar cuantic pentru starea electronului;
- ✓ $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ reprezinta variabila de spin pentru cele doua orientari posibile (\uparrow, \downarrow);
- \vec{k} descrie un punct din spatiul reciproc, corespunzator unei stari, in care se pot gasi cel mult doi electroni cu spinul opus (\uparrow, \downarrow);
- ✓ volumul unei stari $\Delta\vec{k}$ din spatiul reciproc, se obtine pentru $\Delta n_x = \Delta n_y = \Delta n_z = 1$,

$$\Delta\vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

- ✓ starea $(\vec{k}, \sigma) \equiv$ pereche de electroni $(\vec{k} \uparrow, \vec{k} \downarrow)$, si are volumul $\frac{(2\pi)^3}{V}$;
- ✓ in starea (\vec{k}, σ) , electronul are energia $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

➤ Densitatea de stari electronice

- prin definitie, densitatea de stari \vec{k} din unitatea de volum al cristalului:

$$g(\vec{k}) = \frac{N(\vec{k})}{V}$$

- ✓ daca evaluam $N(\vec{k})$, numarul de stari ale electronului (cu spin) din unitatea de volum din spatiul \vec{k} ($\Delta\vec{k} = 1$), $N(\vec{k}) = 2 \cdot \frac{1}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{2V}{(2\pi)^3}$.

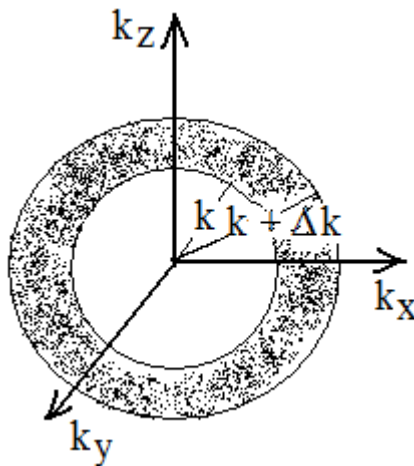
- ✓ unui interval $\Delta \vec{k}$, ii corespunde un interval de energie $\Delta \varepsilon$; in acest caz, $g(\vec{k})$ reprezinta numarul de stari electronice pe unitatea de volum a cristalului si pe unitatea de interval de energie, si are expresia

$$g(\vec{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3}$$

- astfel incat, numarul de stari pe unitatea de volum, care au energia cuprinsa intre ε si $\varepsilon + d\varepsilon$ (dintr-un interval elementar $d\vec{k}$), are expresia

$$g(\vec{k})d\vec{k} = \frac{2}{(2\pi)^3} d\vec{k}$$

- in coordonate polare, $d\vec{k} = k^2 dk d\Omega_k$; pentru volumul elementar dintre suprafetele de energie constanta $\vec{k}, \vec{k} + d\vec{k}$, numarul de stari se obtine integrand pe tot unghiul solid Ω ,



$$g(k)dk = \frac{2}{(2\pi)^3} k^2 dk \int d\Omega_k = \frac{2 \cdot 4\pi}{(2\pi)^3} k^2 dk = \frac{1}{\pi^2} k^2 dk$$

- din expresia energiei electronului, $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$,

$$k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}; k = \frac{1}{\hbar} (2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}; dk = \frac{1}{\hbar} \frac{m d\varepsilon}{(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}}$$

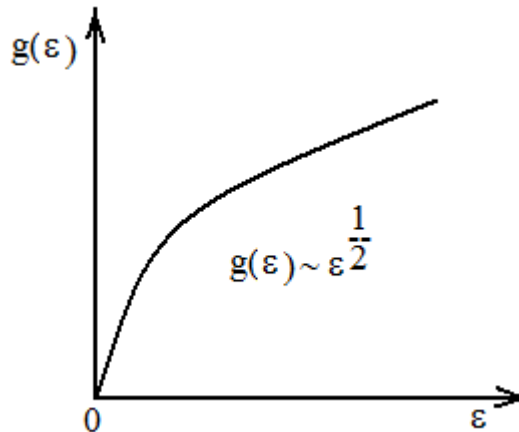
- ✓ rezulta densitatea de stari, definita ca numarul de stari pe unitatea de volum si pe unitatea de interval de energie,

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} [m^{-3} eV^{-1}]$$

- iar marimea

$$g(k)dk = g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad [m^{-3}]$$

reprezinta densitatea de stari care au energia cuprinsa intre ε si $\varepsilon + d\varepsilon$



Dependenta de energie a densitatii de stari electronice

➤ Ocuparea starilor. Sfera Fermi

Principiul lui Pauli

Sistemul de N electroni, in starea de echilibru (starea cu energia cea mai joasa, starea fundamentala, la $T=0$ K) se reprezinta printr-un numar de $\frac{N}{2}$ puncte in spatiul \vec{k} ; fiecarui punct i se asociaza 2 electroni cu orientarile \uparrow, \downarrow ale spinului lor; cele $\frac{N}{2}$ puncte se gasesc in interiorul unei sfere, numita *sfera Fermi*, de raza k_F determinata din conditia ca *densitatea de electroni in spatiul real (al vectorilor de pozitie) sa fie egala cu densitatea de stari ocupate in spatiul \vec{k}* :

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^{k_F} g(\vec{k}) d\vec{k}$$

$$n = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}$$

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

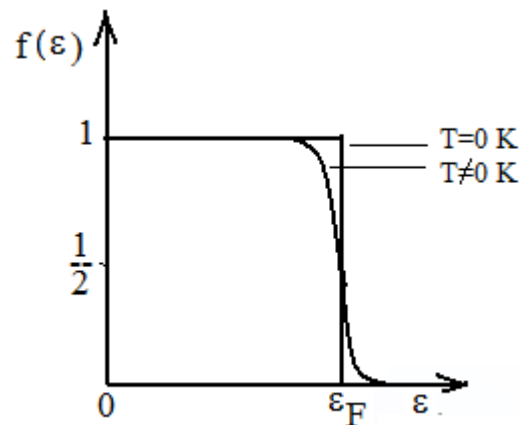
$$k_F = \frac{1}{\hbar} (2m\varepsilon_F)^{\frac{1}{2}} = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

- ✓ Cu creșterea temperaturii, electronii câștigă energie ($\sim 1/2 k_B T$ pe grad de libertate) și pot ocupa stări situate în afara sferei Fermi; probabilitatea ca un electron să ocupe starea de energie $\varepsilon > \varepsilon_F$, este dată de factorul Fermi:

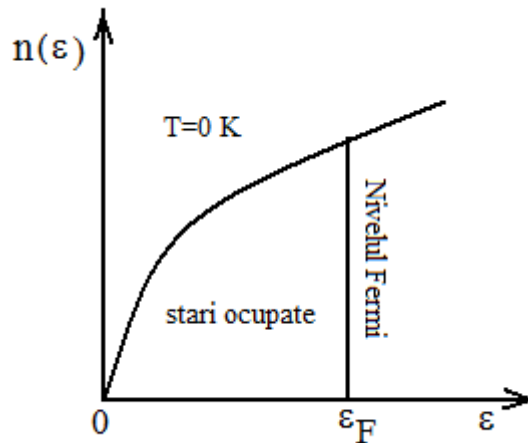
$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1}$$

➤ **Funcția de distribuție Fermi-Dirac**

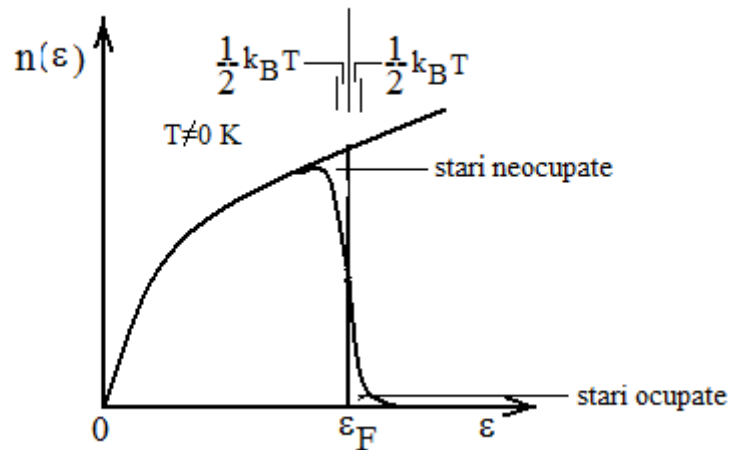
$$T = 0K; f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{ptr } \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0 & \text{ptr } \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}$$



- la $T = 0K$, toate stările sunt ocupate cu probabilitatea $f(\varepsilon) = 1$;
- mărimea $n(\varepsilon) = g(\varepsilon)f(\varepsilon)$ reprezintă densitatea de stări de energie ε , ocupate la temperatura T , iar $n(\varepsilon)d\varepsilon = g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$ reprezintă numărul de stări ocupate din unitatea de volum, cu energia cuprinsă între ε și $\varepsilon + d\varepsilon$;



- la temperaturi inalte, probabilitatea de ocupare se modifica putin;



- ✓ la orice temperatura, $f(\varepsilon = \varepsilon_F) = 0.5$; starea de energie $\varepsilon = \varepsilon_F$ este ocupata cu probabilitatea de 50%;
- ✓ electronii din vecinatatea ε_F pot fi mai usor excitati termic pe stari de energie $\varepsilon > \varepsilon_F$;

➤ **Proprietati fizice ale sistemului de electroni**

- densitatea totala de stari ocupate (*concentratia de electroni*), este prin definitie:

$$n = \frac{1}{V} \sum_{k,\sigma} f(\varepsilon_k) = \frac{2}{V} \sum_k f(\varepsilon_k) = 2 \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon [m^{-3}]$$

- *densitatea de energie* a sistemului de electroni, este prin definitie:

$$E = \frac{1}{V} \sum_{k,\sigma} \varepsilon f(\varepsilon_k) = \frac{2}{V} \sum_k \varepsilon f(\varepsilon_k) = 2 \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \quad [eVm^{-3}]$$

- *Caldura specifica electronica a sistemului de electroni:*

$$C_V^{electr} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

➤ **Exercitii**

- Numarul de stari din $V=1\text{cm}^3$ de Cu, in intervalul de energie 5.0-5.5 eV;

$$N = Vg(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

$$N \cong \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2 \times 9.1 \times 10^{-31}}{\left(\frac{6.6 \times 10^{-34}}{2\pi} \right)^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times 1 \times 10^{-6} (5.25 \times 1.6 \times 10^{-19})^{\frac{1}{2}} \times (0.5 \times 1.6 \times 10^{-19}) \sim 10^{21} \text{ stari}$$

- Concentratia de electroni in cupru (CFC, $a = 3.6 \text{ \AA}$, $\varepsilon_F = 7.0 \text{ eV}$, la temperatura camerei, $T \cong 300 \text{ K}$;
- ✓ utilizand densitatea de stari,

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2 \times 9.1 \times 10^{-31}}{\left(\frac{6.6 \times 10^{-34}}{2\pi} \right)^2} \right)^{\frac{3}{2}} (7 \times 1.6 \times 10^{-19})^{\frac{3}{2}}$$

$$= 7.7 \times 10^{28} m^{-3}$$

- ✓ tinand cont de simetria structurii: CFC,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{4}{a^3} \cong 8.5 \times 10^{28} m^{-3}.$$

