

# Fizica solidului - tematica pentru licență

Lucian ION

14 iunie 2021

## 1 Introducere

Scopul acestui material este acela de a revizui tematica pentru examenul de licență, sesiunea iunie 2021. Noțiunile inițiale de bază sunt presupuse a fi cunoscute.

## 2 Caseta I - Semiconductori intrinseci. Densitatea de stări. Concentrația de purtători liberi. Energia Fermi.

### 2.1 Benzi de energie. Funcții Bloch.

Stările uniparticulă într-un solid cristalin sunt stări Bloch extinse, distribuite în benzi de energie permisă, separate de benzi de energie interzisă (vezi și Fig. 1); spectrul energetic este descris de:

$$\begin{cases} \epsilon_{n\sigma}(\vec{k}) \\ \psi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}) \end{cases} \quad (1)$$

în care  $\epsilon_{n\sigma}(\vec{k})$  sunt valorile proprii ale energiei,  $n$  este indicele de bandă,  $\sigma$  descrie starea de spin (electronii sunt fermioni de spin  $\frac{1}{2}$ ), iar funcțiile proprii (funcții Bloch)  $\psi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r})$  au structura analitică următoare:

$$\psi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2)$$

cu  $u_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r} + \vec{R})$ ,  $(\forall) \vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ ,  $n_i \in \mathbb{Z}$ ,  $i = 1 \div 3$ ,  $\vec{a}_i$  fiind vectorii fundamentali ai rețelei reciproce;  $\vec{R}$  se numesc vectori Bravais.

Vectorul de undă  $\vec{k}$  ia următoarele valori permise în prima zonă Brillouin (PZB), consecință a invarianței sistemului la translații cu vectori Bravais și a condițiilor la limită periodice asociate ecuației Schrödinger staționare:

$$k_i = \frac{2\pi}{N_i a_i} s_i, \quad s_i \in \left[ -\frac{N_i}{2}, \frac{N_i}{2} \right) \cap \mathbb{Z}, \quad (3)$$

$N_i$  fiind numărul de celule primitive pe direcția  $\vec{a}_i$ . În cele ce urmează vom nota  $N = N_1 N_2 N_3$  numărul total de celule primitive ale sistemului; volumul lui este  $V = N V_p$ ,  $V_p = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  fiind volumul unei celule primitive; în limita termodinamică  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $\frac{N}{V} = \text{const.}$  Distanța în spațiul reciproc dintre două valori  $\vec{k}$  permise pe direcția  $i$  este  $\Delta k_i = \frac{2\pi}{N_i a_i}$ , prin urmare în elementul de volum din spațiul reciproc  $\Delta^3 k = \Delta k_1 \Delta k_2 \Delta k_3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$  se află o singură valoare  $\vec{k}$  permisă. Rezultă că densitatea de stări permise în spațiul reciproc (numărul de stări pe unitatea de volum din spațiul reciproc) este constantă, fiind dată de:

$$g_{\vec{k}} = \frac{1}{\Delta^3 k} = \frac{V}{(2\pi)^3}. \quad (4)$$

Din ec. (1) și (3) rezultă că numărul de stări Bloch într-o bandă de energie permisă este  $2N$  (2 pentru stările de spin). Dacă numărul total de electroni al sistemului este  $N_e$ , starea fundamentală este dată de ocuparea stărilor disponibile cu energia cea mai joasă, respectând principiul lui Pauli. Cum  $N_e \geq N$ , există două posibilități (vezi Fig. 1):

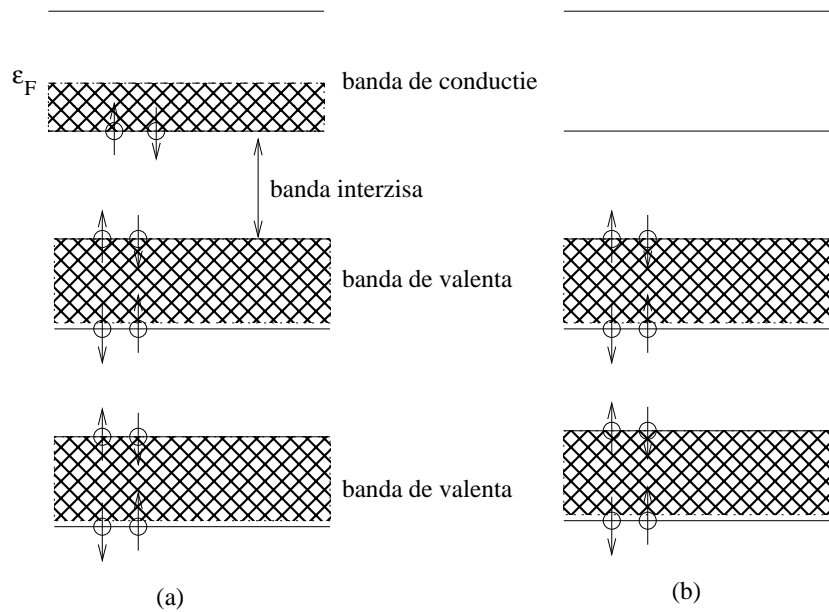


Figura 1: Structura stării fundamentale a spectrului energetic uniparticulă al solidelor cristaline.

- după distribuirea tuturor electronilor pe stările permise, începând cu cele cu energia cea mai joasă, respectând principiul de excluziune al lui Pauli, se obține o ultimă bandă permisă incomplet ocupată (Fig. 1a) - acesta este cazul metalelor, ultimul nivel energetic ocupat cu purtători fiind numit nivel Fermi sau energie Fermi;
- după distribuirea tuturor electronilor pe stările permise, starea fundamentală obținută conține un număr de benzi complet ocupate cu purtători, benzile de energie superioare fiind complet libere - acesta este cazul izolatoarelor (Fig. 1b).

Benzile ocupate complet în starea fundamentală se numesc *benzi de valență*; cele libere sau incomplet ocupate se numesc *benzi de conducție*.

În cazul izolatoarelor, la o temperatură nenulă, din cauza fluctuațiilor statistice de echilibru termodinamic (aici cu precădere din cauza cuplajului electron-fofon), unii electroni pot fi excitați de pe ultima bandă de valență pe stări din prima bandă de conducție, creându-se perechi electron-gol. Evident, numărul acestor perechi depinde exponențial de lărgimea benzii interzise  $\epsilon_g$  care separă cele două benzi de interes. În cele ce urmează această ultimă bandă complet ocupată va fi numită simplu bandă de valență (sau prescurtat BV), iar marginea ei superioară va fi notată  $\epsilon_v$ . Prima bandă liberă va fi numită simplu banda de conducție, iar marginea ei inferioară va fi notată  $\epsilon_c$ . Lărgimea benzii interzise care le separă va fi notată  $\epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v$ . Dacă  $\epsilon_g < 3.5$  eV, numărul acestor electroni poate fi suficient de mare pentru a asigura o conductivitate electrică măsurabilă la temperatură ambiantă, de aceea aceste materiale se numesc *semiconductori*. Un semiconductor pur (care nu conține impurități) se numește *intrinsec*.

În semiconductori numărul de electroni excitați în banda de conducție este mult mai mic decât numărul de stări disponibile în bandă. De aceea, pentru a descrie proprietățile termodinamice, este suficientă cunoașterea legilor de dispersie în vecinătatea marginilor benzilor, altfel spus este suficientă dezvoltarea în serie Taylor (termenul liniar din dezvoltare lipsește pentru că marginile benzilor

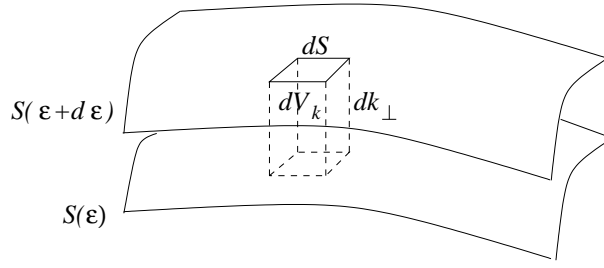


Figura 2: Ilustrare a suprafețelor izoenergetice  $\epsilon_{(c,v)\sigma}(\vec{k}) = \epsilon$  și  $\epsilon_{(c,v)\sigma}(\vec{k}) = \epsilon + d\epsilon$  în spațiul reciproc.

sunt puncte de extrem ale dependențelor funcționale  $\epsilon_{(c,v)\sigma}(\vec{k})$ :

$$\begin{aligned}\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}) &= \epsilon_c + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left. \frac{\partial^2 \epsilon_c}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right|_{\vec{k}_{0c}} (k_\alpha - k_{0c\alpha})(k_\beta - k_{0c\beta}) \\ &= \epsilon_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{1}{m_{\alpha\beta}^{(n)}} (k_\alpha - k_{0c\alpha})(k_\beta - k_{0c\beta})\end{aligned}\quad (5)$$

$$\begin{aligned}\epsilon_{v\sigma}(\vec{k}) &= \epsilon_v - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left. \frac{\partial^2 \epsilon_v}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right|_{\vec{k}_{0v}} (k_\alpha - k_{0v\alpha})(k_\beta - k_{0v\beta}) \\ &= \epsilon_v - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{1}{m_{\alpha\beta}^{(p)}} (k_\alpha - k_{0v\alpha})(k_\beta - k_{0v\beta})\end{aligned}\quad (6)$$

în care am notat  $\vec{k}_{0c}$ ,  $\vec{k}_{0v}$  punctele din PZB în care apar minimul benzii de conducție, respectiv maximul benzii de valență și am introdus tensorii de ordinul 2 simetrici având componentele  $m_{\alpha\beta}^{(n,p)}$ , cu  $\alpha, \beta = x, y, z$ , numiți *mase efective de bandă*, definiți de:

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}^{(n)}} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 \epsilon_c}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right|_{\vec{k}_{0c}} \quad (7)$$

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}^{(p)}} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 \epsilon_v}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right|_{\vec{k}_{0v}}. \quad (8)$$

## 2.2 Densitatea de stări

O cantitate de interes pentru determinarea proprietăților de echilibru termodinamic (concentrația de purtători de sarcină liberi, energia electronică medie, etc.) este densitatea de stări în benzile de conducție, respectiv de valență, pe stare de spin, definită ca:

$$g_\sigma(\epsilon) = \frac{1}{V} \left. \frac{dN}{d\epsilon} \right|_\sigma, \quad (9)$$

unde  $dN$  este numărul de stări disponibile în intervalul energetic  $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ . Pentru a determina numărul de stări  $dN$ , trebuie considerate toate stările cuprinse în spațiul reciproc în domeniul delimitat de suprafețele izoenergetice  $\epsilon_{(c,v)\sigma}(\vec{k}) = \epsilon$  și  $\epsilon_{(c,v)\sigma}(\vec{k}) = \epsilon + d\epsilon$  (vezi Fig. 2).

Pentru simplitatea scrierii, vom renunța la indicele de bandă  $(c, v)$ , urmând a-l adăuga ulterior pentru a clarifica referirea la BV sau BC. Cum  $d\epsilon = \nabla_{\vec{k}} \epsilon \cdot d\vec{k} = |\nabla_{\vec{k}} \epsilon| dk_\perp$  (pentru că gradientul unui câmp scalar este perpendicular în orice punct pe izosuprafața câmpului), elementul de volum din spațiul reciproc  $dV_{\vec{k}}$  reprezentat în figura 2 poate fi scris ca  $dV_{\vec{k}} = dS_\epsilon dk_\perp = \frac{dS_\epsilon d\epsilon}{|\nabla_{\vec{k}} \epsilon|}$  și el conține  $g_{\vec{k}} dV_{\vec{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3}$  stări. Rezultă că numărul de stări  $dN$  se obține integrând pe suprafața izoenergetică  $S(\epsilon)$  definită de  $\epsilon_\sigma(\vec{k}) = \epsilon$  numărul  $g_{\vec{k}} dV_{\vec{k}}$ , astfel că densitatea de stări în energie se obține sub forma:

$$g_\sigma(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint_{S(\epsilon)} \frac{dS_\epsilon}{|\nabla_{\vec{k}} \epsilon_\sigma(\vec{k})|}. \quad (10)$$

Dacă semiconductorul este izotrop (cristal cubic) și benzile de conducție și de valență sunt parabolice și izotrope (cazul GaAs, InP, etc.), adică

$$\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}) = \epsilon_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad (11)$$

$$\epsilon_{v\sigma}(\vec{k}) = \epsilon_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p}, \quad (12)$$

atunci suprafețele izoenergetice sunt sferele definite de  $k = \sqrt{\frac{2m_n}{\hbar^2}(\epsilon - \epsilon_c)}$ , respectiv de  $k = \sqrt{\frac{2m_p}{\hbar^2}(\epsilon_v - \epsilon)}$ ,  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$  și  $|\nabla_{\vec{k}}\epsilon_{\sigma}(\vec{k})| = \frac{\hbar^2 k}{2m_{n,p}}$ . În acest caz integralele din ec. (10) sunt ușor de evaluat în coordonate sferice, densitatea de stări în banda de conducție, pe stare de spin fiind dată de:

$$g_{c\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \oint_{S(\epsilon)} \frac{dS_{\epsilon}}{\frac{\hbar^2 k}{m_n}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{k^2 \sin \theta d\theta}{\frac{\hbar^2 k}{m_n}} d\phi = \frac{(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c}. \quad (13)$$

Un calcul identic conduce la următoarea expresie pentru densitatea de stări în banda de valență, pe stare de spin:

$$g_{v\sigma}(\epsilon) = \frac{(2m_p)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon_v - \epsilon}. \quad (14)$$

În cazul unui sistem electronic 2D,  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$  și "hipersuprafețele" izoenergetice sunt curbele  $L(\epsilon)$  definite de  $\epsilon_{(c,v)\sigma}(\vec{k}) = \epsilon$ . Densitatea de stări se obține în acest caz sub forma integralei curbilinii:

$$g_{\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \oint_{L(\epsilon)} \frac{dl_{\epsilon}}{|\nabla_{\vec{k}}\epsilon_{\sigma}(\vec{k})|}. \quad (15)$$

### 2.3 Concentrația de purtători

Vom începe cu evaluarea concentrației de purtători din banda de conducție. Probabilitatea de ocupare a nivelului energetic  $\epsilon_{c\sigma}(\vec{k})$  la temperatura  $T$  este descrisă de funcția de distribuție Fermi-Dirac:

$$f_0(\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}), T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}) - \mu}{k_B T}\right)}, \quad (16)$$

în care  $\mu$  este potențialul chimic (variația energiei totale a sistemului la adăugarea unei particule). Este ușor de verificat că ( $H(x)$  este funcția treaptă a lui Heaviside):

$$f_0(\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}), T = 0) = H(\mu - \epsilon_{c\sigma}(\vec{k})) = \begin{cases} 1 & \text{dacă } \mu > \epsilon_{c\sigma}(\vec{k}) \\ 0 & \text{dacă } \mu < \epsilon_{c\sigma}(\vec{k}) \end{cases} \quad (17)$$

deci, în cazul metalelor  $\mu = \epsilon_F$ . Vom folosi fie  $\mu$ , fie  $\epsilon_F$  pentru a denumi parametrul distribuției Fermi-Dirac (a doua notație este mai întâlnită).

Concentrația (sau densitatea) de electroni pe stările din banda de conducție este dată de:

$$n(T) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}\sigma} f_0(\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}), T), \quad (18)$$

sau, după trecerea de la sumă la integrală (reamintim că  $\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{PZB} f(\vec{k}) d^3k$ ):

$$n(T) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\sigma} \int_{PZB} f_0(\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}), T) d^3k. \quad (19)$$

Integrala peste zona Brillouin se poate efectua integrând pe suprafața izoenergetică și peste energie, ca în figura 2, cu  $d^3k = dV_{\vec{k}} = dS_{\epsilon} dk_{\perp} = \frac{dS_{\epsilon} d\epsilon}{|\nabla_{\vec{k}}\epsilon|}$ :

$$n(T) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\sigma} \int_{\epsilon_c}^{\epsilon_c^{(max)}} f_0(\epsilon) \oint_{S(\epsilon)} \frac{dS_{\epsilon}}{|\nabla_{\vec{k}}\epsilon_{\sigma}(\vec{k})|} d\epsilon = \sum_{\sigma} \int_{\epsilon_c}^{\epsilon_c^{(max)}} f_0(\epsilon) g_{c\sigma}(\epsilon) d\epsilon, \quad (20)$$

în care am notat cu  $\epsilon_c^{(max)}$  marginea superioară a benzii de conducție, iar  $g_{c\sigma}(\epsilon)$  este densitatea de stări în energie definită în secțiunea 2.2.

Un calcul absolut identic conduce la următoarea expresie pentru concentrația (sau densitatea) de goluri în banda de valență:

$$p(T) = \sum_{\sigma} \int_{\epsilon_v^{(min)}}^{\epsilon_v} f_{0p}(\epsilon) g_{v\sigma}(\epsilon) d\epsilon, \quad (21)$$

unde  $f_{0p}(\epsilon) = 1 - f_0(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon}{k_B T}}}$  este probabilitatea ca starea de energie  $\epsilon$  din banda de valență să

fie liberă (sau, altfel spus, ocupată cu un gol) și  $\epsilon_v^{(min)}$  este marginea inferioară a BV. Întrucât  $f_0(\epsilon)$  scade exponențial cu creșterea energiei dinspre marginea inferioară a BC, iar  $f_{0p}(\epsilon)$  scade exponențial cu scăderea energiei dinspre marginea superioară a BV, în ec. (20) și (21) se pot înlocui  $\epsilon_c^{(max)} \rightarrow \infty$  și  $\epsilon_v^{(min)} \rightarrow -\infty$ , deci, în final:

$$n(T) = \sum_{\sigma} \int_{\epsilon_c}^{\infty} f_0(\epsilon) g_{c\sigma}(\epsilon) d\epsilon, \quad (22)$$

$$p(T) = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_v} f_{0p}(\epsilon) g_{v\sigma}(\epsilon) d\epsilon. \quad (23)$$

Dacă legile de dispersie sunt parabolice și izotrope (ec.(11) și (12)), atunci:

$$\begin{aligned} n(T) &= 2 \frac{(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon - \epsilon_c} d\epsilon}{1 + e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon}{k_B T}}} \\ &= 2 \frac{(2m_n k_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x_c^{1/2} dx_c}{1 + e^{x_c - y_c}} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} p(T) &= 2 \frac{(2m_p)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\epsilon_v} \frac{\sqrt{\epsilon_v - \epsilon} d\epsilon}{1 + e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon}{k_B T}}} \\ &= 2 \frac{(2m_p k_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x_v^{1/2} dx_v}{1 + e^{x_v - y_v}} \end{aligned} \quad (25)$$

$$(26)$$

unde am introdus schimbările de variabilă  $x_c = \frac{\epsilon - \epsilon_c}{k_B T}$ ,  $x_v = \frac{\epsilon_v - \epsilon}{k_B T}$  și am notat  $y_c = \frac{\epsilon_F - \epsilon_c}{k_B T}$ ,  $y_v = \frac{\epsilon_v - \epsilon_F}{k_B T}$ .

În fizica statistică a sistemelor de fermioni independenți apar integrale de tipul:

$$F_{\nu}(y) = \frac{1}{\Gamma(\nu + 1)} \int_0^{\infty} \frac{x^{\nu} dx}{1 + e^{x - y}}, \quad (27)$$

numite integrale Fermi de indice  $\nu$ ;  $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx$  este funcția  $\Gamma$  a lui Euler, cu proprietățile  $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ ,  $\Gamma(n+1) = n!$ ,  $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ . Integralele Fermi nu pot fi exprimate prin funcții analitice, însă au expresii asimptotice simple, importante în fizică, care pot fi verificate ușor prin calcul direct (vezi ec.(28) și (29)). Aceste expresii sunt legate de valoarea parametrului  $y_{c,v}$ : dacă  $y \ll -1$ , funcția de distribuție Fermi-Dirac se reduce la o distribuție Maxwell-Boltzmann,  $\frac{1}{1 + e^{x-y}} \approx e^y e^{-x}$ , și se spune că gazul electronic este *nedegenerat*. Dacă  $y \gg 1$ , funcția de distribuție Fermi-Dirac se reduce la o funcție treaptă (Heaviside),  $\frac{1}{1 + e^{x-y}} \approx H(y - x)$ , și se spune că gazul electronic este *degenerat*.

$$F_{\nu}(y) \approx e^y, \text{ dacă } y \ll -1 \quad (28)$$

$$F_{\nu}(y) \approx \frac{y^{\nu+1}}{\Gamma(\nu + 2)}, \text{ dacă } y \gg 1 \quad (29)$$

Examinând ec. (24-29) se obțin în final expresiile următoare pentru densitățile de electroni și goluri:

$$n(T) = N_c F_{\frac{1}{2}}(y_c) \quad (30)$$

$$p(T) = N_v F_{\frac{1}{2}}(y_v), \quad (31)$$

cu  $N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$  și  $N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_p k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$ ; cantitățile  $N_{c,v}$  se numesc densități efective de stări ale benzilor de conducție/valență.

Semiconductorii au sisteme electronice nedegenerate, deci:

$$n(T) = N_c e^{y_c} = N_c e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_c}{k_B T}} \quad (32)$$

$$p(T) = N_v e^{y_p} = N_v e^{\frac{\epsilon_v - \epsilon_F}{k_B T}}. \quad (33)$$

O observație importantă este că produsul densităților de electroni și goluri la echilibru termodinamic nu depinde de energia Fermi:

$$np = N_c N_v e^{-\frac{\epsilon_g}{k_B T}} = n_i^2. \quad (34)$$

unde am notat  $n_i(T) = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{\epsilon_g}{2k_B T}}$ .

Dacă semiconductorul este intrinsec, purtătorii de sarcină liberi există în perechi (condiția de neutralitate electrică) și ec. (34) conduce la:

$$n(T) = p(T) = n_i. \quad (35)$$

Din acest motiv, cantitatea  $n_i(T)$  se numește *densitate de purtători intrinsecă*. Ecuația (35) definește de asemenea poziția energiei Fermi în spectrul uniparticulă al semiconductorilor intrinseci:

$$\epsilon_F = \frac{\epsilon_c + \epsilon_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_p}{m_n}. \quad (36)$$

Energia Fermi se află deci în vecinătatea mijlocului benzii interzise și are o dependență liniară slabă de temperatură: cu creșterea temperaturii se apropie de banda cu masă efectivă mai mică.

### 3 Caseta II - Modelul electronilor strâns legați

Vom considera cazul unui cristal care conține un singur tip de atomi în celula primitivă, fără degenerare orbitală. Hamiltonianul atomului izolat este  $H_{at} = \frac{p^2}{2m_0} + V(r)$ ,  $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ ,  $V(r) < 0$  fiind un potențial atractiv de natură coulombiană, iar ecuația de valori proprii - funcții proprii corespunzătoare este:

$$H_{at}\chi(\vec{r}) = \epsilon_{at}\chi(\vec{r}). \quad (37)$$

Modelul electronilor strâns legați constă în scrierea Hamiltonianului electronic sub forma:

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{p^2}{2m_0} + \sum_{\vec{R}} V_{\vec{R}}, \quad (38)$$

$\vec{R}$  fiind vectorii Bravais care reperează celulele primitive ale cristalului, iar  $V_{vecR} = V(\vec{r} - \vec{R})$ .

Vom căuta funcția de undă electronică sub forma unei combinații liniare de funcții de undă atomice (de aici numele modelului; modelul electronilor strâns legați este aplicabil semiconductorilor și izolatorilor, nu și metalelor):

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \chi(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}. \quad (39)$$

Se verifică ușor că  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  este funcție Bloch, de exemplu verificând că este funcție proprie a operatorilor de translație:

$$\begin{aligned} T_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} \chi(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{\vec{R}''} \chi(\vec{r} - \vec{R}'') e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (40)$$

unde am notat  $\vec{R}'' = \vec{R}' - \vec{R}$  și am folosit invarianța la translații a sistemului (dacă  $\vec{R}$  și  $\vec{R}'$  sunt vectori Bravais, la fel este și  $\vec{R}''$ ).

În cele ce urmează este mai convenabil să trecem la notațiile Dirac:  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  descrie starea electronului în cristal, cu  $\langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}} \rangle = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ , iar  $|\vec{R}\rangle$  este orbitalul atomic centrat în  $\vec{R}$  cu  $\langle \vec{r} | \vec{R} \rangle = \chi(\vec{r} - \vec{R})$  și

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} |\vec{R}\rangle e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}. \quad (41)$$

Proiectând ecuația Schrödinger staționară pentru Hamiltonianul electronului în cristal pe un orbital atomic  $|\vec{R}\rangle$  obținem  $\langle \vec{R} | H - \epsilon(\vec{k}) | \psi_{\vec{k}} \rangle = 0$  sau:

$$\sum_{\vec{R}'} \langle \vec{R} | H - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R}' \rangle e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} = 0 \quad (42)$$

Orbitalii atomici sunt localizați în vecinătatea nucleului atomic, astfel că vom păstra în ec. (42) doar elementele de matrice care implică centri vecini de ordinul I (aproximația interacțiilor între vecinii de ordin I):

$$\langle \vec{R} | H - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R}' \rangle \neq 0 \text{ numai dacă } \vec{R}' = \vec{R} \text{ sau } \vec{R}' = \vec{R} + \vec{\Delta} \quad (43)$$

în care  $\vec{\Delta}$  reperează vecinii de ordin I ai nodului  $\vec{R}$ . Atunci ec. (42) se reduce la

$$\langle \vec{R} | H - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} \rangle + \sum_{\vec{\Delta}} \langle \vec{R} | H - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle e^{i\vec{k}\cdot\vec{\Delta}} \approx 0. \quad (44)$$

Primul termen în ec. (44),  $\langle \vec{R} | H - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} \rangle = \langle \vec{R} | \frac{p^2}{2m_0} + \sum_{\vec{R}'} V_{\vec{R}'} - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} \rangle$ , conține integrale de tipul  $\langle \vec{R} | V_{\vec{R}'} | \vec{R} \rangle = \int_V \chi^*(\vec{r} - \vec{R}) V(\vec{r} - \vec{R}') \chi(\vec{r} - \vec{R}) d^3r$ , care sunt nule numai dacă  $\vec{R}' = \vec{R}$  sau  $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{\Delta}$  deci

$$\langle \vec{R} | H - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} \rangle \approx \langle \vec{R} | \frac{p^2}{2m_0} + V_{\vec{R}} - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} \rangle + \sum_{\vec{\Delta}} \langle \vec{R} | V_{\vec{R}+\vec{\Delta}} | \vec{R} \rangle = \epsilon_{at} - \epsilon(\vec{k}) + C, \quad (45)$$

unde am avut în vedere că  $\langle \vec{R} | \frac{p^2}{2m_0} + V_{\vec{R}} - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} \rangle = \langle \vec{R} | H_{at}(\vec{R}) - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} \rangle = (\epsilon_{at} - \epsilon(\vec{k})) \langle \vec{R} | \vec{R} \rangle$  și am introdus notația:

$$C = \sum_{\vec{\Delta}} \langle \vec{R} | V_{\vec{R}+\vec{\Delta}} | \vec{R} \rangle = \sum_{\vec{\Delta}} \int |\chi(\vec{r} - \vec{R})|^2 V(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\Delta}) d^3r. \quad (46)$$

$C$  este o energie de natură coulombiană.

Al doilea termen din ec. (44):

$$\langle \vec{R} | H - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle = \langle \vec{R} | \frac{p^2}{2m_0} + \sum_{\vec{R}'} V_{\vec{R}'} - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle \quad (47)$$

conține integrale care implică trei centri, de tipul  $\langle \vec{R} | V_{\vec{R}'} | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle = \int \chi^*(\vec{r} - \vec{R}) V(\vec{r} - \vec{R}') \chi(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\Delta}) d^3r$ , care sunt practic nule, cu excepția situației când  $\vec{R}' = \vec{R}$  și  $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{\Delta}$  (integrale cu doi centri). Le vom reține numai pe acestea:

$$\begin{aligned} \langle \vec{R} | H - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle &\approx \langle \vec{R} | \frac{p^2}{2m_0} + V_{\vec{R}} + V_{\vec{R}+\vec{\Delta}} - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle \\ &= \langle \vec{R} | \frac{p^2}{2m_0} + V_{\vec{R}+\vec{\Delta}} - \epsilon(\vec{k}) | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle + \langle \vec{R} | V_{\vec{R}} | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle \\ &= (\epsilon_{at} - \epsilon(\vec{k})) S(\vec{\Delta}) + I(\vec{\Delta}) \end{aligned} \quad (48)$$

în care am notat  $S(\vec{\Delta}) = \langle \vec{R} | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle = \int \chi^*(\vec{r} - \vec{R}) \chi(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\Delta}) d^3r$  (se numesc *integrale de acoperire*) și  $I(\vec{\Delta}) = \langle \vec{R} | V_{\vec{R}} | \vec{R} + \vec{\Delta} \rangle = \int \chi^*(\vec{r} - \vec{R}) V(\vec{r} - \vec{R}) \chi(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\Delta}) d^3r$  (se numesc *integrale de transfer*). Din ecuațiile (44), (45) și (48) obținem:

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_{at} + \frac{C + \sum_{\vec{\Delta}} I(\vec{\Delta}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}}}{1 + \sum_{\vec{\Delta}} S(\vec{\Delta}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}}} \approx \epsilon_{at} + C + \sum_{\vec{\Delta}} I(\vec{\Delta}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}}, \quad (49)$$

rezultat care descrie legea de dispersie a benzii de energie permise în cadrul modelului electronilor strâns legați cu un atom pe celula primitivă, fără degenerare orbitală.

Legea de dispersie permite evaluarea masei efective de bandă în vecinătatea punctelor de extrem. De exemplu, în cazul unei structuri cubice simple ( $\vec{a}_1 = a\hat{x}$ ,  $\vec{a}_2 = a\hat{y}$ ,  $\vec{a}_3 = a\hat{z}$ ),  $\vec{\Delta} = \pm\vec{a}_1, \pm\vec{a}_2, \pm\vec{a}_3$ , iar integralele de transfer nu depind de  $\Delta$  (din cauza simetriei cubice), astfel că ec. (49) se scrie:

$$\begin{aligned} \epsilon(\vec{k}) &= \epsilon_{at} + C + I(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) \\ &= \epsilon_{at} + C + 2I(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)). \end{aligned} \quad (50)$$