

6. FIZICA CORPULUI SOLID

6.1. Oscilațiile rețelei cristaline

6.1.1. Rețeaua cristalină. Indicii Miller

Majoritatea corpurilor solide întâlnite în natură sunt *cristaline*, caracterizându-se printr-o *aranjare spațială regulată* a atomilor sau moleculelor. În afară de corpurile solide cristaline în natură mai există o categorie de corpuri solide care au o *așezare dezordonată* a atomilor și moleculelor, numite *corpuri amorfe*. Spre deosebire de solidele cristaline, *solidele amorfe se caracterizează prin izotropia proprietăților fizice* (independența de direcție a acestor proprietăți) și *nu au o temperatură de topire bine determinată*.

Energia liberă a substanței solide are valoarea minimă absolută în starea solidă cristalină. Așezarea spațială ordonată a atomilor sau moleculelor într-un solid cristalin determină *proprietăți de periodicitate* în sensul că deplasându-se după o direcție care trece prin cel puțin doi atomi, întâlnim mereu alți atomi situați la distanțe egale. Această *așezare periodică a atomilor sau moleculelor în spațiu determină o anizotropie a proprietăților fizice* cum sunt conductibilitatea electrică și termică, proprietățile optice, modulul de elasticitate și chiar anizotropia formei exterioare a corpului solid.

În studiul structurilor cristaline se folosesc noțiunile de *rețea* și *bază*. Rețeaua se definește ca mulțimea punctelor discrete din spațiu, determinate de vectorul

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (6.1)$$

unde n_1, n_2, n_3 sunt numere întregi, iar $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ și $\vec{a}_3$ sunt trei vectori necoplanari numiți *vectori fundamentali* ai rețelei. Rețeaua plus baza generează structura cristalină. Observăm că o rețea infinită prezintă proprietatea de invarianță la operația de translație discretă prin care rețeaua coincide cu ea însăși. Punctele definite de relația (6.1) se numesc *nodurile rețelei*. Plasând în fiecare nod al rețelei un atom sau un grup de atomi, atribuim rețelei o *bază*, obținând un *cristal ideal*. Marimile $|\vec{a}_1|$, $|\vec{a}_2|$, $|\vec{a}_3|$ se numesc *constantele rețelei* pe direcțiile respective. Punctele rețelei care diferă printr-un vector al rețelei se numesc *puncte echivalente*. *Celula elementară* este aceea regiune din rețea cu ajutorul căreia se contruiește prin translație, după cele trei direcții, întreaga rețea. Dacă celula elementară conține un singur nod, ea se numește *celula primitivă*. Trebuie menționat că nodurile din vârfurile unei celule participă la opt celule. *Celula asimetrică* (în general neprimitivă) este aceea celulă care posedă numărul maxim de elemente de simetrie ale rețelei respective, cum sunt axele de rotație, planele de reflexie, inversie și combinații ale acestora.

Se poate arăta că *simetria de translație* impune existența unor anumite tipuri de *axe de rotație*. Definind un *plan cristalin* ca planul ce conține cel puțin trei noduri ale rețelei (deci conține o infinitate de noduri), alegem o axă de rotație C_n perpendiculară pe plan în punctul O (fig. 6. 1), care în general nu este un nod al rețelei. Fie P nodul cel mai apropiat

de O în acest plan. Pentru a găsi un alt nod al rețelei P' rotim $\vec{OP} = d$ în jurul lui O cu unghiul φ_0 . Vectorul $\vec{PP'}$ este un vector al rețelei de forma (6. 1). Construind paralelogramul OPP'O', punctele O și O' sunt echivalente și sunt separate printr-un vector de mărime egală cu PP'. Prin urmare prin O' trece o axă de rotație echivalentă cu cea care trece prin O. Rotind O'P' în jurul lui O' cu unghiul $(-\varphi_0)$ nodul P' coincide cu nodul P". Deoarece P este nodul cel mai apropiat de O fie coincide cu O (și în acest caz, O este

un nod al rețelei), fie cade pe un nod situat pe prelungirea segmentului PO. Din fig. 6. 1 se observă că:

$$PP' = 2d \sin \frac{\varphi_0}{2} \quad (6.2)$$

și

$$PP'' = 2PP' \sin \frac{\varphi_0}{2} = 2d(1 - \cos \varphi_0) = nd, \quad (6.3)$$

unde n este întreg. Deoarece $|\cos \varphi_0| \leq 1$ rezultă că $\left| \frac{2-n}{2} \right| \leq 1$, astfel că n poate avea numai valorile 0, 1, 2, 3, 4 (condiție care rezultă din $\frac{2-n}{2} \leq 0$, sau $n \geq 0$ și $\frac{2-n}{2} \geq -1$, sau $n \leq 4$). Atunci,

$$\cos \varphi_0 = \frac{2-n}{2} = 1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, -1. \quad (6.4)$$

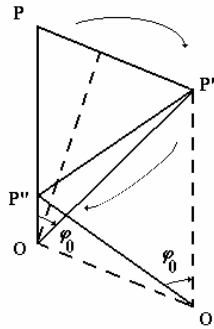


Fig. 6. 1. Determinarea numărului axelor de rotație.

Prin urmare, unghiul φ_0 poate avea numai valorile $0, \frac{2\pi}{6}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{2}$. Rezultă că singurele axe de rotație C_n permise în rețea sunt cele cu $n = 1, 6, 4, 3, 2$.

Rețelele Bravais tridimensionale se deosebesc unele de altele prin mărimea relativă a vectorilor fundamentali $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ prin unghiurile dintre aceștia α_{ij} (fig. 6. 2).

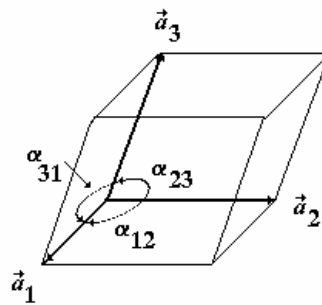


Fig. 6. 2. Celula elementară tridimensională.

Volumul celulei elementare este:

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|. \quad (6.5)$$

Există 14 rețele Bravais tridimensionale distribuite în 7 sisteme cristaline numite și *singonii* (fig. 6. 3).

1) **Sistemul triclinic** se construiește pornind de la rețeaua oblică, așezând planele astfel încât nodurile din planele succesive să nu se afle pe aceeași verticală. În acest caz, $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31} \neq 90^\circ$. O analiză mai detaliată arată că în acest fel putem construi o singură rețea, numită *triclinică simplă*. Celula elementară este un paralelipiped oblic cu baza un paralelogram (fig. 6. 3. 1).

2) **Sistemul monoclinic** (fig. 6. 3. 2) conține două tipuri de rețele Bravais: rețeaua *monoclinică simplă* (fig. 6. 3. 2 a)) și *rețeaua monoclinică cu volum centrat* (fig. 6. 3. 2 b)), ambele construite pe baza rețelei plane oblice. La prima, nodurile din planele succesive se află pe aceeași verticală, în timp ce la cea de-a doua, nodurile din planul următor se află deasupra centrelor paralelogramelor din planul precedent.

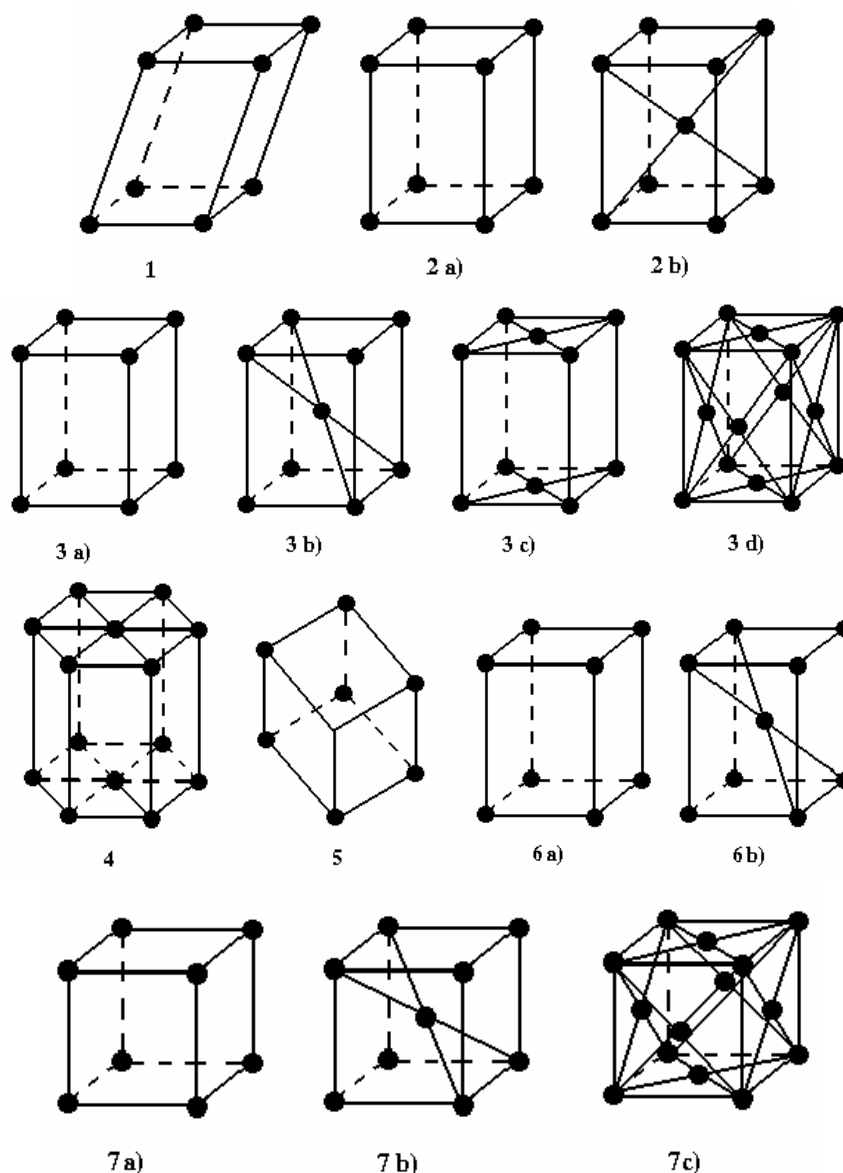


Fig. 6. 3. Rețelele Bravais tridimensionale.

Celula elementară a rețelei monoclinice se caracterizează prin $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ (paralelipiped drept cu baza paralelogram). Rețeaua monoclinică

cu volum centrat apare ca o rețea complexă conținând două noduri în celula elementară (de notat că nodurile din colțuri contribuie cu 1/8 din celula respectivă, acestea aparținând la opt celule vecine). Se poate alege o celulă elementară primitivă, ca cea din fig. 6. 3. 2 a)) de formă romboedrică. Se poate arăta că rețeaua monoclinică cu volum centrat este echivalentă cu rețeaua monoclinică în care două fețe dreptunghiulare opuse sunt centrate.

3) Sistemul ortorombic (ortogonal sau rombic) având ca celulă un paralelipiped drept cu baza dreptunghiulară ($|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$) conține patru tipuri de rețele Bravais (fig. 6. 3. 3):

- *ortorombică simplă* (fig. 6. 3. 3 a), care se construiește pornind de la rețeaua plană dreptunghiulară, așezând nodurile pe aceeași verticală;

- *ortorombică cu volum centrat* (fig. 6. 3. 3 b)) se construiește din rețeaua plană dreptunghiulară, nodurile din planele succesive așezându-se deasupra centrelor dreptunghiurilor din palnul precedent. ^{ai} în acest caz celula elementară apare complexă, însă, se poate alege o celulă primitivă romboedrică;

- *ortorombică cu baza centrate* (fig. 6. 3. 3 c)) se construiește pornind de la rețeaua plan rombică, astfel ca nodurile din planele succesive să fie unele deasupra altora. Această rețea apare ca rețea complexă cu două noduri pe celula elementară (nodurile de pe fețe contribuie la celulă cu 1/2), dar se poate construi și o celulă primitivă;

- *ortorombică cu fețe centrate* (fig. 6. 3. 3 d)) se construiește pornind de la rețeaua rombică, plasând nodurile în plane succesive. Această rețea apare de asemenea, complexă, cu patru noduri pe celula elementară, celula primitivă romboedrică putând fi aleasă în mai multe feluri.

4) Sistemul hexagonal se construiește pornind de la rețeaua plan hexagonal prin așezarea nodurilor din planele succesive unele deasupra altora. Sistemul conține o singură rețea Bravais (*hexagonală simplă*) caracterizată prin $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} = 60^\circ$ (sau 120°) și $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ (fig. 6. 3. 4).

5) Sistemul romboedric sau trigonal se construiește pornind tot de la rețeaua plană rombică, plasând nodurile din planele succesive deasupra romburilor din palnele precedente, astfel ca $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} \neq 90^\circ$. Sistemul conține o singură rețea Bravais, *trigonală simplă*. Putem să ne imaginăm generarea acestui sistem prin deformarea unui cub după diagonala principală (fig. 6. 3. 5).

6) Sistemul tetragonal sau pătratic, având ca celulă o prismă dreaptă cu baza pătrat ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$) se generează pornind de la rețeaua plană pătratică în două variante (fig. 6. 3. 6):

- *tetragonală simplă* (fig. 6. 3. 6 a)) în care nodurile din planele succesive se așează unele deasupra altora;

- *tetragonală cu volum centrat* (fig. 6. 3. 6 b)) în care nodurile din planele succesive se așează deasupra centrelor pătratelor din planele precedente. Această rețea apare drept complexă, cu două noduri pe celula elementară, însă o celulă primitivă se poate alege sub forma unui romboedru.

7) Sistemul cubic ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3|$ și $\alpha_{ij} = 90^\circ$) se generează pornind de la rețeaua plană pătratică. Conține trei tipuri de rețele Bravais (fig. 6. 3. 7):

- *cubică simplă* (fig. 6. 3. 7 a)),
- *cubică cu volum centrat* (fig. 6. 3. 7 b)),
- *cubică cu fețe centrate* (fig. 6. 3. 7 c)).

Ultimele două rețele se construiesc la fel ca în cazul sistemului ortoromic. Acestea apar drept complexe, cu 2 și respectiv 4 noduri pe celula elementară, iar celulele primitive sunt romboedre. Se poate arăta că aceste 14 rețele sunt singurele rețele Bravais tridimensionale. Modificarea uneia din ele, prin adăugarea de noduri pe fețe, pe muchii sau în centrul celulei, conduce la o altă rețea Bravais din cele 14 descrise. De exemplu, dacă la rețeaua monoclinică simplă se adăugă noduri în centrele bazelor se obține o altă rețea monoclinică simplă, prin realegerea convenabilă a celulei elementare (fig. 6. 4).

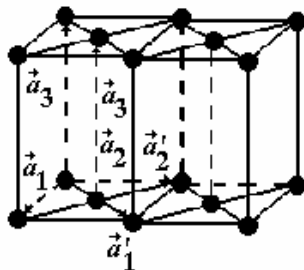


Fig. 6. 4. Adăugarea de noduri suplimentare pe bazele unei celule monoclinice simple conduce la o altă celulă monoclinică simplă.

Rețelele Bravais spațiale se pot genera unele din altele prin deformarea pe diferite direcții. O direcție în cristal este determinată de dreapta care conține cel puțin două noduri ale rețelei. Planul cristalin este planul determinat de trei noduri ale rețelei. Datorită simetriei de translație, direcția și planul conțin o infinitate de noduri.

O direcție cristalină se definește prin indicii întregi $[n_1 \ n_2 \ n_3]$ astfel ca vectorul de poziție al nodului cel mai apropiat, situat pe direcția respectivă, față de alt nod luat ca origine, să fie:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3. \quad (6. 6)$$

Ca urmare, direcția cristalină se poate defini prin tripletul de numere n_1, n_2, n_3 , prime între ele. De exemplu, pentru sistemul cubic, nodul de coordonate $2, 2, -4 \equiv 2, 2, \bar{4}$ se găsește pe direcția $[11\bar{2}]$, față de axele cubice, în urma simplificării prin divizorul comun 2. Direcțiile echivalente în rețea se notează $\langle n_1 \ n_2 \ n_3 \rangle$. Astfel, diagonalele fețelor unui cub formează mulțimea de 24 direcții echivalente, care se notează $\langle 110 \rangle$. Diagonalele cubului formează mulțimea direcțiilor echivalente notate $\langle 111 \rangle$.

Planele cristalografice se notează cu ajutorul indicilor Miller $(h \ k \ l)$. Considerând planul care taie pe axele cristalografice segmentele p_1, p_2, p_3 , în unități de constantă de rețea $|\vec{a}_1|, |\vec{a}_2|, |\vec{a}_3|$ se calculează rapoartele inverselor acestor numere și astfel se determină cele mai mici trei numere întregi h, k, l care se află în același raport:

$$h : k : l = \frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}. \quad (6. 7)$$

De exemplu, planul care taie axele cristalografice în punctele de coordonate 1, 2, 4 este determinat de indici Miller:

$$h : k : l = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{4} = \frac{4}{4} : \frac{2}{4} : \frac{1}{4}, \quad (6. 8)$$

adică $h = 4, k = 2, l = 1$. Pentru planul care taie axele în punctele 1, $1/2$, $1/3$, se obține:

$$h:k:l = \frac{1}{1} : \frac{2}{1} : \frac{3}{1}, \quad (6.9)$$

adică

$$h = 1; \quad k = 2; \quad l = 3. \quad (6.10)$$

În raport cu axele cubice, o față a unui cub (de exemplu planul $z = 0$) se notează cu (100). Dacă planele cristaline sunt paralele cu una din axele cristalografice, atunci, după cum rezultă din relația (6.7) indicii Miller respectivi sunt zero, deoarece planele taie axele la infinit. *Planele echivalente* se notează cu $\{h k l\}$. De exemplu, toate fețele unui cub se notează cu $\{100\}$. Câteva tipuri de plane ale sistemului cubic sunt prezentate în fig. 6. 5.

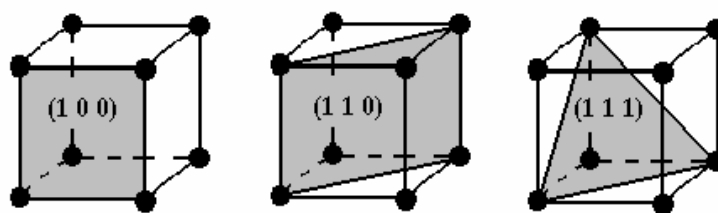


Fig. 6. 5. Plane cristaline în sistemul cubic.

6.2. Studiul experimental al structurii cristaline

6.2.1. Difracția pe cristale

Iradierea unei rețele cu o radiație de o anumită lungime de undă λ , duce la apariția *figurilor de difracție*, adică a unui sistem de maxime și minime ale intensității radiației difractate. Condiția de maxim a intensității este ca diferența de drum a două raze difractate să fie un multiplu întreg al lungimii de undă (fig. 6. 6). Dacă n și n' sunt versorii direcțiilor de propagare ale fasciculului incident și difractat rezultă:

$$BO + OC = -\vec{n} \cdot \vec{a}_1 + \vec{n}' \cdot \vec{a}_1 = g_1 \lambda \quad (6.11)$$

unde $\vec{a}_1$ este un vector fundamental al rețelei cristaline, iar g_1 este un întreg. Pentru cele trei direcții cristalografice, condițiile de maxim sunt:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) &= g_1 \lambda, \\ \vec{a}_2 \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) &= g_2 \lambda, \\ \vec{a}_3 \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) &= g_3 \lambda. \end{aligned} \quad (6.12)$$

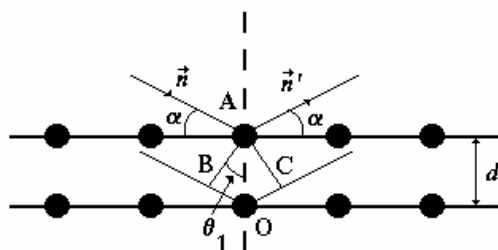


Fig. 6. 6. Reprezentarea schematică a difracției pe o rețea cristalină.

Relațiile (6.12) se numesc *ecuațiile lui Laue*. Întrucât în prima relație (6.12),

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{n}' = d \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) \quad (6.13)$$

și

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{n} = -d \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) \quad (6.14)$$

astfel că aceasta devine:

$$2d \sin \alpha = n\lambda, \quad (6.15)$$

relație numită *relația Bragg* și unde d este distanța dintre planele cristaline. Radiația electromagnetică incidentă poate fi descrisă printr-o undă plană de forma $\exp(i \vec{\beta} \cdot \vec{r})$, unde $\vec{\beta}$ este vectorul de undă, care indică direcția de propagare, astfel:

$$|\vec{\beta}| = \beta = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ și } \vec{n} = \frac{\vec{\beta}}{\beta} = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{\beta}. \quad (6.16)$$

Deoarece difracția este un proces de interacție elastică a radiației cu rețeaua cristalină, rezultă că lungimea de undă a radiației incidente este egală cu cea a radiației difractate, sau $\beta = \beta'$. În acest caz ecuațiile Laue (6.12) pot fi scrise sub forma:

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{\beta}' - \vec{\beta}) = 2\pi g_1, \quad \vec{a}_2 \cdot (\vec{\beta}' - \vec{\beta}) = 2\pi g_2, \quad \vec{a}_3 \cdot (\vec{\beta}' - \vec{\beta}) = 2\pi g_3. \quad (6.17)$$

Relațiile (6.17) mai pot fi scrise și sub formă condensată:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{\beta}_0 = 2\pi g_i, \quad (6.18)$$

unde

$$\vec{\beta}_0 = \vec{\beta}' - \vec{\beta}. \quad (6.19)$$

Dacă se înmulțește relația (6.19) cu $\hbar$ rezultă

$$\hbar \vec{\beta}' = \hbar \vec{\beta} + \hbar \vec{\beta}_0 \quad (6.20)$$

care apare ca o lege de conservare a impulsului fotonului $\vec{p} = \hbar \vec{\beta}$ în cristal. Vectorul $\vec{\beta}_0$ poartă numele de *vectorul rețelei reciproce*. Vectorii fundamentali ai rețelei reciproce sunt definiți cu ajutorul vectorilor fundamentali $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ și $\vec{a}_3$ sub forma:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_0}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_0}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_0}, \quad (6.21)$$

unde $V_0 = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ este volumul celulei elementare a rețelei directe. Se observă că:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (6.22)$$

unde δ_{ij} este simbolul lui Kroenecker. Mulțimea punctelor definite de vectorul

$$\vec{\beta}_0 = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3, \quad (6.23)$$

unde g_1, g_2, g_3 sunt numere întregi și definesc *rețeaua reciprocă*. Ridicând la pătrat relația (6.20) și ținând cont că $\beta = \beta'$ rezultă relația:

$$2\vec{\beta} \cdot \vec{\beta}_0 + \vec{\beta}_0^2 = 0 \text{ sau } 2\vec{\beta} + \vec{\beta}_0 = 0, \quad (6.24)$$

care apare ca o condiție de difracție.

6.2.2. Studiul structurii cristaline prin difracție de raze X

Cu ajutorul razelor X se pot determina: elementele de simetrie și tipul structurii, fazele cristaline, distanțele dintre planele cristaline, orientarea cristalelor, compoziția (prin

fluorescență de raze X), gradul de cristalinitate, mărimea cristalelor în materiale policristaline, etc. Pentru studiul structurii cristaline prin difracție de raze X se folosesc trei metode: *metoda Laue*, *metoda cristalului rotitor* și *metoda pulberilor cristaline*.

a) Metoda Laue constă în iradierea unui monocristal de dimensiuni mici ($\sim 1\text{mm}$) cu raze X având un spectru continuu. Razele X pătrund adânc în solide și sunt împrăștiate de electronii păturilor atomilor de pe plane cristaline. Din această cauză studiul structurii prin difracție de raze X dă rezultate mai bune la elemente mai grele, cu mai mulți electroni.

Cristalul este fixat pe un suport, *goniometru*, care permite orientarea lui sub diferite unghiuri față de fasciculul incident. Figura de difracție este înregistrată pe o placă fotografică și se prezintă sub forma unor pete situate pe elipse cu axa mare comună, care trec prin pata centrală. Aceste pete corespund maximelor de interferență ale razelor reflectate de diferite plane care selectează din spectrul continuu anumite lungimi de undă, conform relației Bragg (6. 15). Prin această metodă nu se poate determina distanța d_{hkl} între planele $\{hkl\}$, deoarece maximele de interferență pot proveni de la mai multe familii de plane. Metoda este utilă pentru determinarea orientării planelor cristaline și a simetriei rețelei. Simetria figurii de difracție păstrează simetria rețelei, ceea ce permite determinarea sistemului cristalin respectiv, prin orientarea cristalului cu diferite unghiuri față de fasciculul incident. Astfel, dacă figura de difracție prezintă axe de simetrie de ordinul 4, sistemul cristalin va fi tetragonal, iar dacă prezintă și axe de ordinul 3, sistemul va fi cubic. În sfârșit, dacă se găsește o axă de simetrie a figurii de difracție de ordinul 6, sistemul va fi hexagonal. Din simetria figurii de difracție se poate determina totodată și orientarea cristalului.

b) Metoda cristalului rotitor. În această metodă se utilizează o radiație X monocromatică ce cade pe un monocristal de dimensiuni mici ($\sim 1\text{mm}$) introdus într-o cameră de difracție cilindrică. Monocristalul este fixat pe un suport care se rotește în jurul unei axe perpendiculare pe fasciculul incident, razelor difractate fiind înregistrate pe un film aplicat pe pereții cilindrului. Petele de difracție obținute sunt dispuse pe cercuri determinate de intersecția fasciculului difractat pe pelicula fotografică.

În fig. 6. 7 este prezentat schematic filmul desfășurat cu figura de difracție. Deoarece prin rotație nu orice unghi satisface relația Bragg, figura de difracție este formată din pete (și nu din linii continue), obținute prin reflexie pe plane cristaline care, rotindu-se, satisfac această relație la fiecare rotație cu π radiani. Astfel, pentru o orientare oarecare a planului de difracție față de fascicul, apar patru pete de difracție la o rotație completă.

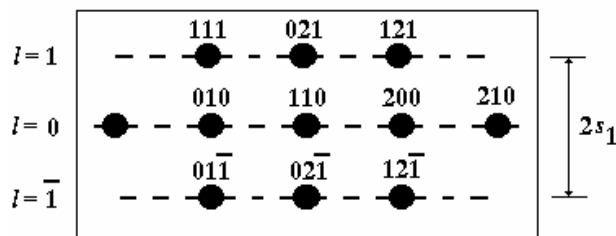


Fig. 6. 7. Figură de difracție obținută prin metoda cristalului rotitor.

Pentru o direcție cristalografică oarecare $\vec{w}$, ecuațiile Laue (6.12) se scriu:

$$\vec{w} \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) = w(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = g\lambda \quad (6.25)$$

unde w este perioada pe direcția $\vec{w}$, iar γ și γ_0 sunt unghiurile dintre această direcție și fasciculul difractat, respectiv incident. Dacă fasciculul incident este perpendicular pe direcția $\vec{w}$, atunci $\gamma_0 = \frac{\pi}{2}$ și relația (6.25) pentru fasciculul difractat, devine:

$$w \cos \gamma = g\lambda, \quad (6.26)$$

care este ecuația unui con cu unghiul la vârf egal cu 2γ .

Metoda cristalului rotitor permite determinarea perioadelor cristalului, a constantelor de rețea și a elementelor de simetrie. De exemplu, pentru un cristal cubic cu axa $\vec{a}_3$ paralelă cu axa de rotație (fig. 6. 8), adică $w = a_3 = a$ (latura cubului), condiția (6.26) se scrie:

$$a_3 \cos \gamma = S_e \lambda, \quad (6.27)$$

unde $\gamma = \frac{\pi}{2} - \varphi$ și $\text{tg } \varphi = \frac{S_e}{R}$. Cunoșcând lungimea de undă λ se poate determina constanta rețelei.

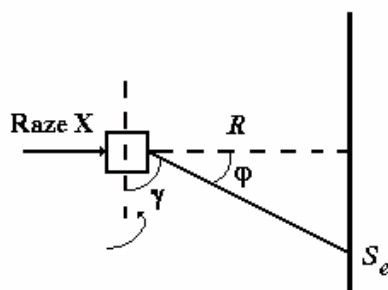


Fig. 6. 8. Reprezentarea schematică a metodei cristalului rotitor.

c) Metoda pulberilor (Debye-Scherrer). În această metodă, cel mai frecvent, radiația monocromatică cade asupra unei pulberi de cristalite fine. Datorită orientării haotice a cristalelor, vor exista întotdeauna anumite plane cristalografice care îndeplinesc condiția Bragg. Același plan se va găsi într-o mulțime de alte cristalite situate în jurul razei incidente orientate la unghiul de difracție θ față de aceasta, ca și cum planul respectiv se rotește în jurul razei incidente. Astfel, razele difractate se vor găsi pe generatoarea unui con care se intersectează cu filmul fixat pe pereții camerei, sub forma unor arce (fig. 6. 9 a), b)) simetrice față de pata centrală, corespunzătoare radiației nedifRACTATE transmise. Pe film se observă atât razele difractate înainte cât și cele difractate înapoi.

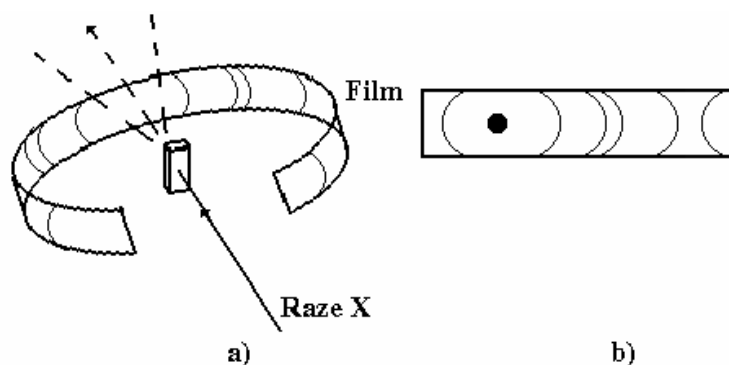


Fig. 6. 9 a), b). Reprezentarea schematică a metodei pulberilor.

Metoda pulberilor permite determinarea parametrilor celulei elementare, simetria structurii cristaline, defecte, etc. De exemplu, pentru determinarea distanței interplanare și a constantei de rețea la un cristal cubic, se procedează astfel: se măsoară pe diagrama Debye-Scherrer distanța $2S_e$ între arcele simetrice față de pata centrală (fig. 6. 10) și dacă

R este distanța de la probă la film, iar θ este unghiul de difracție, atunci: $\theta = \frac{2S_e}{4R}$.

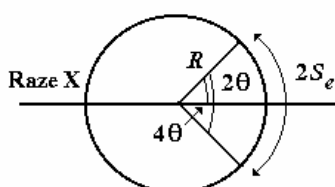


Fig. 6. 10. Determinarea distanței interplanare și a constantei rețelei.

Găsind unghiurile θ pentru diferite linii de difracție, din relația lui Bragg se determină o serie de distanțe interplanare

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (6.28)$$

ceea ce permite indexarea röntgenogramelor, adică identificarea planelor cristaline.

6.2.3. Capacitatea calorică a cristalelor

Teoria Einstein. Conform teoriei clasice un cristal care este format din N atomi are $3N$ grade de libertate de oscilație, fiecăruia corespunzându-i o energie medie kT ($\frac{1}{2}kT$ sub formă de energie cinetică și $\frac{1}{2}kT$ sub formă de energie potențială). Astfel, energia internă a unui cristal, calculată în cadrul teoriei clasice, este egală cu:

$$\mathcal{E}_i = 3NkT = 3\nu RT, \quad (6.29)$$

iar capacitatea calorică la volum constant:

$$C_V = \left(\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_V = 3\nu R, \quad (6.30)$$

aceasta reprezentând conținutul *legii experimentale Dulong-Petit*. Această lege este verificată doar la temperaturi în jurul lui 300 K. La temperaturi apropiate de 0 K, capacitatea calorică scade cu temperatura astfel ca la $T = 0$ K și $C_V = 0$. Valoarea kT pentru energia medie a mișcării oscilatorii a fost obținută presupunând că energia oscilatorului armonic poate avea un spectru continuu. În cazul cuantic, energia de oscilație este cuantificată, astfel că energia medie, calculată pentru oscilatorul armonic este:

$$\langle W \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1}. \quad (6.31)$$

Teoria capacității calorice a corpului solid, ținând cont de cuantificarea energiei de oscilație a fost elaborată de A. Einstein în 1907 și îmbunătățită de P. Debye în 1912.

A. Einstein a considerat că rețeaua cristalină formată din N atomi este echivalentă cu $3N$ oscilatori independenți, cu aceeași frecvență proprie ω . Existența energiei de zero a fost stabilită ulterior, doar după formularea coerentă a mecanicii cuantice. Dar, în ceea ce privește capacitatea calorică la volum constant rezultatul nu este influențat de existența energiei de zero, deoarece aceasta nu depinde de temperatură. În această ipoteză, energia internă a cristalului se obține înmulțind cu $3N$ membrul drept al relației (6.31), adică:

$$E_i = \frac{3}{2} N\hbar\omega + \frac{3N\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}, \quad (6.32)$$

iar capacitatea calorică este:

$$C_V = \left(\frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_V = \frac{3N\hbar^2\omega^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{kT^2 \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^2}. \quad (6.33)$$

Considerăm cele două cazuri limită ale relației (6.33):

a) $kT \gg \hbar\omega$, adică cazul *temperaturilor înalte*. În acest caz putem face aproximația

$$\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad (6.34)$$

astfel că relația (6.34) devine:

$$C_V \approx \frac{3N\hbar\omega}{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \dots - 1\right)^2} \cdot \frac{\hbar\omega}{kT^2} = 3Nk = 3\nu R, \quad (6.35)$$

care este chiar legea Dulong-Petit.

b) $\hbar\omega \gg kT$, adică cazul *temperaturilor coborâte*. În acest caz putem neglija unitatea în comparație cu exponențiala la numitorul relației (6.32) și rezultă:

$$C_V \approx \frac{3N\hbar\omega \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{2\hbar\omega}{kT}\right)} \cdot \frac{\hbar\omega}{kT^2} = \frac{3N\hbar^2\omega^2}{kT^2} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right). \quad (6.36)$$

Factorul exponențial din relația (6.36) variază mult mai rapid decât T^2 , astfel că pentru $T \rightarrow 0$ expresia (6.36) tinde la zero ca un factor exponențial. Experiența arată însă că, în apropierea valorii $T = 0$ K, capacitatea calorică a cristalelor variază cu T^3 și nu exponențial. Rezultă că teoria Einstein ne dă doar calitativ comportarea corectă a capacității calorice la temperaturi scăzute. P. Debye a elaborat o teorie care este în concordanță cu experiența și cantitativ, la orice temperatură.

Teoria Debye. P. Debye a ținut cont că oscilațiile atomilor dintr-o rețea cristalină nu sunt independente. Deplasarea unui atom față de poziția sa de echilibru are ca efect deplasarea și a celorlalți atomi vecini. *Oscilatorii sunt cuplați* și în cristalul format din N atomi legați elastic apar unde staționare, care pot avea doar anumite frecvențe (*moduri de oscilație*).

Dacă se consideră un cristal de formă paralelipedică cu lungimile laturilor a , b și d , atunci se formează unde staționare de-a lungul celor trei direcții dacă sunt îndeplinite condițiile:

$$a = n_1 \frac{\lambda_x}{2}, \quad b = n_2 \frac{\lambda_y}{2}, \quad d = n_3 \frac{\lambda_z}{2}, \quad (6.37)$$

sau

$$\beta_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = n_1 \frac{\pi}{a}, \quad \beta_y = \frac{2\pi}{\lambda_y} = n_2 \frac{\pi}{b}, \quad \beta_z = \frac{2\pi}{\lambda_z} = n_3 \frac{\pi}{d}, \quad (6.38)$$

unde $\beta_x, \beta_y, \beta_z$ sunt componentele vectorului de undă

$$\vec{\beta} = \beta_x \vec{u}_x + \beta_y \vec{u}_y + \beta_z \vec{u}_z, \quad (6.39)$$

iar $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ sunt lungimile de undă corespunzătoare propagării oscilațiilor de-a lungul celor trei direcții. Deoarece n_1, n_2 și n_3 sunt numere întregi, se observă că

$$\Delta n_1 = \Delta n_2 = \Delta n_3 = 1, \quad (6.40)$$

iar

$$\Delta \beta_x = \frac{\pi}{a}; \quad \Delta \beta_y = \frac{\pi}{b}; \quad \Delta \beta_z = \frac{\pi}{d}. \quad (6.41)$$

În spațiul lui $\beta = \frac{\omega}{V}$ cu axele $\beta_x, \beta_y, \beta_z$ se poate calcula *numărul nodurilor de oscilație* (frecvențelor) împărțind volumul sferei de rază β la volumul unei celule $\Delta \beta_x \Delta \beta_y \Delta \beta_z$ și luând $\frac{1}{8}$ din numărul rezultat, care corespunde numărului de frecvențe de oscilație pentru care toate componentele $\beta_x, \beta_y, \beta_z$ sunt pozitive. Astfel:

$$N = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\frac{\omega^3}{v^3}}{\frac{\pi}{a} \cdot \frac{\pi}{b} \cdot \frac{\pi}{d}} = \frac{\omega^3}{6\pi^2 v^3} \cdot V, \quad (6.42)$$

iar numărul de moduri de oscilație din unitatea de volum și din intervalul $d\omega$ din jurul valorii ω este:

$$dN_\omega^0 = \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}, \quad (6.43)$$

unde v este viteza de fază a undei prin cristal. În relația (6.43) nu s-a ținut cont de tipurile de polarizare posibile ale undei. Într-un mediu solid se pot propaga trei unde diferite, cu aceeași frecvență ω . Aceste unde diferă ca direcție de polarizare: una este longitudinală și

două sunt transversale, cu direcții de oscilație perpendiculare. Astfel, în locul lui $\frac{1}{v^3}$

trebuie scris:

$$\frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3} = \frac{3}{v^3}, \quad (6.44)$$

unde s-a considerat cristalul izotrop, adică $v_{\parallel} = v_{\perp}$.

Pe baza celor prezentate mai sus relația (6.43) devine:

$$dN_{\omega}^0 = \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}. \quad (6.45)$$

Se poate calcula frecvența maximă de oscilație a modurilor de oscilație ale rețelei, egalând numărul total de oscilații cu numărul de grade de libertate, care, pentru unitatea de volum, este egal cu $3n$, unde n este concentrația de atomi din cristal, adică:

$$3n = \int dN_{\omega}^0 = \int_0^{\omega_{max}} \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega = \frac{\omega_{max}^3}{2\pi^2 v^3}, \quad (6.46)$$

de unde:

$$\omega_{max} = v\sqrt[3]{6\pi^2 n} \quad (6.47)$$

Conform relației (6.47) rezultă că lungimea de undă minimă a undelor excitate într-un cristal este:

$$\lambda_{min} = \frac{2\pi v}{\omega_{max}} \cong \frac{2}{\sqrt[3]{2n}} \cong \sqrt[3]{\frac{4}{n}} \cong 2d, \quad (6.48)$$

rezultat în concordanță cu faptul că undele a căror lungime de undă este mai mică decât dublul distanței interatomice (d) nu au semnificația fizică. Eliminând viteza între relațiile (6.45) și (6.47) se obține următoarea expresie pentru numărul de oscilații din unitatea de volum și unitatea de intervalul de frecvențe $d\omega$ din jurul valorii ω :

$$dN_{\omega}^0 = 9n \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_{max}^3}. \quad (6.49)$$

Energia internă a unității de volum de cristal se calculează cu ajutorul relației:

$$E_{iV} = \int_0^{\omega_{max}} \langle W \rangle dN_{\omega}^0, \quad (6.50)$$

unde $\langle W \rangle$ este dat de relația (6.31). Pentru întreg cristalul de volum V , unde $nV = N$, energia internă se poate exprima sub forma:

$$E_i = \frac{9N}{\omega_{max}^3} \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} \right) \omega^2 d\omega = E_{i0} + \frac{9N\hbar}{\omega_{max}^3} \int_0^{\omega_{max}} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} d\omega \quad (6.51)$$

În relația (6.50)

$$E_{i0} = \frac{9}{8} N \hbar \omega_{max} = 3N \left(\frac{3}{8} \hbar \omega_{max} \right) \quad (6.52)$$

reprezintă *energia de zero a cristalului*. Capacitatea calorică a cristalului se obține derivând relația (6.51) în raport cu temperatura:

$$C_V = \frac{9N\hbar^2}{\omega_{max}^3 kT^2} \int_0^{\omega_{max}} \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) \omega^4 d\omega}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1 \right]^2}. \quad (6.53)$$

Introducând *temperatura Debye*:

$$\theta = \frac{\hbar\omega_{max}}{k} \quad (6.54)$$

și făcând schimbarea de variabilă $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$, relația (6.53) poate fi scrisă sub forma:

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_{max}} \frac{x^4 (\exp x) dx}{(\exp x - 1)^2}, \quad (6.55)$$

unde

$$x_{max} = \frac{\hbar\omega_{max}}{kT} = \frac{\theta}{T}. \quad (6.56)$$

În cele ce urmează se consideră două cazuri particulare.

a) $kT \gg \hbar\omega$. În acest caz, $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ și se poate dezvolta în serie exponențială:

$$\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad (6.57)$$

astfel că:

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i + \frac{9N\hbar}{\omega_{max}^3} \int_0^{\omega_{max}} \frac{kT}{\hbar\omega} \omega^3 d\omega = \mathcal{E}_{i0} + 3NkT, \quad (6.58)$$

iar

$$C_V = \left(\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T} \right)_V = 3Nk = 3\nu R; \quad (6.59)$$

2) $kT \ll \hbar\omega$. În acest caz, $x_{max} = \frac{\theta}{T} \rightarrow \infty$, deoarece $T \ll \theta$. Astfel, integrala din

relația (6.55) este o constantă și C_V variază proporțional cu T^3 . Această aproximație este cunoscută sub denumirea de *legea Debye*. Comparând relația (6.59) cu rezultatele experimentale se constată că legea Debye caracterizează corect variația capacității calorice cu temperatura doar pentru rețelele cristaline formate din elemente sau compuși simpli. Formula nu poate fi aplicată corpurilor cu o structură mai complexă. În cazul unui cristal cu o rețea simplă, în care fiecare celulă unitară conține un singur atom, fiecărei valori a vectorului de undă $\vec{\beta}$ îi corespund trei valori ale frecvenței proprii de oscilație (una pentru starea de polarizare longitudinală și două pentru stările de polarizare transversală). Dacă numărul de atomi din celula unitară a cristalului este r , atunci, în cazul general fiecărei valori a vectorului de undă $\vec{\beta}$ îi vor corespunde $3r$ valori diferite ale lui ω . În concluzie, frecvența este o funcție multiplă de vectorul de undă și are $3r$ ramuri. De exemplu, dacă celula elementară conține două specii de atomi ($r = 2$), dependența lui ω de β are forma din fig. 6. 11. Una din ramuri poartă numele de *ramura acustică*, iar cealaltă de *ramura optică*. Cele două ramuri se disting prin dispersia lor, adică prin natura dependenței lui ω de β . Ramura acustică tinde la zero pentru $\beta \rightarrow 0$, în timp ce ramura optică tinde spre o limită maximă ω_{20} . În cazul tridimensional, al unui număr $3r$ de ramuri, trei din acestea sunt acustice și celelalte $(3r - 3)$ sunt optice. În ramurile acustice frecvențele au valori apropiate de cele sonore, iar în ramurile optice apropiate de cele optice. Dacă modurile de oscilație au frecvența acustică atomii similari din celule unitare diferite oscilează unii în raport cu ceilalți. În cazul modurilor de oscilație cu frecvență optică, atomii diferiți din

aceeași celulă unitară oscilează unii în raport cu ceilalți, iar atomii similari din celule diferite se află la distanțe constante unii în raport cu ceilalți.

Fononii. Energia unui cristal poate fi reprezentată ca o sumă a energiilor modurilor de oscilație ale rețelei: $\mathcal{E}_i = \sum_{i=1}^{3Nr} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$ unde N este numărul de celule unitare din cristalul, iar r este numărul atomilor din celulă. Cuanta de energie: $\varepsilon_i = \hbar \omega_i$ poartă numele de *fonon*. Multe procese dintr-un cristal (de exemplu, împrăștierea razelor X sau a neutronilor) se pot explica dacă admitem că un fonon are *quasiimpulsul*: $\vec{p}_i = \hbar \vec{\beta}_i$, unde $\vec{\beta}_i$ este vectorul de undă al modului de oscilație ω_i . Un fonon se comportă ca o particulă având energie și impuls, dar spre deosebire de celelalte particule (electroni, protoni, fotoni etc.) un fonon nu poate apărea în vid, adică el are nevoie de o substanță ca să apară și să existe. Aceste tipuri de particule se numesc *cvasiparticule*. În condiții de echilibru termic numărul mediu de fononi $\langle n_i \rangle$ cu frecvența ω_i este determinat de relația:

$$\left\langle \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right) - 1}, \text{ de unde}$$

$$\langle n_i \rangle \hbar \omega_i + \frac{1}{2} \hbar \omega_i = \frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right) - 1} \quad (6.60)$$

$$\text{adică: } \langle n_i \rangle = \left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

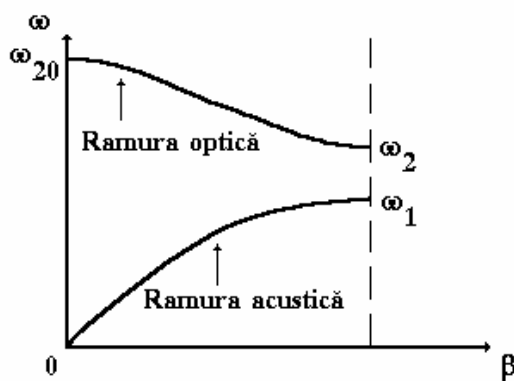


Fig. 6. 11. Dependența lui ω de β .

Relația (6.64) ne arată că într-un cristal se pot excita simultan un număr nelimitat de fononi identici. Atunci, principiul de excluziune al lui Pauli nu acționează. *Fononii sunt bosoni*. În acest mod, *oscilațiile rețele cristaline* pot fi reprezentate sub forma unui *gaz fononic* conținut în cristal, la fel cum radiația electromagnetică poate fi reprezentată ca un *gaz fonic*, care umple cavitatea. Formal, cele două noțiuni de foton și fonon sunt similare: ambele se supun statisticii Bose-Einstein. Dacă sistemul are numărul de fononi variabil, în relația (6.60) la exponent intervine și potențialul chimic μ , adică aceasta

devine: $\langle n_i \rangle = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_i - \mu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$, unde $\mu \leq 0$, pentru că altfel $\langle n_i \rangle$ ar fi negativ pentru $\hbar\omega_i < \mu$.

6.3. Nivelele energetice ale electronilor în cristal

6.3.1. Teoria cuantică a electronilor liberi dintr-un metal

Se consideră un metal de forma unui cub cu latura L și se presupune că electronii de conducție traversează absolut liber metalul. Ecuația cu vectori și valori proprii pentru un electron liber în interiorul cubului este de forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\psi = W\psi, \quad (6.61)$$

Ecuația (6.61) are soluția:

$$\psi = C \exp(i \vec{\beta} \cdot \vec{r}) \quad (6.62)$$

unde

$$|\vec{\beta}| = \frac{|\vec{p}|}{\hbar} = \sqrt{\frac{2MW}{\hbar^2}}, \quad (6.63)$$

iar energia este egală cu:

$$W = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2M}. \quad (6.64)$$

Din condiția de normare a funcției ψ rezultă constanta C :

$$\int_{cub} \psi^* \psi dV = |C|^2 \cdot V = 1 \quad (6.65)$$

de unde

$$C = \frac{1}{\sqrt{V}} = \frac{1}{\sqrt{L^3}}. \quad (6.66)$$

Deci,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp(i \vec{\beta} \cdot \vec{r}). \quad (6.67)$$

Condițiile la limită pentru ψ sunt de fapt condițiile de periodicitate după direcțiile x, y, z cu perioada L , adică

$$L = n_1 \lambda_x = n_2 \lambda_y = n_3 \lambda_z, \quad (6.68)$$

sau

$$\beta_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = n_1 \frac{2\pi}{L}, \beta_y = \frac{2\pi}{\lambda_y} = n_2 \frac{2\pi}{L}, \beta_z = \frac{2\pi}{\lambda_z} = n_3 \frac{2\pi}{L}, \quad (6.69)$$

unde n_1, n_2 și n_3 sunt numere întregi independente. Ținând cont că

$$\vec{\beta} \cdot \vec{r} = \beta_x x + \beta_y y + \beta_z z = \frac{2\pi}{L} (n_1 x + n_2 y + n_3 z) \quad (6.70)$$

rezultă că:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp\left[i \frac{2\pi}{L} (n_1 x + n_2 y + n_3 z)\right], \quad (6.71)$$

iar energia:

$$W = \frac{\hbar^2 4\pi^2}{2ML^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (6.72)$$

Starea de conducție a electronului este determinată de vectorul $\vec{\beta} \left(n_1 \frac{\pi}{L}, n_2 \frac{\pi}{L}, n_3 \frac{\pi}{L} \right)$ și de numărul cuantic de spin $s = \frac{1}{2}$, adică este determinată de patru numere cuantice (n_1, n_2, n_3, s) . Energia electronului într-o stare depinde de suma numerelor cuantice: $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$, astfel că există mai multe stări cu aceeași valoare a energiei, adică *stările sunt degenerate*. Pentru a găsi numărul de stări cu aceeași valoare a energiei se consideră *spațiul numerelor* n_1, n_2 și n_3 . În acest spațiu fiecărui punct îi corespund două stări care diferă prin orientarea spinului. *O suprafață echipotențială*, adică locul geometric al punctelor care corespund aceleiași n_0 , unde

$$n_0^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2, \quad (6.73)$$

este o sferă. Numărul de stări n_W , a căror energie este mai mică decât valoarea

$$W = \frac{\hbar^2 n_0^2}{2M} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 \quad (6.74)$$

este egal cu dublul numărului de celule cu volumul $\Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3 = 1$, adică este egal cu dublul volumului sferei de rază n_0 , deci:

$$n_W = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} n_0^3 = \frac{8\pi}{3} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{3/2}. \quad (6.75)$$

Împărțind (6.75) și (6.72) rezultă:

$$n_W = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 W^{3/2} = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} (2M)^{3/2} W^{3/2}, \quad (6.76)$$

unde V este volumul eșantionului din metal. Relația (6.76) exprimă *numărul de stări cu energia mai mică sau egală cu W* . Numărul de stări cu energia cuprinsă în intervalul dW în jurul valorii W , se obține diferențiind relația (6.76), adică:

$$dn_W = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} (2M)^{3/2} \frac{3}{2} W^{1/2} dW = \frac{V}{6\pi^2 \hbar^3} (2M)^{3/2} W^{1/2} dW. \quad (6.77)$$

Ținând seama de relația (6.17) rezultă că *densitatea de stări* din intervalul energetic dW este egală cu:

$$g(W) = \frac{dn_W}{dW} = \frac{4V}{8\pi^2 \hbar^3} (2M)^{3/2} W^{1/2} \quad (6.78)$$

Dacă în unitatea de volum din metal se găsesc n electroni liberi, atunci eșantionul de metal va conține nV electroni liberi. Conform principiului de excluziune al lui Pauli, la temperatura de zero absolut, stările se ocupă cu câte un electron începând cu stările cu nivelele de energie cele mai coborâte. Astfel, toate stările cu energia W mai mică decât o valoare $W_F(0)$, numită *nivel Fermi la zero absolut*, vor fi ocupate, iar cele cu energia $W > W_F(0)$ vor fi libere. Nivelul Fermi la zero absolut reprezintă valoarea pentru $T = 0$ K a parametrului numit potențial chimic, $\mu = W_F$, care apare în expresia funcției

de distribuție a electronilor pe stări. *Suprafața izoenergetică* din *spațiul* $\vec{\beta} \left(\vec{\beta} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \right)$

corespunzătoare valorii energiei W_F poartă numele de *suprafață Fermi*. Pentru electronii liberi această suprafață este descrisă de ecuația:

$$\frac{p^2}{2M} = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2M} = W_F. \quad (6.79)$$

și în spațiul β . are forma unei sfere de rază $\frac{1}{\hbar} \sqrt{2MW_F}$. La temperatura de 0 K această suprafață Fermi separă stările ocupate cu electroni de stările neocupate. Valoarea $W_F(0)$ poate fi calculată punând condiția ca:

$$n_W = nV = \int_0^{W_F(0)} g(W) dW, \quad (6.80)$$

adică

$$nV = \frac{4V}{8\pi^2 \hbar^3} (2M)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} W_F^{3/2}(0) = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} (2M)^{3/2} W_F^{3/2}(0), \quad (6.81)$$

de unde

$$W_F(0) = \frac{\hbar^2}{2M} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (6.82)$$

Dacă se alege pentru n o valoare medie de $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ se obține pentru:

$$W_F(0) \cong 8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 5 \text{ eV}. \quad (6.83)$$

În continuare se calculează *energia medie a electronilor la zero absolut*. Energia totală medie a electronilor ce ocupă stările cu energia dW în jurul valorii W este dată de expresia:

$$\langle W \rangle = \int W dn_W = \int W g(W) dW. \quad (6.84)$$

Împărțind această energie la numărul total de electroni (de stări), egal cu $\int g(W) dW$ se obține *energia medie a unui electron*, adică:

$$\langle W \rangle_{\text{electron}} = \frac{\int_0^{W_F(0)} W g(W) dW}{\int_0^{W_F(0)} g(W) dW} = \frac{\int_0^{W_F(0)} W^{3/2} dW}{\int_0^{W_F(0)} W^{1/2} dW} = \frac{2}{5} W_F^{5/2}(0) \cdot \frac{3}{2} W_F^{-3/2}(0) = \frac{3}{5} W_F(0). \quad (6.85)$$

Dacă $W_F(0) = 5 \text{ eV}$ rezultă că $\langle W \rangle_{\text{electron}} = 3 \text{ eV}$. Aceasta este o valoare foarte mare. Pentru a asigura o astfel de energie unui gaz electronic clasic acesta trebuie încălzit la o temperatură de 25.000 K. În fig. 6. 12 este reprezentat graficul funcției densitate de stări $g(W)$. Aria marcată corespunde numărului de stări ocupate de electroni la zero absolut. Încălzirea unui metal este realizată prin tranziția electronilor de pe nivele apropiate de nivelul Fermi pe unele aflate deasupra nivelului $W_F(0)$. În felul acesta aria este mărginită în dreapta de curba punctată. Aria rămâne aceeași fiind egală cu nV . Regiunea modificată are o lărgime de ordinul lui kT . Rezultă că fracțiunea din numărul de electroni care participă la procesul de încălzire al metalului este de aproximativ T/T_F , unde

$$T_F = \frac{W_F(0)}{k} \quad (6.86)$$

este o mărime numită *temperatură Fermi*. Ca rezultat, capacitatea calorică a electronică este egală cu

$$C_{\text{electronic}} = C_{\text{clasic}} \frac{T}{T_F}. \quad (6.87)$$

La temperatura camerei ($T = 300 \text{ K}$),

$$C_{\text{electronic}} = 0,01 C_{\text{clasic}} \quad (6.88)$$

unde $T_F = 25.000 \text{ K}$. Nivelul Fermi la o temperatură oarecare se poate găsi ținând cont de faptul că electronii sunt fermioni (au spinul semiîntreg) și se supun distribuției Fermi-Dirac. Atunci, numărul de electroni din starea cu energia W_i este dat de expresia:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{W_i - \mu}{kT}\right) + 1} \quad (6.89)$$

unde μ este potențialul chimic. Parametrul μ având dimensiunea de energie, este de fapt nivelul Fermi. Relația (6.89) poate fi rescrisă sub forma:

$$f(W) = \langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{W_i - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (6.90)$$

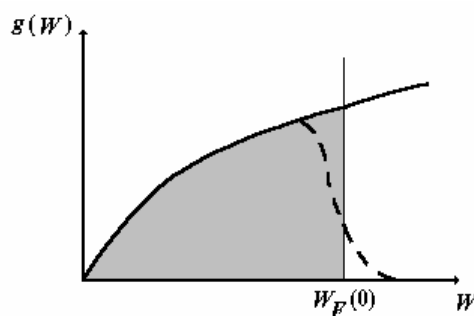


Fig. 6. 12. Graficul funcției densitate de stări, $g(W)$.

Se observă că funcția (6.90) are proprietățile: $f(W) = 1$ pentru $W < W_F$ și $f(W) = 0$ pentru $W > W_F$. Astfel, la 0 K nivelul Fermi coincide cu nivelul superior $W_F(0)$, ultimul ocupat de electroni. Indiferent de valoarea temperaturii, pentru $W = W_F$,

$f(W_F) = \frac{1}{2}$. În concluzie, nivelul Fermi coincide cu nivelul de energie a căror

probabilitate de a fi ocupat este egală cu $\frac{1}{2}$. Valoarea nivelului Fermi W_F poate fi găsită din condiția ca numărul total de electroni care umplu nivelele trebuie să fie egal cu numărul nV de electroni liberi din cristal. Numărul stărilor cuprinse în intervalul energetic dW din jurul valorii W este dat de $g(W) dW$, astfel că numărul mediu de electroni din aceste stări egal cu:

$$\int_0^{\infty} g(W) f(W) dW = nV \quad (6.91)$$

sau

$$\frac{4V}{8\pi^2\hbar^3}(2M)^{3/2}\int_0^\infty \frac{W^{1/2} dW}{\exp\left(\frac{W-W_F}{kT}\right)+1} = nV. \quad (6.92)$$

Cu ajutorul relației (6.92) este posibil, în principiu, să se găsească valoarea lui W_F în funcție de temperatura T și de numărul de electroni din unitatea de volum, n . Integrala din relația (6.92) nu poate fi rezolvată în cazul general. Dacă $W - W_F \gg kT$ se poate obține o soluție aproximativă. În acest caz, $\exp\left(\frac{W-W_F}{kT}\right) \gg 1$ și unitatea poate fi neglijată față de exponențială iar relația (6.92) devine:

$$nV \cong \frac{4V}{8\pi^2\hbar^3}(2M)^{3/2} \exp\left(\frac{W_F}{kT}\right) \cdot \int_0^\infty W^{1/2} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW. \quad (6.93)$$

Făcând schimbarea de variabilă:

$$x^2 = \frac{W}{kT} \quad (6.94)$$

integrala din (6.93) devine:

$$\int_0^\infty W^{1/2} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW = 2(kT)^{3/2} \int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}(kT)^{3/2} \quad (6.95)$$

iar din relația (6.95) rezultă:

$$n = \frac{(2M)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \sqrt{\pi}(kT)^{3/2} \exp\left(\frac{W_F}{kT}\right) \quad (6.96)$$

de unde

$$W_F = kT \ln \left[\left(\frac{\pi\hbar^2}{2MkT} \right)^{3/2} 2n \right]. \quad (6.97)$$

Energia medie a electronilor liberi din cristal, în cazul considerat mai sus poate fi calculată cu ajutorul relației:

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \int_0^\infty W g(W) f(W) dW = \frac{4V}{8\pi^2\hbar^3} (2M)^{3/2} \int_0^\infty \frac{W^{3/2} dW}{\exp\left(\frac{W-W_F}{kT}\right)+1} \\ &= 2kT \cdot \frac{4V}{8\pi^2\hbar^3} (2M kT)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \exp\left(\frac{W_F}{kT}\right) = \frac{3}{2} nV kT = \frac{3}{2} N kT \end{aligned} \quad (6.98)$$

expresia analoagă cu cea pentru un *gaz ideal monoatomic*. Se spune că în acest caz electronii formează un *gaz nedegenerat*. La temperaturi foarte scăzute, se obține pentru nivelul Fermi expresia:

$$W_F = W_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{W_F(0)} \right)^2 \right] \quad (6.99)$$

care evidențiază dependența nivelului Fermi de temperatură.

6.3.2. Benzile de energie dintr-un cristal

Modelul Kronig-Penney. Pe baza celor prezentate mai sus s-a stabilit că în aproximația electronilor liberi energia electronilor de valență din cristal variază *cvasicontinuu*. Aceasta înseamnă că spectrul valorilor permise ale energiei este format dintr-o multitudine de *nivele discrete foarte apropiate*. În realitate, electronii de valență dintr-un cristal nu au o mișcare complet liberă, câmpul periodic al rețelei acționând asupra lor. Dacă, de exemplu, se consideră pentru simplitate, un cristal cu celula primitivă un cub simplu, cu latura a , atunci energia potențială U a electronului în cristal este o funcție periodică de coordonatele x, y, z cu perioada a , adică,

$$U(x, y, z) = U(x + n_1 a, y + n_2 a, z + n_3 a), \quad (6.100)$$

unde n_1, n_2 și n_3 sunt *numere întregi oarecare*. Un model unidimensional pentru studiul mișcării electronului într-o rețea cristalină este cel elaborat de Kronig și Penney.

În fig. 6. 13 este prezentată variația periodică a energiei potențiale a electronului. În punctele $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2, \dots$ sunt situați ioni. În dreapta lor apar gropi de potențial de lățime a , iar regiunea din vecinătatea unui ion este separată de cea din vecinătatea ionului vecin printr-o barieră de potențial de înălțime U_0 și lățime b . Constanta rețelei (distanța dintre doi ioni succesivi) este egală cu $(a + b)$. Se consideră că energia electronului are valoarea W cuprinsă în intervalul $(0, U_0)$.

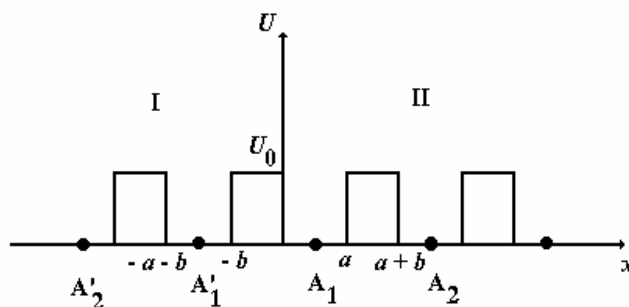


Fig. 6. 13. Variația periodică a energiei potențiale a electronului într-o rețea unidimensională.

Pe baza celor prezentate mai sus putem scrie că:

$$U = \begin{cases} U_0 & \text{pentru } n(a+b) + a < x \leq (n+1)(a+b), \\ 0 & \text{pentru } n(a+b) < x \leq n(a+b) + a \end{cases} \quad (6.101)$$

unde n poate lua toate valorile întregi între $-\infty$ și $+\infty$. Ecuația cu vectori și valori proprii a operatorului energiei se scrie:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = W \psi, \text{ pentru } n(a+b) < x \leq n(a+b) + a \quad (6.102)$$

și

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + U_0 \psi = W \psi, \text{ pentru } n(a+b) + a < x \leq (n+1)(a+b). \quad (6.103)$$

Soluțiile ecuațiilor (6.102) și (6.103) pentru regiunile I ($0 < x \leq a$) și II ($-b < x \leq 0$) sunt de forma:

$$\psi_1 = C_1 \exp(-ikx) + C_2 \exp(ikx), \quad (6.104)$$

unde

$$k = \sqrt{\frac{2MW}{\hbar^2}} \quad (6.105)$$

și respectiv

$$\psi_2 = C_3 \exp(-k_1 x) + C_4 \exp(k_1 x), \quad (6.106)$$

unde

$$k_1 = \sqrt{\frac{2M(U_0 - W)}{\hbar^2}}, \quad (6.107)$$

cu condițiile la limită:

$$\psi_2(0) = \psi_1(0) \quad (6.108)$$

$$\left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_1}{dx} \right|_{x=0}. \quad (6.109)$$

Pe de altă parte, pentru a evidenția *caracterul periodic al mișcării electronului prin rețeaua cristalină*, vectorul de stare poate fi exprimat sub forma:

$$\psi(x) = \exp(i\beta x) U(x). \quad (6.110)$$

Ținând seama de relația (6.110) soluțiile (6.104) și (6.106) pot fi rescrise sub forma:

$$\psi_1(x) = e^{i\beta x} [C_1 e^{-i(\beta+k)x} + C_2 e^{i(k-\beta)x}] \quad (6.111)$$

și

$$\psi_2(x) = e^{i\beta x} [C_3 e^{-i(k_1+\beta)x} + C_4 e^{i(k_1-\beta)x}] \quad (6.112)$$

unde funcțiile $U_1(x)$ și $U_2(x)$ au expresiile:

$$U_1(x) = C_1 e^{-i(k+\beta)x} + C_2 e^{i(k-\beta)x} \quad (6.113)$$

și

$$U_2(x) = C_3 e^{-i(k_1+\beta)x} + C_4 e^{i(k_1-\beta)x}. \quad (6.114)$$

Funcțiile (6.113) și (6.114) trebuie să îndeplinească *condiția de periodicitate*, adică:

$$U[x + n(a+b)] = U(x) \quad (6.115)$$

care poate fi scrisă sub forma:

$$U_2(-b) = U_1(a) \quad (6.116)$$

și

$$\left. \frac{dU_2}{dx} \right|_{x=-b} = \left. \frac{dU_1}{dx} \right|_{x=a}. \quad (6.107)$$

Condițiile (6.108), (6.109), (6.116) și (6.117) se scriu explicit în felul următor:

$$\begin{aligned} C_1 + C_2 - C_3 - C_4 &= 0 \\ -ikC_1 + ikC_2 + k_1C_3 - k_1C_4 &= 0 \\ e^{-i(k+\beta)a}C_1 + e^{+i(k-\beta)a}C_2 - e^{i(-ik_1+\beta)b}C_3 - e^{-i(-ik_1-\beta)b}C_4 &= 0 \\ -i(k+\beta)e^{-i(k+\beta)a}C_1 + i(k-\beta)e^{i(k-\beta)a}C_2 + i(-ik_1+\beta)e^{i(-ik_1+\beta)b}C_3 - \\ -i(-ik_1-\beta)e^{-i(-ik_1-\beta)b}C_4 &= 0. \end{aligned} \quad (6.118)$$

S-a obținut un sistem de patru ecuații omogene cu necunoscutele C_1, C_2, C_3 și C_4 . Sistemul are *soluție nebanală* dacă *determinantul coeficienților necunoscutele* C_1, C_2, C_3 și C_4 *este nul*, adică:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ -ik & ik & k_1 & -k_1 \\ e^{-i(k+\beta)a} \cdot [-i(k+\beta)] & e^{i(k-\beta)a} \cdot [i(k-\beta)] & e^{-i(-ik_1+\beta)b} \cdot [-i(-ik_1+\beta)] & -e^{-i(-ik_1-\beta)b} \cdot [-i(-ik_1+\beta)] \\ e^{-i(k+\beta)a} & e^{i(k-\beta)a} & e^{-i(-ik_1+\beta)b} & e^{-i(-ik_1-\beta)b} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.119)$$

care conduce la condiția:

$$\frac{k_1^2 - k^2}{2kk_1} \sin ka \operatorname{sh} k_1 b + \cos ka \operatorname{ch} k_1 b = \cos \beta(a+b). \quad (6.120)$$

Ținând seama de faptul că *transparența unei bariere de potențial* depinde doar de *aria* sa, mărimile U_0 și b pot varia, dar trebuie ca *produsul* $U_0 b$ să rămână *constant*, ceea ce este echivalent cu condiția $k_1^2 b = \text{constant}$. Astfel, se poate introduce un *parametru* P care caracterizează *transparența barierei de potențialul dintre doi ioni vecini ai rețelei*, sub forma:

$$P = \lim_{k_1^2 \rightarrow \infty} \frac{k_1^2 ab}{2}. \quad (6.121)$$

Din relația (6.121) se observă că cu cât P este mai mare cu atât *transparența barierei este mai mică*. Înlocuind (6.121) în (6.120) rezultă că:

$$\frac{P \sin ka}{ka} + \cos ka = \cos \beta a, \quad (6.122)$$

relația care evidențiază dependența lui β de $k \left(k^2 = \frac{2mW}{\hbar^2} \right)$ pentru un P dat. Ecuația (6.122) fiind transcendentă pentru rezolvarea acesteia se consideră câteva cazuri particulare.

a) $P = 0$. În acest caz *nu mai există bariera de potențial între ionii vecini (transparența barierei este totală)* și ecuația (6.122) devine:

$$\cos ka = \cos \beta a, \quad (6.123)$$

sau

$$k = \beta, \quad (6.124)$$

de unde:

$$W = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2M}. \quad (6.125)$$

S-a regăsit expresia energiei unui *electron liber* în funcție de vectorul de undă β . Rezultă că dacă *transparența barierei este totală*, electronul se comportă ca și cum ar fi liber și energia sa variază continuu cu β , putând lua orice valoare finită, nenegativă.

b) $P \rightarrow \infty$. În acest caz *transparența barierei este nulă* și electronul nu poate părăsi vecinătatea ionului. Este o situație analoagă cu mișcarea electronului într-o groapă de potențial cu pereți impenetrabili. De data aceasta relația (6.62) nu mai e satisfăcută pentru toate valorile lui β . Există un șir discret de valori ale lui β pentru care relația (6.62) este satisfăcută cu toate că $P \rightarrow \infty$. Acestea sunt acele valori care anulează pe $\sin ka$, cu excepția valorii $k = 0$ pentru care $\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\sin ka}{ka} = 1$ și deci $\lim_{\substack{k \rightarrow 0 \\ P \rightarrow \infty}} \frac{\sin ka}{ka} \rightarrow \infty$, ceea ce face

ca relația (6.122) să nu fie satisfăcută. Astfel,

$$ka = n\pi \quad (6.126)$$

unde n poate lua toate valorile întregi diferite de zero, de la $-\infty$ la $+\infty$. Ținând seama de relația (6.126) expresia energiei devine:

$$W_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2Ma^2}, \quad (6.127)$$

care este expresia energiei electronului într-o groapă de potențial cu pereți impenetrabili. În acest caz electronul este legat de ion și valorile permise ale energiei corespund unor valori bine determinate ale lui β , pentru care $\cos \beta a = \pm 1$.

c) $0 < P < \infty$. În acest caz se poate obține o soluție calitativă reprezentând grafic fiecare membru al ecuației (6.122) în funcție de ka (fig. 6. 14). Pentru aceasta egalăm fiecare membru al ecuației (6.122) cu Y , adică:

$$Y = P \frac{\sin ka}{ka} + \cos ka \quad (6.128)$$

și

$$Y = \cos \beta a. \quad (6.129)$$

Din ecuația (6.129) observăm că $-1 \leq Y \leq 1$, adică sunt posibile numai valorile lui Y cuprinse între drepte:

$$Y = -1 \text{ și } Y = 1, \text{ adică } \beta a = \pm n\pi. \quad (6.130)$$

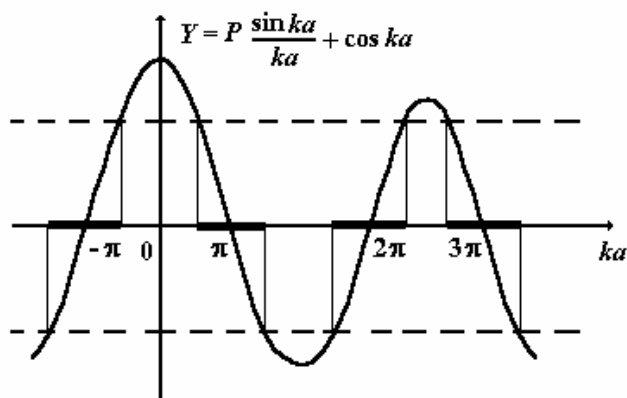


Fig. 6. 14. Reprezentarea grafică a ecuației (6.122) în funcție de ka .

Acesta implică existența și pentru abscisa ka a anumitor intervale de valori permise. Acestea sunt segmentele îngroșate din fig. 6. 14. De aici rezultă că energia electronului nu poate lua orice valori și că valorile permise pentru energia electronului sunt grupate în benzi permise separate prin benzi interzise. Lățimea zonelor permise crește, iar cea a zonelor interzise scade odată cu creșterea energiei. În cadrul fiecărei zone permise energia variază continuu în funcție de β . Este util să se găsească în locul acestei variații continue a lui W de β , spectrul discret care se ascunde sub această variație. Pentru aceasta ținem cont de faptul că, în realitate, cristalul este finit și are o lungime L care poate fi scrisă sub forma:

$$L = N(a + b) \quad (6.131)$$

și menținând condiția introdusă, ca $b \rightarrow 0$, rezultă că:

$$L = Na. \quad (6.132)$$

Astfel, condiția ca după distanța L să se reproducă proprietățile cristalului, se scrie:

$$\psi(x + Na) = \psi(x) \quad (6.133)$$

Înlocuind condiția (6.133) în expresia lui ψ sub forma (6.50) rezultă

$$\exp[i\beta(x + Na)]U(x + Na) = \exp(i\beta x)U(x), \quad (6.134)$$

și deoarece $U(x)$ este o funcție cu perioada a , se poate scrie că:

$$U(x + Na) = U(x). \quad (6.135)$$

Din (6.134) și (6.135) rezultă că:

$$\exp(i\beta Na) = 1 \text{ sau } \beta Na = 2n\pi \quad (6.136)$$

unde n este un număr întreg. Astfel,

$$\beta = n \frac{2\pi}{Na}. \quad (6.137)$$

Deci, β poate lua valori egale cu multiplii a N valori diferite unde N este numărul atomilor din cristal. Se observă că dacă $L = Na \rightarrow \infty$ atunci β capătă o variație continuă, diferența dintre două valori tinzând la zero. Nivelele energetice permise ale electronului din atomul izolat în comparație cu nivelele energetice ale electronului din rețeaua cristalină sunt reprezentate schematic în fig. 6. 15 a), b).

Din fig. 6. 15 se observă că în timp ce energiile permise ale electronilor dintr-un atom izolat (fig. 6. 15 a) pot fi numai valori discrete, bine determinate, separate între ele prin intervale interzise, la formarea rețelei cristaline din mai mulți atomi, datorită interacțiunii dintre electroni între ei cât și a interacțiunii acestora cu atomii rețelei, nivelele energetice ale acestor se largesc și capătă o structură, formând o *zonă de nivele energetice permise* (fig. 6. 15 b).

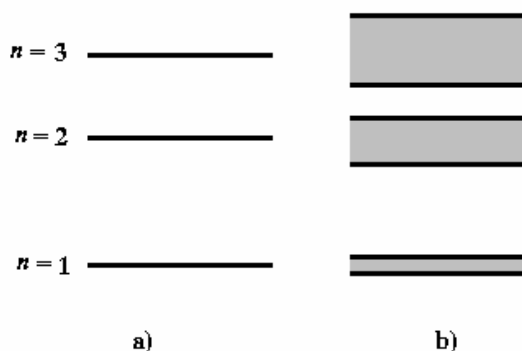


Fig. 6. 15 a), b). a) Nivelele energetice permise ale electronului din atomul izolat și b) cele ale electronului din rețeaua cristalină.

Din raționamentul anterior rezultă că fiecare atom contribuie cu un nivel în fiecare zonă permisă. Concluzia este că energiile pe care le poate lua un electron într-un cristal sunt grupate în *zone permise* (numite și *benzi permise*), separate prin *zone interzise* (*benzi interzise*). Fiecare zonă permisă conține un număr de nivele apropiate între ele, egal cu numărul de atomi din volumul de cristal considerat. Prin urmare în locul nivelelor discrete din atomul izolat, într-un cristal apar *zone* (sau *benzi*) *energetice permise*. Ele sunt cu atât mai largi cu cât energia electronului este mai mare și fiecare conține un număr de nivele egal cu numărul de atomi din volumul cristalului considerat. Fiecărui nivel din atomul izolat îi corespunde o bandă de energie în cristal. În fig. 6. 16 este reprezentată schematic apariția benzilor de energie în procesul de apropiere a atomilor pentru formarea unui cristal. Se observă cum, pe măsura micșorării distanței a dintre atomi, deci a reunirii atomilor într-un cristal nivelele energetice ale electronilor se largesc, transformându-se în zone energetice. Pentru distanțe a foarte mici poate să apară o suprapunere parțială a

acestor zone. Pe baza celor prezentate mai sus se observă că discontinuitățile de energie în spectrul energiei *electronilor cvasiliberi* din cadrul rețelelor unidimensionale monoatomice, apar întotdeauna când vectorul $\vec{\beta}$ satisface condiția:

$$\beta = \pm n \frac{\pi}{a} \quad (6.138)$$

și pot fi reprezentate ca în fig. 6. 17, unde dreapta reprezentând valorile lui β este divizată în segmente de lungime $\frac{\pi}{a}$, valori pentru care apar aceste discontinuități de energie.

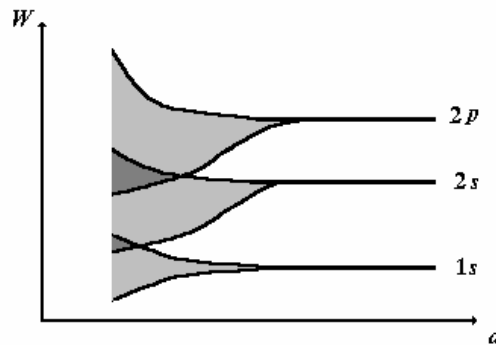


Fig. 6. 16. Reprezentarea schematică a apariției benzilor de energie în procesul de apropiere a atomilor pentru formarea unui cristal.

Segmentele astfel formate poartă denumirea de *zone Brillouin*. Discontinuitățile de energie, care definesc zonele de energie interzise, se produc la limita *zonelor permise Brillouin*. Distribuția electronilor pe nivelele unei benzi energetice permise se face pe aceleași considerente energetice ca repartitia energetică a electronilor într-un atom izolat.

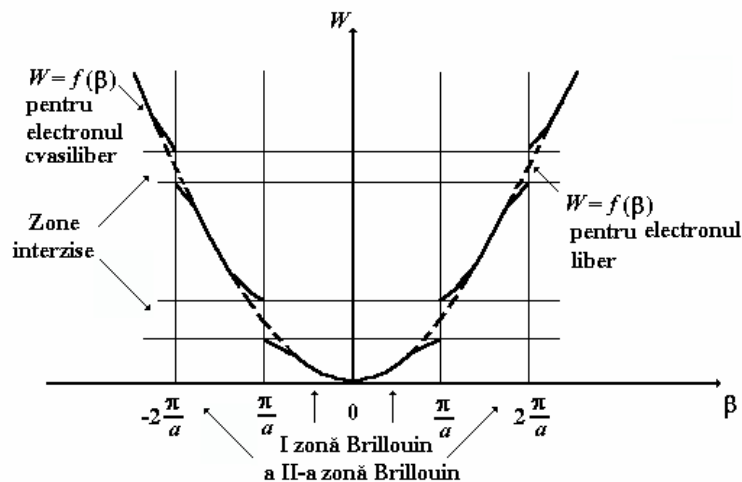


Fig. 6. 17. Spectrul energetic al electronilor cvasiliberi.

Dacă se consideră un atom izolat, ce conține Z electroni, datorită principiului de excluziune al lui Pauli și în cazul în care atomul nu este excitat și nici degenerat, acești electroni se vor găsi pe $Z/2$ nivele energetice de energie minimă. Excitând atomul, unii din acești electroni vor trece din aceste stări energetice fundamentale în altele excitate, de

energie mai mare, ceea ce are ca rezultat rămânerea neocupată a unor nivele energetice cu energie mai mică și ocuparea altora cu energie mai mare. Același proces apare și în cadrul unei benzi energetice permise. Lărgimea energetică a unei asemenea benzi fiind de ordinul $\sim \text{eV}$ și întrucât aceasta conține cam $10^{22} \div 10^{23}$ *nivele energetice*, rezultă că *diferența energetică dintre două nivele alăturate* este de ordinul $10^{-22} \div 10^{-23} \text{ eV}$. Această diferență fiind atât de mică, la orice temperatură, electronii pot trece de pe un nivel inferior pe unul superior, folosind doar energia de agitație termică. Dar, trecerea unui electron dintr-o bandă permisă în altă bandă permisă se realizează doar prin intermediul unui excitator (ridicarea temperaturii, aplicarea unor câmpuri exterioare, bombardarea cu particule încărcate electric etc.).

Nivelul Fermi poate fi plasat într-o bandă interzisă sau într-o bandă permisă. Prima bandă plasată, în primul caz, sub nivelul Fermi, este denumită *bandă de valență*, iar totalitatea nivelelor energetice posibile aflate deasupra nivelului Fermi reprezintă *banda de conducție*. Dacă nivelul Fermi se află plasat într-o bandă permisă, aceasta este împărțită în două, în sensul că nivelele energetice de sub nivelul Fermi sunt ocupate cu electroni, iar cele de deasupra sunt neocupate. În acest caz banda de valență nu este separată de banda de conducție printr-o *bandă interzisă* ci se întrepătrund în cadrul benzii permise unde se află nivelul Fermi. În funcție de excitarea acestor benzi corpurile solide se împart în:

a) Corpuri solide la care banda de valență are toate nivelele energetice ocupate cu câte doi electroni și deci nivelul Fermi este plasat în banda interzisă de deasupra benzii de valență.

Deoarece în cadrul benzii respective nu pot exista deplasări de electroni, corpurile din această categorie nu prezintă conductibilitate electrică, fiind *izolatori* (fig. 6. 18 a). Pentru ca un electron din banda de valență a unui asemenea izolator să devină electron liber de conducție, acesta trebuie să treacă, prin salt cuantic, peste banda interzisă, în banda de conducție. Dacă lărgimea benzii interzise dintre benzile de valență și cea de conducție, $\Delta W < 3 \text{ eV}$ (energie medie a electronilor liberi) este posibil să treacă unii electroni doar datorită energiei lor termice, chiar la temperaturi obișnuite, producând un mic curent electric de conducție. Corpurile solide respective se numesc *semiconductori*.

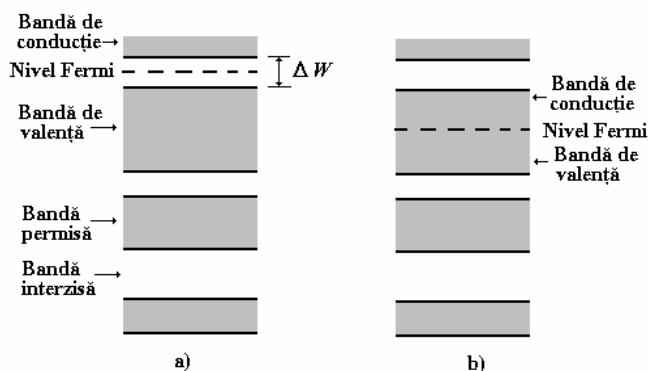


Fig. 6. 18 a), b). Structura de benzi a unui: a) izolator și b) conductor.

Dacă $\Delta W > 3 \text{ eV}$ electronii trec din banda de valență în cea de conducție doar în urma acțiunii unui agent excitator extern, iar corpurile respective sunt izolatori.

b) Corpuri solide pentru care nivelul Fermi este plasat în cadrul benzii de valență, caz în care trecerea electronilor de pe nivele ocupate pe cele libere se face doar sub acțiunea agitației termice, astfel că electronii de valență sunt și electroni de conducție, adică se pot deplasa ordonat sub acțiunea unui câmp electric exterior, întreținând un curent electric.

Corpurile solide din această categorie sunt denumite *conductori* (fig. 6. 18 b). În acest caz se spune că banda de valență se întrepătrunde cu banda de conducție și $\Delta W = 0$.

Mișcarea electronilor dintr-o rețea cristalină aflată într-un câmp electric exterior. Masa efectivă. Între vectorul de undă $\vec{\beta}$ al unde asociate electronului și impulsul său $\vec{p}$ există relația $\vec{p} = \hbar \vec{\beta}$. Înlocuind această relație în relația de incertitudine Heisenberg rezultă că:

$$\Delta\beta \cdot \Delta x \geq \frac{1}{2}. \quad (6.139)$$

Din relația (6.139) rezultă că pentru un β bine determinat poziția electronului într-un cristal este complet nedeterminată. Dar, pentru a studia dinamica unui electron într-un cristal trebuie să-i cunoaștem atât poziția cât și viteza, ceea ce nu mai e posibil din punct de vedere cuantic. Dacă $\Delta\beta$ este nenul, localizarea electronului are loc în regiunea $\Delta x \sim \frac{1}{2\Delta\beta}$, care este lărgimea pachetului de unde asociat electronului. Maximul amplitudinii pachetului de unde se propagă cu viteza de grup:

$$v_g = \frac{d\omega}{d\beta} \quad (6.140)$$

care este chiar viteza particulei (electronului) prin cristal.

Ținând cont de relația:

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad (6.141)$$

se poate scrie pentru viteza de grup expresia:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{d\beta}. \quad (6.142)$$

În continuare se studiază comportarea unui electron sub acțiunea unui câmp electric $\vec{E}$ exterior aplicat cristalului. În acest caz, asupra electronului acționează din partea câmpului electric exterior o forță $\vec{F} = e\vec{E}$. În intervalul de timp dt această forță efectuează lucrul mecanic

$$dL = F v_g dt = \frac{F}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{d\beta} dt. \quad (6.143)$$

Datorită acestui lucru mecanic energia electronului variază cu

$$d\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{d\beta} d\beta = \frac{F}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{d\beta} dt, \quad (6.144)$$

de unde

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{F}{\hbar}. \quad (6.145)$$

Accelerația cu care se mișcă electronul este dată de relația:

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{d\varepsilon}{d\beta} \right) = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon}{d\beta^2}, \quad (6.146)$$

sau

$$\vec{F} = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon}{d\vec{v}_g}{d\beta^2}, \quad (6.147)$$

unde expresia

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2\varepsilon}{d\beta^2}} \quad (6.148)$$

reprezintă *masa efectivă a electronului din cristal*.

Masa efectivă descrie mișcarea unui electron printr-un cristal când acesta se află într-un câmp exterior. Dacă se atribuie electronului masa efectivă acesta capătă o mișcare liberă, astfel că energia electronului are expresia:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m^*}. \quad (6.149)$$

Se observă că relația (6.148) rezultă din (6.149) prin derivare de două ori în raport cu β . În cele ce urmează este prezentată dependența masei efective m^* de poziția nivelului energetic al electronului în interiorul benzilor de energie permise (fig. 6. 19).

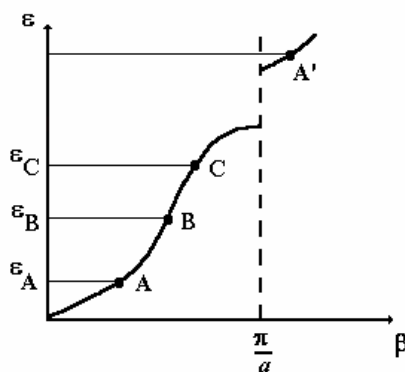


Fig. 6. 19. Dependența nivelurilor energetice ale electronului de β în interiorul benzilor de energie permise.

În apropierea bazei benzii de nivele energetice (punctele A și A' din fig. 6. 19), $\frac{d^2\varepsilon}{d\beta^2} > 0$ și masa efectivă este pozitivă, de același semn cu masa reală. În acest caz electronul se comportă ca și cum nu s-ar găsi în cristal. Dacă electronul are o energie ε_B , caz în care

$$\frac{d^2\varepsilon}{d\beta^2} = 0, \quad (6.150)$$

masa efectivă este infinită, astfel că un câmp exterior nu are nici o acțiune asupra electronului. Dacă energia electronului este egală cu ε_C , atunci $\frac{d^2\varepsilon}{d\beta^2} < 0$ și masa efectivă va fi negativă. În acest caz un câmp exterior va frâna electronul. În cazul tridimensional masa efectivă este un tensor, iar accelerația nu mai este coliniară cu forța.

6.4. Proprietățile electrice ale corpului solid

6.4.1. Conductibilitatea electrică

Teoria clasică. Pe baza existenței *electronilor liberi în metale*, care din *electroni de valență* devin *electroni de conducție*, prima *teorie clasică a conducției electrice* a fost elaborată de P. Drude la începutul secolului XX. Electronii liberi, constituind un gaz, se comportă, ca și atomii și moleculele unui gaz, adică execută o mișcare termică haotică în lipsa unui câmp electric exterior, care să le ordoneze mișcarea. Între două ciocniri succesive aceștia parcurg un drum liber mediu $\lambda_c = u\tau$, unde u este *viteza medie dintre două ciocniri (viteza termică)*. Sub acțiunea unui câmp electric exterior E , electronii liberi din metal se vor deplasa după direcția câmpului exterior cu accelerația:

$$a = \frac{eE}{m}. \quad (6.151)$$

Se poate considera că viteza medie a electronilor în câmpul exterior este dată de relația:

$$v = \frac{a\tau}{2} = \frac{eE}{2m} \cdot \frac{\lambda_c}{u}. \quad (6.152)$$

Dacă n este concentrația de electroni, densitatea de curent electronic este egală cu:

$$j = nev = \frac{ne^2 E \lambda_c}{2mu}, \quad (6.153)$$

iar intensitatea curentului devine:

$$I = jS = \frac{ne^2 E \lambda_c S}{2mu}, \quad (6.154)$$

unde $E = \frac{U}{l}$, U fiind tensiunea electrică și l lungimea conductorului. Relația (6.154) poate fi scrisă sub forma *legii Ohm*:

$$I = \frac{ne^2 \lambda_c S}{2mu} U = \sigma \frac{S}{l} U, \quad (6.155)$$

unde *conductibilitatea electrică* σ este dată de expresia:

$$\sigma = \frac{ne^2 \lambda_c}{2mu}. \quad (6.156)$$

Conform relației (6.156) valoarea conductivității electrice depinde de concentrația de electroni liberi. Această teorie a lui P. Drude a fost completată de H. A. Lorentz care a aplicat gazului de electroni liberi dintr-un metal statistica clasică Maxwell- Boltzmann, adică a calculat viteza medie a electronilor pe baza acestei statistici. Dar, H. A. Lorentz a adus o corecție funcției de distribuție a electronilor liberi pentru a corespunde și cazului prezenței câmpului electric exterior. Relația obținută a fost identică cu (6.6). Introducând noțiunea de *mobilitate a electronilor*, definită ca:

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{e\tau}{2m} = \frac{e\lambda_c}{2mu} \quad (6.157)$$

relația (6.156) se poate scrie sub forma:

$$\sigma = ne\mu, \quad (6.158)$$

care este folosită cel mai frecvent pentru expresia conductivității electrice.

Relațiile (6.156) și (6.158) explică corect dependența lui σ de concentrația de electroni, dar nu explică corect rezultatele experimentale privitoare la dependența de temperatură a conductivității electrice. Astfel, din măsurătorile experimentale se știe că

$$\sigma_t = \frac{1}{\rho_t} = \frac{\sigma_0}{1 + \alpha t}, \quad (6.159)$$

unde ρ_t este rezistivitatea la temperatura t , iar α coeficientul de variație cu temperatura a rezistivității (conductibilității) electrice. Dar, dacă în relația (6.156) se înlocuiește viteza termică prin $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, rezultă pentru σ expresia:

$$\sigma = \frac{ne^2\lambda_c}{2\sqrt{3mk}} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}}, \quad (6.160)$$

care este în totală neconcordanță cu (6.160). Pe baza celor prezentate mai sus rezultă că electronii nu se pot mișca complet liber printr-un metal.

Teoria cuantică. Nivelele energetice ale electronilor unui metal se găsesc în zona de valență sub nivelul Fermi, deasupra acestuia rămânând o serie de nivele neocupate. În prezența unui câmp electric, oricât de mic, datorită intervalului energetic foarte mic dintre nivelele energetice ocupate de electroni și cele neocupate (separate de nivelul Fermi), unii electroni pot trece de pe nivelele ocupate pe cele neocupate, obținându-se o mișcare dirijată a electronilor în cadrul benzii energetice permise, adică un curent electric în metal cu densitatea de curent:

$$\vec{j} = ne\vec{v}, \quad (6.161)$$

unde $\vec{v}$ este viteza electronilor sub acțiunea câmpului electric $\vec{E}$ exterior.

Dacă intensitatea câmpului electric $\vec{E}$ este constantă, accelerația corespunzătoare va fi și ea constantă, iar viteza $\vec{v}$ va crește liniar cu timpul. Deci, unui câmp electric exterior constant ar trebui să-i corespundă un curent electric care să crească în timp. Dar, măsurătorile experimentale arată că unui câmp electric exterior constant îi corespunde un curent electric de intensitate constantă. Aceasta indică faptul că există un fenomen de frânare în procesul de mișcare dirijată al electronilor, care se datorează ciocnirilor elastice ale electronilor liberi cu ionii pozitivi, aflați în nodurile rețelei cristaline.

La o temperatură $T \neq 0$ nodurile rețelei cristaline oscilează în jurul poziției de echilibru, acestor oscilații asociindu-li-se cvasiparticulele numite fononi. Astfel conducția electrică în metale poate fi interpretată ca datorându-se deplasării electronilor care se ciocnesc cu fononii rețelei cristaline. Aceleași fenomene se pot interpreta prin difracția undelor asociate electronilor pe rețeaua cristalină.

6.4.2. Supraconducția

Descrierea fenomenului. Fenomenul de supraconducție, descoperit de K. Onnes în anul 1911 la un conductor de mercur răcit sub temperatura de 4,15 K și constă în anularea rezistenței electrice a substanțelor când sunt răcite sub temperatura de tranziție T_c , numită *temperatură critică*. Datorită anulării rezistenței, aceste substanțe au fost denumite *supraconductori*. Teoretic toate substanțele pot trece în starea supraconductoare, dar pentru substanțele pure temperatura critică este foarte coborâtă (tabelul 22. 1), ceea ce face dificilă aplicarea lor practică. În anul 1987 este realizat compusul format din oxid de cupru, bariu și ytriu (YBaCuO) care devine supraconductor la 93 K. Această temperatură are avantajul că pentru aplicații se poate folosi azotul lichid.

În tabelul 6. 1 sunt date valorile temperaturilor critice pentru câteva substanțe. La toate substanțele care au fost aduse în starea supraconductoare trecerea de la starea conductoare la cea supraconductoare se face brusc, într-un interval de temperatură de ordinul a câteva sutimi de grad în jurul temperaturii de tranziție.

Starea de supraconducție poate fi observată experimental în două moduri:

a) Legând un supraconductor la un circuit electric și scăzând temperatura. În momentul tranziției în starea supraconductoare diferența de potențial dintre capetele supraconductorului se anulează.

b) Așezând o spiră supraconductoare într-un câmp magnetic cu inducția magnetică perpendiculară pe suprafața spirei. După ce spira este răcită sub T_c câmpul magnetic în interiorul spirei se anulează. Ca rezultat se induce în spiră un curent electric care se menține un timp practic nelimitat. În anul 1959, G. Collins a comunicat că nu a observat nici o atenuare a unui astfel de curent timp de doi ani și jumătate.

Se observă că pe lângă lipsa rezistenței electrice starea supraconductoare se caracterizează și printr-o inducție magnetică nulă în supraconductor, dacă acesta este așezat într-un câmp magnetic exterior. Acest ultim efect a fost pus în evidență în anul 1933 de W. Meissner și R. Ochsenfeld și poartă numele de *efectul Meissner*. Se poate spune că starea supraconductoare are permeabilitatea magnetică nulă, adică un *supraconductor este un diamagnetic perfect* (diamagneticii se caracterizează prin $\mu < 1$).

Tabel 6. 1.

Substanța	T_c (K)	Substanța	T_c (K)
Al	1,17	Ta	4,48
Ti	0,40	Re	1,7
U	5,30	Os	0,71
Zn	0,88	Ir	0,14
Ga	1,1	Hg	4,15
Zr	0,75	Te	1,37
Nb	9,5	Pb	7,2
Mo	1,0	La	5,8
Tc	11,2	Th	1,4
Rn	0,47	Nb ₃ Sn	1,82
Rh	1,70	Pb ₂ Au	7,0
Cd	0,56	NbN	14,7
In	3,37	MoTe	14,0
Sn	3,7	V ₃ Si	17,0
Hf	0,37	Nb ₃ Al _{0,8} Ge _{0,2}	20,05

Un câmp magnetic exterior suficient de intens distruge starea supraconductoare. Valoarea inducției magnetice care distruge starea supraconductoare poartă numele de *câmp critic (de prag)* și se notează cu B_c . Valoarea lui B_c depinde de temperatura probei. La temperatura critică, $B_c = 0$. Cu scăderea temperaturii valoarea lui B_c crește tinzând spre valoarea B_{c0} corespunzătoare la $T = 0$ K (fig. 6. 20).

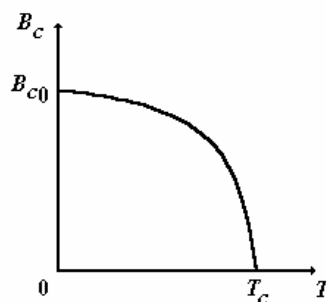


Fig. 6. 20. Dependența inducției câmpului magnetic critic de temperatură.

Efectul Meissner evidențiază faptul că starea supraconductoare reprezintă mai mult decât anularea rezistenței electrice a conductorului. Supraconducția este un fenomen în care efectele cuantice se manifestă la scară macroscopică (un alt astfel de fenomen este suprafluiditatea heliului lichid).

Teoria BCS. Perechile Cooper. Teoria supraconducției a fost formulată în anul 1957 de J. Bardeen, L. Cooper și J. R. Schrieffer. Ea poartă numele de *teoria BCS*. În cele ce urmează vor fi prezentate ideile fundamentale ale acestei teorii. Supraconducția poate fi explicată dacă se ține seama de faptul că electronii dintr-un conductor sunt supuși în afară de forța de respingere coulombiană la o *forță de atracție spinorială (interacție de schimb)*, care în starea supraconductoare devine predominantă. Ca rezultat, electronii de conducție cu spinii antiparaleli se combină formând *perechile Cooper*. Aceste perechi au spinul nul și devin *bosoni*, adică pot ocupa oricâți aceeași stare. Astfel, în starea supraconductoare, perechile Cooper se așează în starea cu energia minimă, din care este dificil să fie transferați într-o stare excitată. Atunci, perechile Cooper execută o mișcare ordonată într-un câmp electric exterior, rămânând în starea fundamentală un timp nelimitat și formând curentul electric supraconductor. Un electron care se deplasează printr-o rețea cristalină, care are ioni pozitivi în noduri, modifică câmpul electric al rețelei cristaline (îl deformează). Ca rezultat al acestei deformări, electronul este înconjurat de un nor de sarcină pozitivă care se mișcă prin rețea împreună cu electronul. Sistemul *electron-nor pozitiv* este încărcat pozitiv și atrage un alt electron. Astfel, rețeaua cristalină ionică joacă rolul de mediu intermediar, a cărui prezență duce la atracția dintre electroni.

În limbaj cuantic atracția dintre electroni este explicată prin schimb de fononi între aceștia. Un electron care se deplasează printr-un conductor modifică condițiile de oscilație ale rețelei producând acești fononi. Energia de excitație este transmisă altui electron care absoarbe un fonon. Prin acest *schimb de fononi* apare o interacție suplimentară între electroni care are natura unei interacții de atracție. La temperatură scăzută această interacție depășește repulsia coulombiană în starea supraconductoare.

Interacția prin schimb de fononi se manifestă mai puternic între electronii cu spini de semn opus. Ca rezultat, doi astfel de electroni se combină formând o pereche Cooper. Electronii dintr-o astfel de pereche se găsesc la o distanță relativ mare unul de altul, de

ordinul lui $10^4 \text{ \AA}$, adică de 10^4 ori mai mare ca distanța interatomică.

Nu toți electronii de conducție se combină în perechi Cooper. La o temperatură T diferită de 0 K există o probabilitate nenulă ca perechea Cooper să fie distrusă. În consecință, pe lângă perechile Cooper există și electroni obișnuiți care se deplasează prin conductor după legile cunoscute. Cu cât T este mai aproape de valoarea T_c cu atât mai mare este fracțiunea de electroni obișnuiți, care devine egală cu unitatea pentru $T = T_c$.

Formarea perechilor Cooper conduce la rearanjarea electronilor pe nivelele energetice din conductor. Pentru a excita un sistem de electroni aflat în stare supraconductoare, este necesar să se distrugă cel puțin o pereche Cooper. Pentru aceasta este necesară o energie egală cu *energia de legătură* W_p a perechii. Această energie este egală cu energia minimă pe care o poate primi o pereche de electroni dintr-un supraconductor. Rezultă un salt (*gap*) cu lățimea W_p în regiunea nivelului Fermi. Valorile energiei aparținând acestui gap sunt interzise. Existența acestui gap a fost verificată experimental. Rezultă că starea excitată a unei perechi Cooper într-o stare supraconductoare este separată de starea fundamentală printr-o *bandă interzisă* de lățimea W_p . De aceea tranzițiile cuantice ale acestor electroni sunt puțin probabile. La viteze mici sistemul electronic nu va fi excitat și aceasta explică mișcarea fără frecare, adică rezistența electrică nulă. Lărgimea benzii interzise scade cu creșterea temperaturii și se anulează la temperatura de tranziție T_c . La această temperatură toate perechile Cooper se disociază și substanța trece în starea normală, conductoare.

Rezultă din teoria supraconducției că *fluxul magnetic* ϕ printr-o spiră supraconductoare, prin care circulă un curent electric, trebuie să fie un *multiplu întreg* al mărimii

$$\phi_0 = \frac{h}{q}, \quad (6.162)$$

adică

$$\phi = n\phi_0, \quad (6.163)$$

unde ϕ_0 este *cuanta de flux magnetic*. Cuantificarea fluxului magnetic a fost pusă în evidență experimental în 1961 de B. Deaver și W. Fairbank și independent de aceștia de R. Doll și M. Nöbauer. În experiențele efectuate de Deaver și Fairbank s-a găsit că fluxul magnetic este un multiplu întreg de cuante ϕ_0 dacă $q = -2e$, ceea ce confirmă existența perechilor Cooper.

Teoria London. O altă teorie a supraconducției, mai ușor abordabilă și conținând mai puține detalii decât teoria BCS a fost propusă în 1939 de către F. H. London. Această teorie, având o bază fenomenologică și utilizând, în general, principii clasice, ajunge la rezultate și concluzii care decurg în anumite limite direct din teoria BCS. În teoria London se face ipoteza că într-un supraconductor se găsesc două tipuri de electroni: *normali* și *suprafluizi*. Se notează cu n_n și n_s concentrațiile de electroni normali și respectiv suprafluizi și cu v_n și v_s vitezele acelorași electroni. Astfel, concentrația de electroni:

$$n = n_n + n_s. \quad (6.164)$$

Deoarece mecanismul de împrăștiere al celor două tipuri de electroni este diferit, în sensul că electronii suprafluizi sunt mai puțin împrăștiați decât electronii normali, vor rezulta ecuații de mișcare diferite. Electronii normali dintr-un supraconductor fiind împrăștiați prin mecanisme uzuale, aceștia se comportă ca și electronii liberi dintr-un conductor, se supun unor legi identice cu a acestora și au o densitate de curent:

$$\vec{j}_n = \sigma \vec{E} = e n_n \vec{v}_n. \quad (6.165)$$

Electronii suprafluizi sub acțiunea unui câmp electric exterior $\vec{E}$ efectuează o mișcare cu accelerația

$$\vec{a}_s = \frac{d\vec{v}_s}{dt} \quad (6.166)$$

ecuația de mișcare a acestora fiind:

$$e\vec{E} = m \frac{d\vec{v}_s}{dt}. \quad (6.167)$$

Densitatea curentului determinat de electronii suprafluizi este dată de expresia:

$$\vec{j}_s = en_s \vec{v}_s, \quad (6.168)$$

a cărei derivată în raport cu timpul este egală cu:

$$\frac{d\vec{j}_s}{dt} = en_s \frac{d\vec{v}_s}{dt}. \quad (6.169)$$

Din ecuațiile (6.167) și (6.169) se obține *prima ecuație London*, sub forma:

$$\frac{d\vec{j}_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E}. \quad (6.170)$$

Aplicând relației (6.170) operatorul rotor și ținând seama de ecuația Maxwell-Faraday a inducției electromagnetice:

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (6.171)$$

se obține succesiv

$$\text{rot} \left(\frac{d\vec{j}_s}{dt} \right) = \frac{n_s e^2}{m} \text{rot } \vec{E} = -\frac{n_s e^2}{m} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (6.172)$$

Integrând ecuația (6.172) în raport cu timpul și alegând constanta de integrare astfel ca ecuația să fie compatibilă cu efectul Meissner, rezultă *a doua ecuație London*, adică:

$$\text{rot } \vec{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B}. \quad (6.173)$$

Relația (6.173) conduce la efectul Meissner. Pentru aceasta se neglijează curentul electric produs de electronii normali, efectul Meissner apărând la o temperatură scăzută la care electronii normali sunt foarte puțini. Pornind de la ecuația Maxwell-Ampère, scrisă în lipsa câmpului electric:

$$\text{rot } \vec{B} = \mu \vec{j}_s, \quad (6.174)$$

căreia i se aplică operatorul rotor și ținând cont de teorema lui Gauss pentru câmpul magnetic

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (6.175)$$

se obține succesiv

$$\Delta \vec{B} = -\mu \text{rot } \vec{j}_s = \frac{\mu n_s e^2}{m} \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}, \quad (6.176)$$

unde

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu n_s e^2}, \quad (6.177)$$

λ reprezentând *adâncimea de pătrundere London*, iar

$$\text{rot rot } \vec{B} = \text{grad div } \vec{B} - \Delta \vec{B}. \quad (6.178)$$

Pentru un supraconductor obișnuit, $\lambda \cong 10^{-7}$ m. Alegând direcția Oy normală la suprafața supraconductorului și inducția magnetică variază doar după această direcție, astfel că ecuația (6.176) devine:

$$\frac{d^2 \vec{B}}{dy^2} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}, \quad (6.179)$$

a cărei soluție este:

$$\vec{B}(y) = \vec{B}(0) \exp\left(-\frac{y}{\lambda}\right). \quad (6.180)$$

Din soluția (6.30) se observă că inducția magnetică $\vec{B}$ pătrunde doar pe o adâncime $\approx \lambda$ în supraconductor ceea ce explică efectul Meissner.

6.4.3. Efectul Josephson

Acest efect a fost descoperit în anul 1962 de B. Josephson și se bazează pe *efectul tunel al perechilor Cooper dintr-un supraconductor printr-un strat izolator într-un alt supraconductor*. Un astfel de dispozitiv formează o *joncțiune Josephson* (fig. 6. 21).

Stratul dielectric are o grosime foarte mică, de ordinul zecilor de Å, pentru a permite perechilor Cooper o traversare, cu o probabilitate apreciabilă a joncțiunii.

Pentru a calcula densitatea de curent prin joncțiune se presupune că acestea i se aplică o tensiune continuă U . În fiecare supraconductor perechile Cooper se află în aceeași stare cuantică. Se notează cu $|\Psi_1|^2$ densitatea de probabilitate de localizare a perechii de electroni în regiunea 1 a joncțiunii și cu $|\Psi_2|^2$ densitatea de probabilitate de localizare în regiunea 2 a joncțiunii.

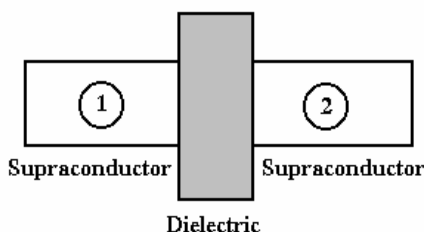


Fig. 6. 21. Joncțiunea Josephson.

În cei doi supraconductori ecuația Schrödinger temporală se scrie:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \hbar T \Psi_2 - eU \Psi_1 \quad (6.181)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \hbar T \Psi_1 + eU \Psi_2 \quad (6.182)$$

unde U este tensiunea aplicată joncțiunii. Dar, atunci când o pereche de electroni trece prin joncțiune, variația energiei sale potențiale devine egală cu $qU = -2eU$ și se poate considera că de o parte a joncțiunii perechea de electroni are energia potențială $-eU$, iar de cealaltă parte energia potențială eU . Factorul $\hbar T$ aplicat celor două funcții Ψ_1 și Ψ_2 , reprezintă *efectul cuplajului perechilor de electroni* sau *interacția de transfer* prin dielectric. Factorul T are dimensiunea unei frecvențe și este o măsură a pătrunderii funcției Ψ_1 în regiunea 2 și respectiv a funcției Ψ_2 în regiunea 1. Dacă dielectricul are o grosime prea mare, $T = 0$ și efectul tunel dispăre. Deoarece $|\Psi_1|^2 \approx n_1$ și $|\Psi_2|^2 \approx n_2$,

unde n_1 și n_2 sunt concentrațiile de perechi Cooper din cei doi supraconductori, se pot alege expresiile:

$$\Psi_1 = \sqrt{n_1} \exp(i\theta_1) \text{ și } \Psi_2 = \sqrt{n_2} \exp(i\theta_2). \quad (6.183)$$

Înlocuind expresiile (6.183) în ecuațiile (6.181) și (6.182), rezultă

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \frac{1}{2\sqrt{n_1}} \frac{dn_1}{dt} \exp(i\theta_1) + i\Psi_1 \frac{d\theta_1}{dt} = -iT\Psi_2 + \frac{ie}{\hbar} U\Psi_1 \quad (6.184)$$

$$\frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \frac{1}{2\sqrt{n_2}} \frac{dn_2}{dt} \exp(i\theta_2) + i\Psi_2 \frac{d\theta_2}{dt} = -iT\Psi_1 - \frac{ie}{\hbar} U\Psi_2 \quad (6.185)$$

care se pot rescrie sub forma:

$$\frac{1}{2} \frac{dn_1}{dt} + i n_1 \frac{d\theta_1}{dt} = \frac{ieU}{\hbar} n_1 - iT\sqrt{n_1 n_2} \exp[i(\theta_2 - \theta_1)] \quad (6.186)$$

și respectiv

$$\frac{1}{2} \frac{dn_2}{dt} + i n_2 \frac{d\theta_2}{dt} = -\frac{ieU}{\hbar} n_2 - iT\sqrt{n_1 n_2} \exp[i(\theta_2 - \theta_1)]. \quad (6.187)$$

Egalând părțile reale și imaginare ale relațiilor (6.186) și (6.187) rezultă ecuațiile:

$$\frac{1}{2} \frac{dn_1}{dt} = 2T\sqrt{n_1 n_2} \sin(\theta_2 - \theta_1) \quad (6.188)$$

$$\frac{1}{2} \frac{dn_2}{dt} = -2T\sqrt{n_1 n_2} \sin(\theta_2 - \theta_1) \quad (6.189)$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{eU}{\hbar} - T\sqrt{\frac{n_2}{n_1}} \cos(\theta_2 - \theta_1) \quad (6.190)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = -\frac{eU}{\hbar} - T\sqrt{\frac{n_2}{n_1}} \cos(\theta_2 - \theta_1). \quad (6.191)$$

Din ecuațiile (6.188) și (6.189), rezultă:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt}. \quad (6.192)$$

Densitatea de curent electronic de la regiunea 1 la regiunea 2 este proporțională cu $\frac{dn_2}{dt}$ sau cu $\left(-\frac{dn_1}{dt}\right)$. Din ecuațiile (6.190) și (6.191) considerând că $n_1 \cong n_2$ (dacă supraconductorii sunt identici), rezultă că:

$$\frac{d(\theta_2 - \theta_1)}{dt} = -\frac{2eU}{\hbar}, \quad (6.193)$$

care, după integrare conduce la:

$$\delta = \theta_2 - \theta_1 = \delta_0 - \frac{2eU}{\hbar} t, \quad (6.194)$$

unde δ_0 este faza relativă a vectorilor de stare la momentul $t = 0$. Ținând că *densitatea de curent* depinde de variația în timp a concentrației de perechi Cooper, din relațiile (6.188) și (6.194) se poate scrie că această densitate este de forma :

$$J = J_0 \sin\left(\delta_0 - \frac{2eU}{\hbar} t\right), \quad (6.195)$$

care oscilează cu pulsația

$$\omega = \frac{2eU}{\hbar}, \quad (6.196)$$

unde $\hbar\omega = 2eU$ este *cuanta de energie a perechii Cooper*.

Etalonul pentru volt. B. Josephson a prezis în anul 1962 că acest fluid curios de perechi Cooper poate traversa barierele de dielectrice și că intensitatea curentului supraconductor depinde doar de defazajul dintre vectorii de stare scriși pentru electronii din cele două domenii supraconductoare, de o parte și de alta a barierei. Dacă se aplică o tensiune U constantă la bornele unei joncțiuni Josephson se observă trecerea unui *curent electric sinusoidal* cu pulsația $\frac{2e}{\hbar}U$. Pentru a transforma acest *oscilator cuantic* într-un *etalon de tensiune* îl iradiem cu o radiație electromagnetică de frecvență ω , ceea ce face ca pe curba de dependență a curentului de tensiune să apară o serie de *paliere echidistante*, pe care *tensiunea rămâne constantă* cu o incertitudine de 10^{-13} V. În anul 1986 J. Niemeyer de la Physikalisch Technische Bundesanstalt din Braunschweig (RFG) a realizat *voltul Josephson* cu ajutorul a 1440 joncțiuni Josephson identice, fiecare fiind de forma unui sandwich minuscul format din două straturi subțiri de aliaj de plumb separate printr-o peliculă izolantă subțire ($1 \div 2$ nm) de oxid de plumb. Joncțiunile sunt așezate în serie, în 12 ramuri de câte 120 joncțiuni fiecare. Întreg sistemul se află la temperatura heliului lichid de 4,2 K. Dispozitivul constituie un *etalon de tensiune electrică*, având o precizie foarte înaltă. Acesta rămâne stabil până la 5 ore cu o precizie de 10^{-9} V. Joncțiunea Pb/PbO/Pb se autodistrugă la temperatura camerei, fiind dificilă conservarea ei. Joncțiunea niobiu/alumină/niobiu, mai dificil de obținut, se menține și la temperatura camerei.

6.5. Proprietățile magnetice ale corpului solid

6.5.1. Diamagnetismul și paramagnetismul

Proprietățile magnetice pot fi explicate numai cu ajutorul mecanicii cuantice, deoarece un sistem clasic în echilibru termic nu poate să posedă un moment magnetic chiar în câmp magnetic (la limita clasică $\hbar \rightarrow 0$). *Momentul magnetic al unui atom* poate fi determinat în principiu de: *spinul electronilor*, *momentul cinetic orbital al mișcării în jurul nucleului* și *modificarea momentului cinetic orbital, indus de un câmp magnetic aplicat*.

Primele două efecte dau *contribuțiile paramagnetice* la magnetizare iar al treilea dă *contribuția diamagnetică*. Starea fundamentală $1s$ a unui atom nu are moment magnetic orbital, acesta fiind determinat în principal de spinul electronului împreună cu un moment diamagnetic indus slab (exemplu: hidrogenul). Atomii care au pături electronice complete au momentele de spin și orbitale nule; momentele magnetice sunt asociate cu păturile incomplete. *Magnetizarea (intensitatea de magnetizare) M* este definită ca momentul magnetic pe unitatea de volum iar *susceptibilitatea magnetică pe unitatea de volum, χ_m*

este dată de relația : $\chi_m = \frac{\mu M}{B}$ unde B este *inducția câmpului magnetic macroscopic*.

Substanțele cu o *susceptibilitate magnetică negativă, foarte mică și practic independentă de temperatură* se numesc *diamagnetice*. Introduse în câmp magnetic, substanțele diamagnetice sunt împinse spre zonele de câmp mai slab deoarece au *permeabilitatea magnetică relativă mai mică decât unu*. Exemple de materiale diamagnetice:

- unele metale (Bi, Ag, Au, Ag, Pb etc.) și hidrogenul;
- toți metaloizii (cu excepția oxigenului) etc.;

- cea mai mare parte a compușilor (moleculele de $H, C, N, S, P, CCl, CBr, C_{14}H_{10}, C_{10}H_8, C_6H_6, CN, CO_3, NO_3, SO_4, H_2O, \dots$).

Substanțele care au *susceptibilitatea magnetică pozitivă și invers proporțională cu temperatura la temperaturi ridicate (legea Curie)* se numesc *paramagnetice*. Introduse în câmp magnetic sunt atrase în regiunile cu câmp magnetic mai intens, deoarece au *permeabilitatea magnetică relativă mai mare ca unu*. Din categoria materialelor paramagnetice fac parte:

- unele metale ($Al, Cr, Mn, K, Na, Sn, \text{etc.}$);
- gazele biatomice O_2 și NO ;
- ionii trivalenți ai pământurilor rare;
- sărurile din grupul Fe .

Orice substanță paramagnetică se manifestă în general și diamagnetic, acest efect fiind mult mai mic decât primul. Atât substanțele diamagnetice cât și cele paramagnetice fac parte din categoria *materialelor magnetice liniare*: $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$, $\vec{H}$ fiind *intensitatea câmpului magnetic*.

Momentele magnetice nucleare dau naștere *paramagnetismului nuclear*.

Momentele magnetice ale nucleelor sunt ca ordin de mărime de 10^3 ori mai mici decât momentul magnetic al electronului. Fosforul, arsenicul și stibiul se comportă ca donori când sunt prezenți în siliciu. Fiecare atom donor posedă cinci electroni din care patru intră diamagnetic în rețeaua legăturilor covalente ale cristalului iar al cincilea electron se

comportă ca un centru paramagnetic de spin $s = \frac{1}{2}$. Interacția magnetică ce există între

momentul magnetic al unui electron și momentul magnetic al unui nucleu se numește *interacție hiperfină*. *Energia de interacție hiperfină* (în cazul solidelor) este dată de relația:

$W = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B} = a \vec{I} \cdot \vec{S}$ unde $\vec{I}$ este *spinul nuclear în unități $\hbar$* iar a este *constanta hiperfină*.

Într-un câmp magnetic puternic schema nivelelor de energie ale unui atom sau ion liberi, este dominată de despicarea de energie Zeeman a nivelelor electronice. Interacția hiperfină dă o despicare adițională (*despicarea hiperfină*) care în câmpuri puternice are valoarea: $U' \approx a m_S m_I$ unde m_S și m_I sunt *numerele cuantice magnetice*, (*regulile de selecție* fiind $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$). În cazul donurilor de P și As (care posedă un singur izotop natural), numărul componentelor structurii hiperfine este $2I + 1 = 2$ pentru P și 4 pentru As . În cazul Sb (care are doi izotopi naturali ^{121}Sb cu $I = 5/2$ (56 de procente) și ^{129}Sb cu $I = 7/2$ (44 de procente), numărul total de linii observate experimental este $6+8=14$, așa cum prevede și teoria. ^{28}Si (92 de procente) cu spin nuclear egal cu zero nu produce despicare hiperfină în timp ce ^{29}Si cu $I = 1/2$ dă o anumită contribuție suplimentară la despicarea hiperfină care poate fi studiată cu ajutorul tehnicii de *rezonanță dublă electronică și nucleară* care dau informații asupra funcțiilor de undă ale electronilor de conducție și a poziției în zona Brillouin a marginii benzii de conducție în siliciu.

6.5.2. Feromagnetismul și antiferomagnetismul

Materialele *feromagnetice* se caracterizează printr-o *magnetizație ridicată*, care depinde de câmpul magnetic după o *curbă (ciclu) de histerezis* (fig. 6. 22). Variind intensitatea câmpului magnetic între două limite simetrice $-H_m$ și $+H_m$, punctul

reprezentativ al stării de magnetizare evoluează inițial de-a lungul *curbei de primă magnetizare* $0H_m$ până când magnetizarea atinge valoarea M_s (*magnetizare de saturație*) și aceasta nu mai crește indiferent de valoarea lui H .

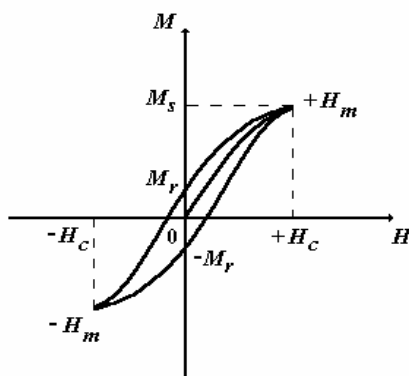


Fig. 6. 22. Curba de histerezis.

La scăderea lui H , revenirea se face pe curba $H_m M_r$ astfel încât la $H = 0$ materialul rămâne magnetizat (*magnetizația remanentă* M_r). Pentru a anula magnetizația, trebuie aplicat un câmp magnetic $-H_c$ (*câmp magnetic coercitiv*) ș.a.m.d. În cazul substanțelor feromagnetice care fac parte din categoria *materialelor neliniare* (din cauza *relației neliniare* dintre $\vec{M}$ și $\vec{H}$), susceptibilitatea magnetică χ_m trebuie să fie interpretată cu panta unei tangente la curba $\vec{M} = f(\vec{H})$, într-un punct corespunzător unei valori particulare a lui H : $\chi_m = \frac{\partial M}{\partial H}$. Pentru explicarea fenomenologică a feromagnetismului se consideră în materialul feromagnetic pre existența unor *regiuni magnetizate spontan*, așa-numitele *domenii Weiss*, care au dimensiuni liniare de ordinul $10^{-2} \div 10^{-3}$ cm și sunt orientate sub efectul câmpului magnetic. Susceptibilitatea materialelor feromagnetice este dată de relația:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c}, \text{ pentru } T > T_c \quad (6.197)$$

unde C este o constanta de proporționalitate iar T_c este *temperatura Curie* (temperatura la care dispare magnetizația spontană). Principalele materiale feromagnetice sunt: fierul, cobaltul, gadolinul ș. a.

Există unele substanțe paramagnetice, de exemplu CO_3Fe , care au susceptibilități magnetice care trec printr-un maxim când temperatura scade (fig. 6. 23). Sub temperatura T_λ corespunzătoare maximului substanța devine *antiferomagnetică*.

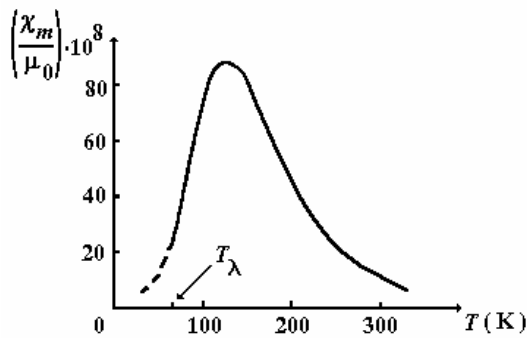


Fig. 6. 23. Dependența susceptibilității magnetice de temperatură în cazul unui antiferomagnet.

Peste această temperatură susceptibilitatea magnetică a materialului variază după legea:

$$\chi_m = \frac{C}{T + T_N} \quad (6.198)$$

unde T_N este *temperatura Néel*, în general pozitivă. Sub temperatura T_λ (analogul temperaturii Curie pentru feromagnetici) apar noi forțe care tind să realizeze progresiv antiparalelismul momentelor magnetice ale ionilor (antiferomagnetism). La această temperatură se produce o tranziție de fază de ordinul doi, de tipul ordine-dezordine care este însoțită de o anomalie a căldurilor specifice și o discontinuitate a coeficienților de dilatare și compresibilitate. Cele mai cunoscute substanțe antiferomagnetice sunt: CO_3Fe , MnO_2 , FeFe_2 , OFe_2 , OCo , ONi .

6.5.3. Ferimagnetismul

Din categoria materialelor magnetice neliniare fac parte și *feritele*. Acestea au un ciclu histerezis apropiat de forma dreptunghiulară și o rezistență electrică foarte mare, care le micșorează mult pierderile prin curenți turbionari, chiar la frecvențe relativ ridicate. În cazul feritelor unii ioni ocupă poziții *tetraedrice*, iar alții ocupă poziții *octaedrice*. Între ionii din pozițiile *tetraedrice* și *octaedrice* se exercită *forțe de schimb intense de tip negativ* în timp ce între ionii care ocupă *poziții de același tip*, se manifestă *forțe de schimb mult mai slabe*. Feritele cele mai importante sunt materialele sinterizate din oxizi de fier și de mangan sau alte metale, formula brută a compușilor cristalizați fiind MFe_2O_4 , unde M este un metal bivalent (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Mg).

6.6. Semiconductori

6.6.1. Noțiuni generale

Semiconductorii sunt materiale a căror conductivitate electrică este cuprinsă în intervalul $10^{-10} \div 10^3 (\Omega\text{m})^{-1}$, fiind plasați între conductori și izolatori. Conductivitatea electrică a semiconductorilor crește cu temperatura în timp ce în cazul conductorilor aceasta scade cu creșterea temperaturii. În plus, conductivitatea electrică a semiconductorilor este puternic influențată de defectele existente în structura cristalină, în timp ce la conductori prezența acestor defecte de structură nu are nici o influență. Conform teoriei benzilor de energie, banda de valență are toate nivelele ocupate cu câte doi electroni, cu spinii antiparaleli, la temperatura 0 K, iar nivelul Fermi se află în banda interzisă de deasupra benzii de valență. La temperatura camerei semiconductorii se află în

stare solidă, fiind din punct de vedere chimic elemente ca: germaniu, siliciul, telurul, seleniul sau compuși ca: oxizi, sulfuri, selenuri etc. ale diferitelor metale. În funcție de existența impurităților (alți atomi în nodurile rețelei) semiconductorii se împart în *semiconductori intrinseci* (fără impurități) și *semiconductori extrinseci* (cu impurități).

6.6.2. Semiconductori intrinseci

Conducția electrică a acestor semiconductori se datorește procesului de trecere, prin salt cuantic, al electronilor din banda de valență în banda de conducție (fig. 6. 24). Pentru a explica procesul de conducție al acestui tip de semiconductori se alege ca exemplu cristalul pur de germaniu. Atomul de germaniu fiind tetravalent, adică având patru electroni de valență, pentru a-și asigura configurația stabilă de opt electroni pe ultimul strat electronic, folosește în comun cu alți patru atomi vecini cei patru electroni de valență. Acest tip de legătură se numește *legătură covalentă*. Datorită simetriei, electronii supuși legăturilor covalente se găsesc sub acțiunea unor forțe stabile și astfel noțiunea de electroni liberi nu mai are sens. Odată cu creșterea temperaturii, datorită agitației termice, unele legături slăbesc, putându-se rupe, ceea ce are ca rezultat eliberarea unora dintre electroni, care devin liberi, deplasându-se haotic prin rețeaua cristalină. Acești electroni se pot mișca dirijat sub acțiunea unui câmp electric exterior, deci sunt electroni de conducție. Atomul de germaniu rămas fără un astfel de electron, prezintă o sarcină pozitivă necompensată numită *gol*. Apare tendința ca ionii de germaniu cu un astfel de gol să încerce să-și completeze configurația cu electroni luați de la alți atomi de germaniu. În acest mod lipsa de electron, adică golul, se deplasează prin cristal. Sub acțiunea câmpului electric exterior, trecerea electronilor de la un atom la altul este însoțită de o deplasare în sens opus a golurilor.

Astfel, într-un semiconductor intrinsec apar două feluri de purtători de sarcină: *electronii* și *golurile*. Golul, considerat ca o particulă cu masă efectivă și sarcina $+e$, nu este totuși, o particulă elementară, în sensul strict al cuvântului. Astfel, în vid, electronul este o realitate evidentă, iar noțiunea de gol nu are nici un sens. Deci, golul are o realitate fizică numai în cazul corpurilor solide, reprezentând de fapt un anumit mod de comportare al electronilor de valență ai corpului solid considerat. Din punct de vedere energetic, procesul are loc conform fig. 6. 24.

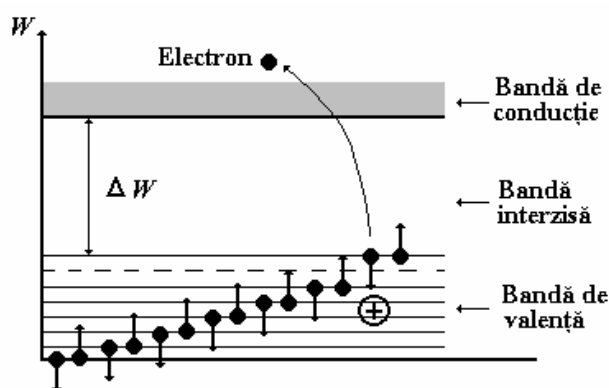


Fig. 6. 24. Reprezentarea schematică a producerii unui gol ($\oplus$).

Pentru ca un electron, legat de atomul de germaniu, să devină liber, adică electron de conducție, trebuie să facă saltul din banda de valență în banda de conducție, adică trebuie să-și mărească energia cu ΔW care poartă numele de *energie de activare*. În urma acestui salt energetic, efectuat în mod obișnuit de către electronii ce se află pe nivelele

energetice superioare ale benzii de valență, rămân goluri pozitive care tind să fie ocupate de electronii de pe nivelele inferioare. Aceasta duce la deplasarea golurilor, din cadrul benzii de valență, de la nivelele superioare spre cele inferioare. Sub acțiunea câmpului electric exterior, cele două tipuri de purtători de sarcină vor avea mobilități diferite deoarece au mase efective diferite. Dacă se notează cu n concentrația de electroni liberi, cu μ_n mobilitatea acestora, cu p concentrația de goluri și cu μ_p mobilitatea acestora, rezultă pentru conductibilitatea electrică a semiconductorilor expresia: $\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$, care în cazul semiconductorilor intrinseci, fără impurități, când $n = p$, devine: $\sigma = ne(\mu_n + \mu_p)$. În cazul unui semiconductor intrinsec, în lipsa unui excitator extern, numărul electronilor liberi de conducție, respectiv numărul golurilor, depinde numai de temperatură și valoarea energiei de activare ΔW .

Pentru electronii care trec din banda de valență în banda de conducție se consideră drept energie de referință valoarea minimă a benzii de conducție W_c . Ținând seama de faptul că în fiecare stare energetică se pot găsi doi electroni și considerând că energia benzii de conducție poate varia de la valoarea minimă W_c la infinit, rezultă că pentru concentrația electronilor care se pot găsi în banda de conducție există relația:

$$n = \int_{W_c}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(W - W_c)^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{W - W_F}{kT}\right)} dW, \quad (6.199)$$

unde m_n^* este masa efectivă a electronilor. Analog, pentru concentrația de goluri, ținând seama că nivelul maxim ocupat de acestea este marginea superioară a benzii de valență W_v (se alege valoarea zero la baza benzii de valență), se poate scrie că:

$$p = \int_{-\infty}^{W_v} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(W_v - W)^{1/2}}{\exp\left(\frac{-W + W_F}{kT}\right) + 1} dW \quad (6.200)$$

unde m_p^* este masa efectivă a golurilor. În cele prezentate mai sus s-a ținut cont de faptul că un gol înseamnă lipsă de electroni, deci probabilitatea de apariție a golului este

$$1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{W - W_F}{kT}\right) + 1} = \frac{\exp\left(\frac{W - W_F}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{W - W_F}{kT}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(-\frac{W - W_F}{kT}\right) + 1} \quad (6.201)$$

Semiconductori nedegenerați. Dacă banda interzisă dintre banda de valență și banda de conducție este suficient de largă pentru ca nivelul Fermi să se găsească la distanțe energetice mai mari ca $2kT$ de cele două benzi, se poate considera că: $W - W_F \gg kT$, electronii supunându-se statisticii clasice Maxwell-Boltzmann. În acest caz se poate scrie:

$$\begin{aligned}
 n &\approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{W_c}^{\infty} (W - W_c)^{1/2} \exp\left(-\frac{W - W_F}{kT}\right) dW \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp\left(-\frac{W_c - W_F}{kT}\right) = N_c \exp\left(-\frac{W_c - W_F}{kT}\right), \quad (6.202)
 \end{aligned}$$

unde $N_c = 2 \left(\frac{2m_n^* kT \pi}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ reprezintă *densitatea stărilor din banda de conducție*.

Pentru determinarea numărului de goluri din unitatea de volum din banda de valență se utilizează aceeași aproximație ca în cazul electronilor, adică:

$$\begin{aligned}
 p &\approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{W_v} (W_v - W)^{1/2} \exp\left(-\frac{W - W_F}{kT}\right) dW \\
 &= 2 \left(\frac{2m_p^* kT \pi}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{W_F - W_v}{kT}\right) = N_v \exp\left(-\frac{W_F - W_v}{kT}\right) \quad (6.203)
 \end{aligned}$$

unde $N_v = 2 \left(\frac{2m_p^* kT \pi}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ este *densitatea de stări energetice din banda de valență*.

Făcând produsul relațiilor (6.202) și (6.203) rezultă expresia:

$$np = 4 \left(\frac{2kT\pi}{\hbar^2} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} \exp\left(-\frac{W_c - W_v}{kT}\right) = 4 \left(\frac{2\pi kT}{\hbar^2} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right), \quad (6.204)$$

unde $\Delta W = W_c - W_v$ este *lărgimea benzii interzise*. Se observă că produsul concentrațiilor de electroni și goluri nu depinde de energia corespunzătoare nivelului Fermi ci doar de temperatură și de parametri care caracterizează materialul (m_n^* , m_p^* , W_v , W_c).

Relația (6.204) este cunoscută sub numele de *legea acțiunii maselor*, aceasta evidențiind faptul că dacă într-un semiconductor dintr-un motiv oarecare crește concentrația unuia din purtătorii de sarcină, concentrația celuilalt trebuie să scadă, dacă temperatura rămâne constantă. În cazul semiconductorilor extrinseci relația (6.204) are o importanță deosebită deoarece permite reducerea, uneori chiar totală, a purtătorilor de sarcină dintr-un cristal impur, prin introducerea constantă a unor impurități potrivite. În cazul semiconductoarelor intrinseci concentrația electronilor din banda de conducție este egală cu cea a golurilor din banda de valență, adică este îndeplinită condiția: $n_i = n = p$. În acest caz rezultă pentru concentrația de purtători de sarcină expresia:

$$n_i = 2 \left(\frac{2\pi kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} \exp\left(-\frac{\Delta W}{2kT}\right) = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta W}{2kT}\right). \quad (6.205)$$

Relația (6.205) arată că la $T = 0$ K nu există purtători liberi de sarcină într-un semiconductor intrinsec, iar la o altă temperatură concentrația de purtători depinde și de lărgimea benzii interzise. Astfel, la $T = 300$ K, $\Delta W_{Si} = 1,14$ eV și $n_{iSi} = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$, iar $\Delta W_{Ge} = 0,67$ eV și $n_{iGe} = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$.

Semiconductori degenerați. Dacă nu este respectată condiția de nedegenerare, ceea ce se întâmplă în majoritatea cazurilor se poate scrie că:

$$n = 2 \left(\frac{2m_n^* kT}{\hbar^2} \right) F_{1/2}(\alpha) = N_c \cdot F_{1/2}(\alpha). \quad (6.206)$$

unde $F_{1/2}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{1 + e^{x-\alpha}}$ sunt *integrale de tip Fermi*, care sunt tabelate, iar $x = \frac{W - W_c}{kT}$ și $\alpha = \frac{W_F - W_c}{kT}$.

Concentrația de goluri poate fi exprimată sub forma:

$$p = 2 \left(\frac{2m_p^* kT}{\hbar^2} \right) F_{1/2}(\beta) = N_v \cdot F_{1/2}(\beta). \quad (6.207)$$

unde $F_{1/2}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{y^{1/2} dy}{1 + e^{y-\beta}}$, $y = \frac{W_v - W}{kT}$ și $\beta = \frac{W_v - W_F}{kT}$.

Dacă pentru o anumită temperatură, numită *temperatură critică*, T_c , nivelul Fermi W_F coincide cu una din marginile celor două benzi permise, adică $W_F = W_c$, deci $\alpha = 0$, sau $W_F = W_v$, deci $\beta = 0$, în cele două cazuri concentrațiile celor două tipuri de purtători

de sarcină au valorile: $n \approx \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_n^* kT_c}{\hbar^2} \right)^{3/2}$, $p \approx \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_p^* kT_c}{\hbar^2} \right)^{3/2}$.

6.6.3. Semiconductori extrinseci

Semiconductorii care conțin *impurități* poartă denumirea de *semiconductori extrinseci*. Introducerea impurităților dă naștere unor defecte de structură și, întrucât în cazul semiconductorilor extrinseci atomul de impuritate se fixează într-un nod al rețelei, substituind unul din atomii rețelei, defectele respective se numesc *substituție*. Între atomul de impuritate introdus în mod artificial și atomii cristalului de bază, adică între electronii lor de valență, se stabilesc *legături covalente* în sensul obținerii unor condiții de stabilitate optimă. Comportarea în ansamblu a unui asemenea semiconductor cu impurități depinde de natura atomului de impuritate introdus, adică de numărul electronilor de valență pe care îi are acest atom de impuritate în raport cu cel al atomului cristalului de bază. Din acest punct de vedere apar două situații distincte legate de natura atomilor de impuritate:

- a) atomii de impuritate au un număr de electroni de valență mai mare ca atomul de bază,
- b) atomii de impuritate au un număr de electroni de valență mai mic ca atomul de bază.

În cazul a) rămâne un electron al atomului de impuritate nefolosit în legăturile cu ceilalți atomi vecini ai rețelei. Acesta devine liber, asigurând conducția electrică prin cristal. Atomul de impuritate care eliberează un electron se numește *atom donor*.

Pentru a înțelege comportarea acestui electron liber se consideră că acest electron se deplasează pe o orbită circulară în jurul nucleului atomului de impuritate, ca în modelul lui Bohr, în mediul dielectric al cristalului. Conform modelului lui Bohr, raza orbitei este

dată de relația ($n = 1$): $r_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \hbar^2}{\pi e^2 m_n^*}$ și energia de ionizare: $W_{ionizare} = \frac{m_n^* e^4}{8 \hbar^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2}$.

Considerând exemplul germaniului, pentru care $\epsilon_r = 15,8$ și $m_n^* = 0,12 m$, rezultă pentru

atomul impuritate de stibiu valorile: $r_1 = 70 \cdot 10^{-10}$ m și $W_{ionizare} = 6,5 \cdot 10^{-3}$ eV, iar pentru siliciu, în care $m_n^* = 0,25 m$ și $\epsilon_r = 11,7$ rezultă pentru același atom-impuritate: $r_1 = 25 \cdot 10^{-10}$ m și $W_{ionizare} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ eV. Comparând aceste valori cu cele ale electronului din atomul de hidrogen ($r_1 = 0,53 \cdot 10^{-10}$ m și $W_{ionizare} = 13,6$ eV) se observă că electronul atomului de impuritate se deplasează pe o orbită foarte mare care depășește cu mult și constanta rețelei ($a_{Ge} = 5,65 \cdot 10^{-10}$ m și $a_{Si} = 5,43 \cdot 10^{-10}$ m) și că energia de ionizare este foarte mică. Rezultă că acest electron devine foarte ușor liber.

Apariția acestui electron liber de la fiecare atom de impuritate este echivalentă cu apariția unui nou nivel energetic permis în banda interzisă, numit *nivel donor* (fig. 6. 25).

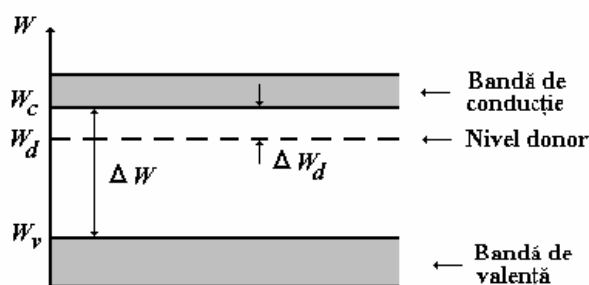


Fig. 6. 25. Reprezentarea schematică a nivelelor energetice în cazul unui semiconductor care conține impurități donoare de electroni.

Acest nivel este plasat aproape de banda de conducție, deoarece energia de activare a atomului de impuritate este mult mai mică decât cea a cristalului de bază. Din acest motiv electronii de valență ai atomului de impuritate trec cu ușurință în banda de conducție a cristalului de bază, devenind electroni de conducție. Conducția electrică la acest tip de semiconductori, cu *impurități donoare de electroni* poate fi considerată doar de natură electronică și este denumită *conducție de tip n*.

În cazul b) atomului de impuritate îi lipsește un electron pentru a-și stabili o legătură stabilă cu atomii vecini din cristal. Acesta primește electronul care îi lipsește de la un atom al cristalului, deci este un *acceptor de electroni*. Apare un gol, adică o lipsă de electron, care este echivalentă cu o sarcină pozitivă. În urma unor raționamente ca în cazul electronului (folosind modelul Bohr) rezultă în cazul germaniului, care formează cristalul gazdă și are $m_p^* = 2,5 m$, o energie de ionizare pentru indiu egală cu 0,015 eV, iar în cazul siliciului, care are $m_p^* = 2 m$, o energie de ionizare a ionului acceptor de indiu egală cu 0,05 eV. Aici de data aceasta valorile numerice găsite permit considerarea golului ca fiind liber prin cristal. Energetic, apare un nivel permis în banda interzisă, numit *nivel acceptor*, care este plasat în apropierea benzii de valență (fig. 6. 26). Prin trecerea unui electron din banda de valență pe nivelul acceptor, în banda de valență apare un gol care, fiind compensat electric de electroni de pe nivelele inferioare ale benzii de valență, face ca acesta să se deplaseze în cadrul rețelei, constituind un purtător de sarcină pozitivă liber, ce poate întreține un curent electric sub acțiunea unui câmp electric exterior. Semiconductorii cu *impurități acceptoare*, prezentând o conductibilitate electrică prin goluri, poartă denumirea de *semiconductori de tip p*.

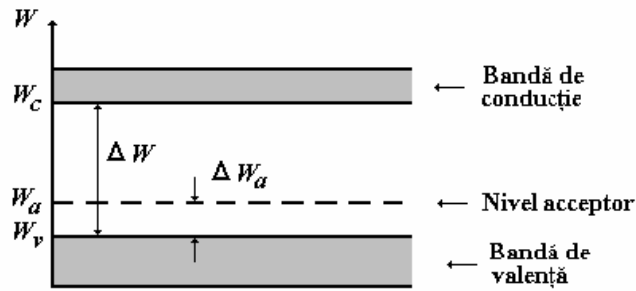


Fig. 6. 26. Reprezentarea schematică a nivelelor energetice în cazul unui semiconductor care conține impurități acceptoare de electroni.

Ecuția de neutralitate electrică. Expresiile care permit calcularea concentrațiilor n și p ale electronilor și golurilor presupun cunoașterea poziției nivelului Fermi. Dar, nivelul Fermi însăși depinde de temperatură și de concentrația de purtători. Poziția lui se poate modifica substanțial când sunt introduse impurități responsabile pentru stările localizate (nivelele din banda interzisă). Acest lucru este normal deoarece nivelul Fermi determină distribuția electronilor pe stări și prin introducerea impurităților se crează stări localizate în banda interzisă, care pot fi ocupate atât cu electroni cât și cu goluri. Prin crearea nivelelor discrete în banda interzisă are loc o redistribuire a electronilor în stări ceea ce este reprezentată prin variația poziției nivelului Fermi. Ecuția din care se deduce energia corespunzătoare nivelului Fermi W_F poartă numele de *ecuția de neutralitate electrică*.

Se notează cu N_d și N_a concentrațiile de impurități donoare și respectiv acceptoare. Ca rezultat al ionizării termice se crează în semiconductor un număr de electroni și goluri. Purtătorii de sarcină liberi se crează ca rezultat al ionizării atât a atomilor de impuritate cât și a atomilor cristalului. Sarcina totală a tuturor particulelor încărcate electric trebuie să fie zero, deoarece cristalul nu este încărcat electric. Condiția de neutralitate electrică se aplică atât întregului cristal cât și unității de volum de cristal.

Sarcina negativă este creată de electronii liberi și ionii acceptori și este egală cu $-(n + N_a^-)e$, iar sarcina pozitivă este creată de golurile libere și ionii donori, fiind egală cu $(p + N_d^+)e$. Condiția de neutralitate este: $(p + N_d^+)e - (n + N_a^-)e = 0$ sau $p + N_d^+ - (n + N_a^-) = 0$. Notând numărul de electroni și goluri care ocupă nivelele donoare și respectiv acceptoare prin n_d, p_d, n_a și p_a se poate scrie că: $n_d = N_d - N_d^+ = N_d - p_d$ sau $N_d^+ = N_d - n_d = p_d$ și $p_a = N_a - N_a^- = N_a - n_a$ sau $N_a^- = N_a - p_a = n_a$. Pe baza celor prezentate mai sus condiția de neutralitate se poate scrie sub forma: $n + n_a - (p + p_d) = 0$ sau $n + n_d - (p + p_a) = N_d - N_a$.

Probleme

P.6.1. Să se găsească lungimea de undă pentru care se obțin maxime de interferență cu o rețea cubică simplă pentru o direcție dată a fascicului incident de raze X.

Rezolvare. În cazul rețelei cubice simple maximele de interferență se obțin din relațiile (ecuațiile Laue):

$$d(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = k_1 \lambda, \quad (\text{P.6.1.1})$$

$$d(\cos \beta - \cos \beta_0) = k_2 \lambda, \quad (\text{P.6.1.2})$$

$$d(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = k_3 \lambda, \quad (\text{P.6.1.3})$$

unde d este constanta rețelei, λ reprezintă lungimea de undă, k_1, k_2, k_3 sunt numere întregi care determină maximele de interferență, iar $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ și α, β, γ sunt unghiurile făcute de raza incidentă respectiv reflectată cu axele x, y, z . Între unghiurile α, β, γ există relația:

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1. \quad (\text{P.6.1.4})$$

Rezolvând sistemul de ecuații (P.6.1.1)-(P.6.1.3) cu condiția (P.6.1.4) se obține lungimea de undă pentru care se obțin maxime de interferență sub forma:

$$\lambda = -2d \frac{k_1 \cos \alpha_0 + k_2 \cos \beta_0 + k_3 \cos \gamma_0}{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}. \quad (\text{P.6.1.5})$$

P.6.2. Considerând un oscilator amortizat de masă m și sarcină q să se calculeze contribuția a N astfel de oscilatori pe unitatea de volum la constanta dielectrică fără a ține seama de interacțiunea dintre oscilatori.

Rezolvare. Pentru oscilatorul descris mai sus ecuația de mișcare este de forma:

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x \right) = q E_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{P.6.2.1})$$

unde ω_0 este pulsația la rezonanță, E_0 este intensitatea câmpului electric cu pulsația ω , iar τ este timpul de relaxare. Admițându-se soluții de forma:

$$x = x_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{P.6.2.2})$$

din ecuația (P.6.2.1) se obține:

$$x_0 = \frac{q E_0 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i}{\tau} \omega}. \quad (\text{P.6.2.3})$$

Momentul dipolar având amplitudinea $p_0 = x_0 q$ mai poate fi scris sub forma $p_0 = \alpha \cdot E_0$ de unde rezultă pentru polarizabilitatea α expresia:

$$\alpha = \frac{q^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i}{\tau} \omega}. \quad (\text{P.6.2.4})$$

Polarizarea definită ca momentul dipolar al unității de volum are expresia $\left(n = \frac{N}{V} \right)$:

$$P = n q x_0 = \frac{n q^2 E_0 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i}{\tau} \omega}. \quad (\text{P.6.2.5})$$

Permitivitatea electrică relativă ϵ_r a unui mediu izotrop se poate calcula cu relația:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{P}{E} \quad (\text{P.6.2.6})$$

astfel că din ecuațiile (P.6.2.5) și (P.6.2.6) se obține expresia:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{nq^2/m\varepsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i}{\tau}\omega}. \quad (\text{P.6.2.7})$$

P.6.3. Se consideră un conductor de Cu având secțiunea $S = 1 \text{ mm}^2$ aflat la temperatura camerei. Ținând seama că densitatea de curent electric în Cu se datorește mișcării electronilor (un electron pentru fiecare atom) să se calculeze: a) numărul de purtători de sarcină pe unitatea de volum și b) viteza de deplasare a electronilor pentru un curent egal cu 1 A (model clasic). Se dau pentru Cu: masa atomică $A = 63,5$, densitatea sa $\rho = 8,57 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, iar numărul Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{26} \frac{1}{\text{kmol}}$ și sarcina electrică elementară $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Rezolvare. a) Numărul de purtători din unitatea de volum, V este:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_A \cdot \rho}{A} = 8,14 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}. \quad (\text{P.6.3.1})$$

b) Ținând seama de formula densității de curent

$$j = \frac{I}{S} = nev \quad (\text{P.6.3.2})$$

rezultă:

$$v = \frac{I}{neS} \approx 10^{-4} \text{ m/s}. \quad (\text{P.6.3.3})$$

P.6.4. Să se calculeze conductivitatea la temperaturi joase ($T = 90 \text{ K}$), respectiv înalte ($T \approx 300 \text{ K}$), pentru un material semiconductor având mobilitatea golurilor $\mu_p = 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ și concentrația impurităților acceptoare $N_a = 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Se consideră atomul acceptor aflat pe un nivel de energie situat în zona interzisă la o distanță $\Delta W = 0,5 \text{ eV}$ deasupra benzii de valență. Se dau: constanta Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, constanta Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, $m_p^* \approx m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ și sarcina electronului $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Rezolvare. În cazul temperaturilor joase conductivitatea se calculează cu ajutorul relației:

$$\sigma = pe\mu_p = (2N_a)^{1/2} e\mu_p \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/4} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta W}{2kT}\right) = 4,1 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}. \quad (\text{P.6.4.1})$$

La temperaturi ridicate se poate aproxima

$$p \approx N_a \quad (\text{P.6.4.2})$$

deci

$$\sigma = N_a \cdot e \cdot \mu_p = 1,6 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}. \quad (\text{P.6.4.3})$$

P.6.5. Să se determine valoarea energiei medii, $\langle W \rangle$ a electronilor din banda de conducție a unui semiconductor nedegenerat aflat la temperatura T .

Rezolvare. Energia medie a electronilor din banda de conducție a unui semiconductor nedegenerat este:

$$\langle W \rangle = \frac{\int_0^{\infty} W'^{3/2} \exp(-W'/kT) dW'}{\int_0^{\infty} W'^{1/2} \exp(-W'/kT) dW'} = \frac{3kT}{2}. \quad (\text{P.6.5.1})$$

P.6.6. Fie două joncțiuni Josephson legate în paralel. Să se calculeze curentul total care curge prin cele două joncțiuni și să se arate că diferența de fază de sosire a curenților pe drumuri diferite dă fenomenului un aspect de interferență.

Rezolvare. Pe baza modelului teoretic prezentat în paragraful 19.2.4. curentul total (suma celor doi curenți prin cele două joncțiuni Josephson) se poate scrie sub forma:

$$J = J_0 \left[\sin\left(\delta_0 + \frac{e}{\hbar} \Phi\right) + \sin\left(\delta_0 - \frac{e}{\hbar} \Phi\right) \right] = J_0 \sin \delta_0 \cos \frac{e}{\hbar} \Phi, \quad (\text{P.6.6.1})$$

unde Φ este fluxul magnetic. Valoarea maximă a curentului este:

$$J_{\max} = J_0 \left| \cos \frac{e}{\hbar} \Phi \right|, \quad (\text{P.6.6.2})$$

maximul expresiei obținându-se pentru:

$$\Phi = n\pi \frac{\hbar}{e}. \quad (\text{P.6.6.3})$$

Deci curentul va înregistra maxime pentru fluxuri magnetice maxime și respectiv, minime pentru fluxuri magnetice minime.

P.6.7. Se fac două măsurători de susceptivitate pentru un material feromagnetic la temperaturile $t_1 = 225^\circ\text{C}$ și $t_2 = 250^\circ\text{C}$ mai mari decât temperatura Curie, obținându-se $\chi_1 = 10^{-3}$ respectiv $\chi_2 = 5 \cdot 10^{-4}$. Să se deducă valorile: a) constantei și b) temperaturii Curie pentru materialul considerat.

Rezolvare. La temperaturi mai mari decât temperatura Curie materialul este paramagnetic iar susceptibilitatea depinde de temperatură după legea:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (\text{P.6.7.1})$$

unde C și T_C reprezintă constanta și respectiv temperatura Curie. În condițiile problemei

$\chi_1 = \frac{C}{T_1 - T_C}$, $\chi_2 = \frac{C}{T_2 - T_C}$. Rezolvând sistemul celor două ecuații rezultă:

$$\text{a) } T_C = \frac{\chi_1 T_1 - \chi_2 T_2}{\chi_1 - \chi_2} = 467 \text{ K} \quad (\text{P.6.7.4})$$

și

$$b) \quad C = \chi_2(T_2 - T_c) = \chi_1 \chi_2 \frac{(T_2 - T_1)}{\chi_1 - \chi_2} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ K}. \quad (\text{P.6.7.5})$$

P.6.8. Se consideră o probă de fier pentru care dependența dintre inducția magnetică B și intensitatea câmpului magnetic H este dată în fig. P.3.10.1. Aceasta se află în interiorul unei bobine având diametrul $d = 3 \cdot 10^{-1} \text{ m}$, secțiunea $S = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ și $N = 800$ spire fiind parcursă de un curent cu intensitatea $I = 3 \text{ A}$. Ținând că bobina are un întrefier $b = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ și neglijând dispersia liniilor de câmp în întrefier, să se calculeze permeabilitatea magnetică μ_r a probei de fier. Se dă permeabilitatea absolută a vidului $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ H/m}$.

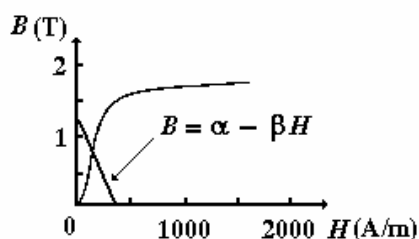


Fig. P.6.8.1. Dependența dintre inducția magnetică și intensitatea câmpului magnetic.

Rezolvare. Din legea circuitului magnetic $\oint_{\Gamma} \vec{H} \cdot d\vec{r} = \iint_{S_{\Gamma}} \vec{J} \cdot d\vec{S} + \iint_{S_{\Gamma}} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \cdot d\vec{S}$ se obține în condițiile problemei $B = \frac{NI\mu_0}{b} - \frac{\pi d - b}{b} H = \alpha - \beta H$. Ecuația dreptei intersectează axele în punctele $B_0 = 1,3 \text{ T}$ și $H_0 = 0,33 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$. Din intersecția dreptei $B = \alpha - \beta H$ (relațiași a curbei $B = f(H)$ (fig. P.3.10.1.) rezultă $\mu_r = 3 \cdot 10^3$.