

# Estructura de la Materia 2

Clase 8 - Teoría

## Docentes

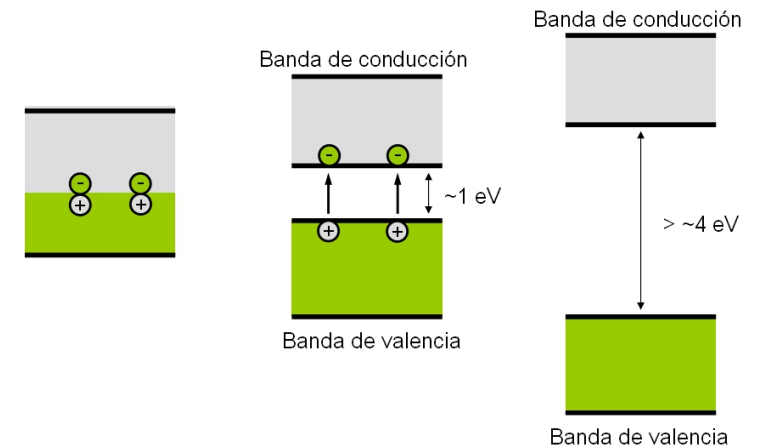
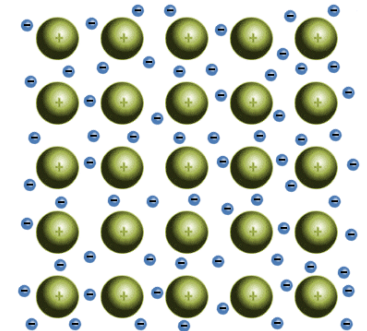
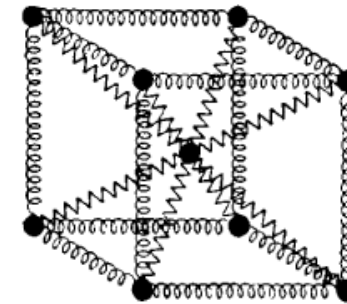
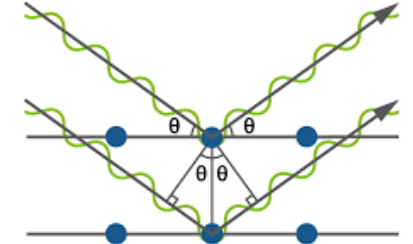
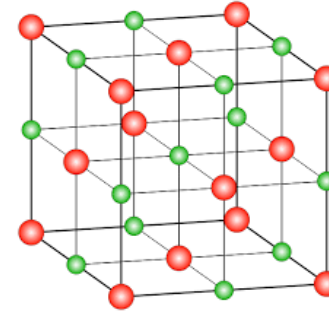
Gustavo Grinblat, Mariano Marziali Bermúdez, Tomás Bortolin

Departamento de Física, FCEN, UBA - 1er Cuatrimestre, 2020

Web: <http://materias.df.uba.ar/edlm2a2020c1>

# Programa de la materia

- Red cristalina y red recíproca ✓
- Difracción de rayos X ✓
- Cohesión en sólidos ✓
- Vibraciones, fonones y propiedades térmicas ✓
- Electrones en sólidos
  - Electrones libres
  - Electrones en un potencial periódico
- Semiconductores

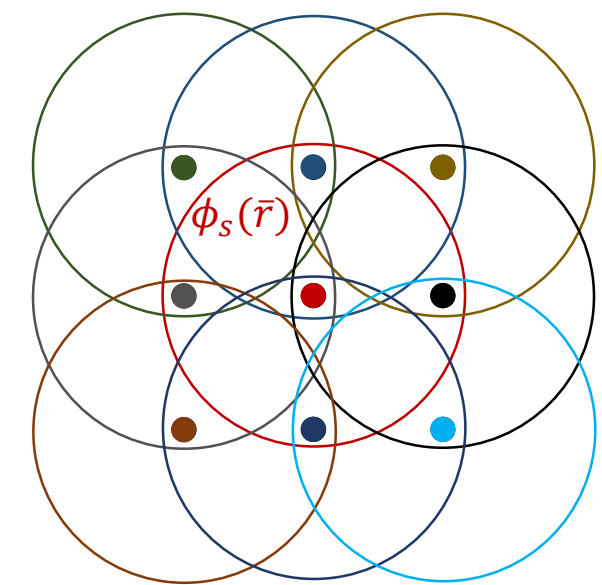


# Electrones libres: Introducción

## Electrones libres y metales

La aproximación de  $e^-$  libres funciona relativamente bien para metales alcalinos, y en menor medida también para metales nobles. Todos ellos son monovalentes en orbitales  $s$  y tienen las demás capas llenas.

Cristales iónicos										Cristales covalentes										Cristales moleculares																	
Metales de transición																																					
3	4											13	14	15	16	17	18																				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																				
11	12											13	14	15	16	17	18																				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																				
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																				
55	56	57-71 La-Lu Lantánidos										72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86											
Cs	Ba											Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											



Metales alcalinos

Metales nobles

Las funciones de onda de  $e^-$  de valencia se superponen ampliamente entre átomos vecinos y se forman estados completamente deslocalizados. Puede pensarse que para un dado  $e^-$ , el resto de los  $e^-$  apantallan la carga atractiva de los núcleos haciéndolos “invisibles”.

# Gas de electrones libres: Estado fundamental

## Estado fundamental del gas de electrones libres (no interactúan entre sí, ni con los iones de la red)

$N$  e<sup>-</sup> libres confinados en un volumen  $V$ . Buscamos los niveles de energía de un e<sup>-</sup> individual, y luego los llenamos con  $N$  e<sup>-</sup> en forma consistente con el principio de exclusión de Pauli.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \rightarrow \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \left(\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1\right) \rightarrow \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

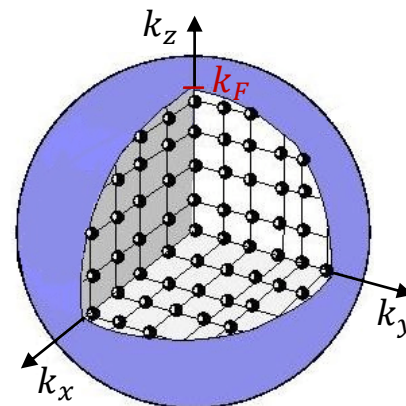
Condiciones de contorno periódicas de Born-von Karman  $\rightarrow \psi(\vec{r} + L\hat{i}) = \psi(\vec{r}); i = x, y, z$  (Cubo,  $L^3 = V$ )

$$e^{ik_i(i+L)} = e^{ik_i i} \rightarrow k_i = \frac{2\pi n_i}{L}, n_i \in \mathbb{Z} \rightarrow \text{Volumen por } \vec{k} \text{ permitido: } \Delta\vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

Empezamos poniendo 2 e<sup>-</sup> en el nivel de  $\vec{k} = \vec{0}$  (espines  $\uparrow$  y  $\downarrow$ ), y luego se van llenando los niveles siguientes que no están ocupados.

Cuando  $N$  es suficientemente grande, la región ocupada es esencialmente una esfera, de radio  $k_F$ .

$$\text{Energía de Fermi} \rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$



Esfera de Fermi

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{V} \left( \frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) \left( \frac{V}{8\pi^3} \right)$$

$$\rightarrow n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

# Gas de electrones libres: Estado fundamental

Estado fundamental del gas de electrones libres (no interactúan entre sí, ni con los iones de la red)

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow E = 2V \int_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} = \frac{V\hbar^2}{2\pi^2 m} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{V\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m}$$

$$\rightarrow \frac{E}{N} = \frac{1}{n} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} \quad \left| \quad n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \right. \quad \frac{3\hbar^2 k_F^5}{k_F^3 10\pi^2 m} = \frac{3\hbar^2 k_F^2}{10m} = \frac{3}{5} \varepsilon_F = \frac{3}{5} k_B T_F$$

Temperatura de Fermi  $\sim 10^4 - 10^5 K$  en metales

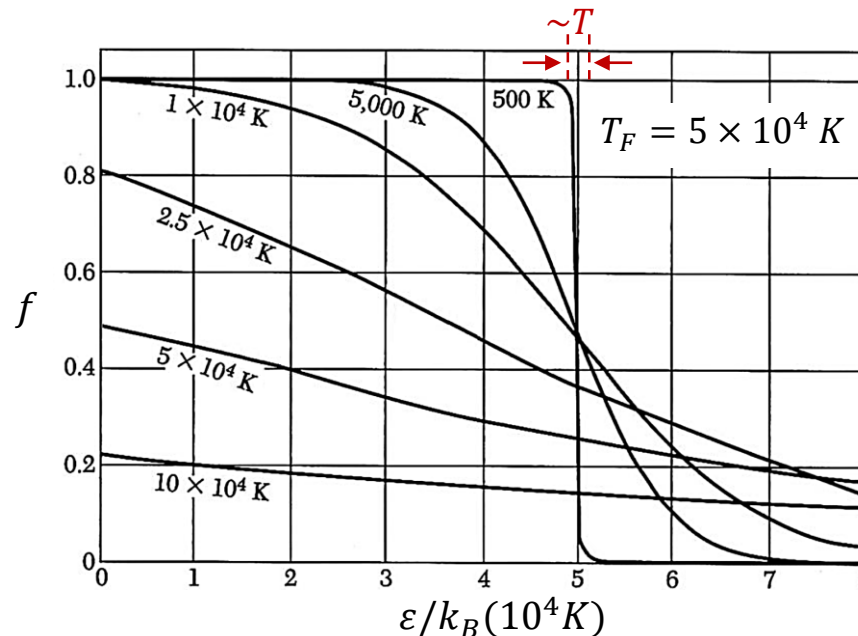
## Energía a $T \neq 0$

Describimos a los  $e^-$  con la estadística de FD:

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

Potencial químico  
( $\mu = \varepsilon_F$  a  $T = 0$ )

$$\varepsilon = \mu \rightarrow f = 0.5$$



Tenemos entonces:

$$\begin{cases} u = \int \varepsilon(\bar{k}) f(\varepsilon(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \\ n = \int f(\varepsilon(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \end{cases}$$

# Gas de electrones libres: Temperatura finita

## Energía a $T \neq 0$

$$\begin{cases} u = \int \varepsilon(\bar{k}) f(\varepsilon(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \\ n = \int f(\varepsilon(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \end{cases} \longrightarrow \int Q(\varepsilon(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} = \int_0^\infty Q(\varepsilon(\bar{k})) \frac{k^2 dk}{\pi^2} = \int_{-\infty}^\infty Q(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

Densidad de estados

$$k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}; dk = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}} d\varepsilon \longrightarrow k^2 dk = \frac{m}{\hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon$$

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon}, & \varepsilon > 0 \\ 0, & \varepsilon < 0 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} u = \int_{-\infty}^\infty \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ n = \int_{-\infty}^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \end{cases}$$

Integrales de la forma  $\int_{-\infty}^\infty F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$  diferirán de su valor a  $T = 0$  ( $\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$ ) según cómo varíe  $F(\varepsilon)$  en torno a  $\varepsilon = \mu$  en un ancho  $\sim k_B T$ .

### Expansión de Sommerfeld

$$\left. F(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n}{d\varepsilon^n} F(\varepsilon) \right|_{\varepsilon=\mu} \frac{(\varepsilon - \mu)^n}{n!} \longrightarrow \int_{-\infty}^\infty F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^\mu F(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} \frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} F(\varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\mu}$$

Taylor

# Gas de electrones libres: Temperatura finita

## Energía a $T \neq 0$

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} F(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \overbrace{(k_B T)^2 F'(\mu)}^{\propto (k_B T)^2 F(\mu)/\mu} + \frac{7\pi^4}{360} \overbrace{(k_B T)^4 F'''(\mu)}^{\propto (k_B T)^4 F(\mu)/\mu^3} + \mathcal{O}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6 + \dots$$

→ Cociente  $\propto (k_B T/\mu)^2$

Como  $\underbrace{F(\varepsilon)}_{\propto \varepsilon^{m/2}}$  es tal que  $\underbrace{(d/d\varepsilon)^n F(\varepsilon)|_{\varepsilon=\mu}}_{\propto \mu^{\frac{m}{2}-n} = \mu^{\frac{m}{2}}/\mu^n} \sim F(\mu)/\mu^n \rightarrow$  Términos sucesivos en la expansión son más pequeños en  $\mathcal{O}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \cong \mathcal{O}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \sim 10^{-4}$  a  $T_a$

$$\begin{cases} u = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \cong \int_0^{\mu} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\mu g'(\mu) + g(\mu)] \\ n = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \cong \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) \end{cases}$$

$\int_{\varepsilon_F}^{\mu} F'(\xi)(\varepsilon - \varepsilon_F) d\varepsilon \leq \max |F'(\xi)| \frac{(\mu - \varepsilon_F)^2}{2}$   
 (En módulo)

Además, aproximamos:

$$\int_0^{\mu} F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} F(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} \underbrace{F(\varepsilon)}_{\substack{\text{Tiramos} \\ = F(\varepsilon_F) + F'(\xi)(\varepsilon - \varepsilon_F), \xi \in (\mu, \varepsilon_F)}} d\varepsilon \cong \int_0^{\varepsilon_F} F(\varepsilon) d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_F) F(\varepsilon_F)$$





# Gas de electrones libres: Calor específico

## Energía a $T \neq 0$

$$\begin{aligned}
 u &= u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_F) \longrightarrow u = u_0 + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{4 \varepsilon_F} n \\
 &= \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon_F} = \frac{k_F^3 2m}{2\pi^2 \hbar^3 k_F^3} \sqrt{2m\varepsilon_F} = \frac{k_F^3}{2\pi^2 \varepsilon_F} = \frac{3n}{2\varepsilon_F} \\
 &\qquad\qquad\qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{1/\varepsilon_F^{3/2}} \qquad\qquad\qquad n = k_F^3 / 3\pi^2
 \end{aligned}$$

## Calor específico

$$c_v^{el} = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\varepsilon_F) = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) n k_B \xrightarrow{\text{A baja } T} \frac{c_v^{el}}{c_v^{fon}} = \left( \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{T}{T_F} \right) \overset{Zn_i}{n_e k_B} \right) / \left( \frac{12\pi^4}{5} n_i k_B \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \right)$$

$$\frac{c_v^{el}}{c_v^{fon}} = \frac{5}{24\pi^2} Z \frac{\Theta_D^3}{T^2 T_F} \longrightarrow \text{Ambas contribuciones se igualan cuando } T = 0.145 \left( Z \frac{\Theta_D}{T_F} \right)^{1/2} \Theta_D \sim 1K$$

$\longrightarrow$  ¡La contribución electrónica solo se observa a muy baja  $T$  !

$\sim 10^4 K$       $\sim 10^2 K$

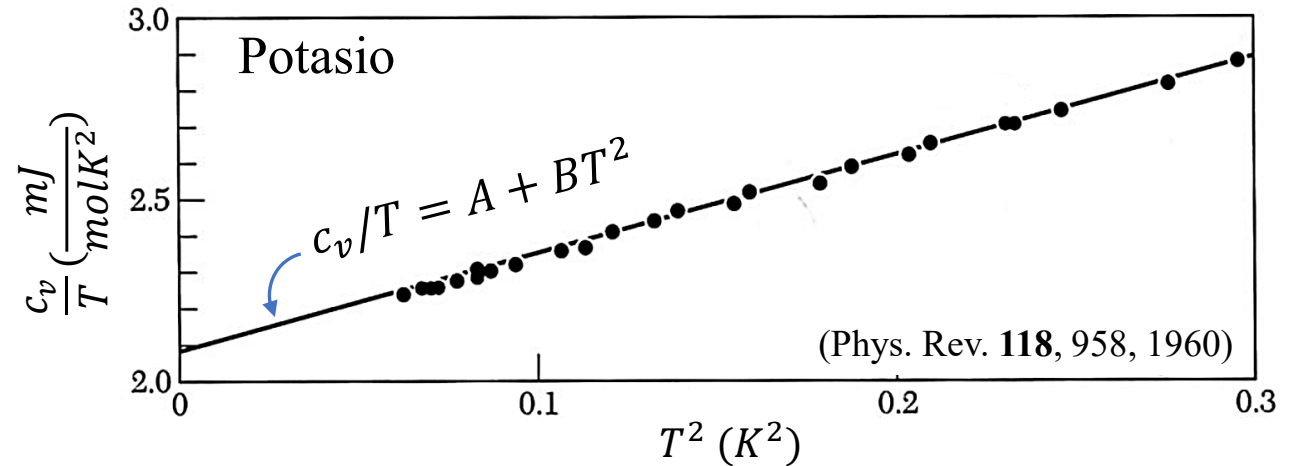
# Gas de electrones libres: Calor específico

## Calor específico a baja temperatura

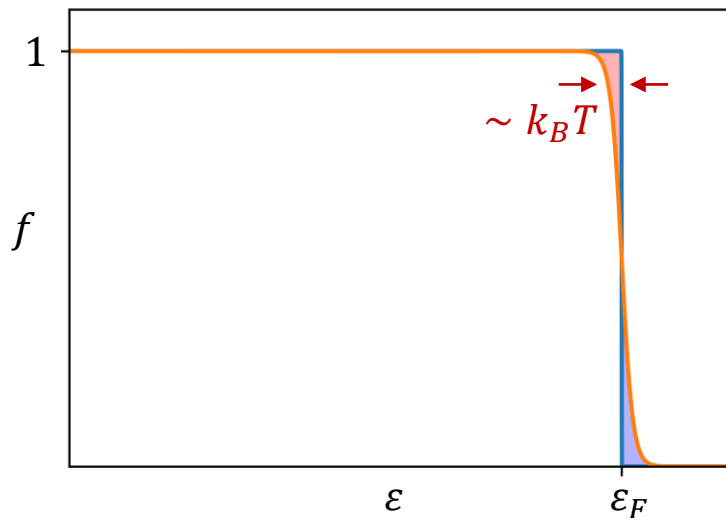
$$c_v = c_v^{el} + c_v^{fon} = AT + BT^3$$

$$A_{exp} = 2.1 \frac{mJ}{molK^2}; A_{teo} = 1.8 \frac{mJ}{molK^2}$$

$$B = 2.6 \frac{mJ}{molK^4} \longrightarrow \Theta_D = 100 K$$



## Cálculo semi-cuantitativo del calor específico electrónico



Nº de e<sup>-</sup> excitados por unidad de volumen:  $\sim (k_B T)g(\epsilon_F)$

Energía de excitación:  $\sim k_B T$

→ Energía térmica ganada:  $\sim g(\epsilon_F)(k_B T)^2 \left[ \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\epsilon_F) \right]$

→  $c_v^{el} \sim 2g(\epsilon_F) (k_B^2 T)$

(Resultado exacto)

# Resumen

- Estado fundamental del gas de electrones
- Energía del gas a temperatura finita
- Calor específico electrónico
- Comparación con el calor específico de la red

