

Material Complementario de
FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

Cuarto curso del Grado en Física (UNED)

J. E. Alvarellós Bermejo

6 de febrero de 2015

Física del Estado Sólido



ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Objetivos del curso	5
1.2. El hamiltoniano básico	7
1.3. La necesidad de estudiar la red cristalina	10
Capítulo 1. REDES CRISTALINAS	13
1.1. Red de Bravais	13
1.2. Celda (unidad) primitiva	17
1.3. Celda (unidad) convencional	18
1.4. La red recíproca	19
1.5. Planos cristalinos	21
Capítulo 2. ESTRUCTURAS CRISTALINAS	25
2.1. Estructuras cristalinas	25
2.1.1. Estructuras cúbicas	25
2.1.2. Estructuras hexagonales	26
2.1.3. Empaquetamientos compactos	27
2.1.4. Empaquetamientos cuasicompactas	29
2.2. Otra manera de clasificar las estructuras cristalinas	30
2.3. Determinación experimental de las estructuras cristalinas	35
2.4. Formulación de von Laue para la difracción de rayos X por cristales	37
2.5. Relación entre la formulación de Laue y la red recíproca	40
2.6. Una formulación alternativa	41
2.7. Dispositivos experimentales sugeridos por la condición de Laue	42
2.8. Factor de forma y factor de estructura	44
Capítulo 3. ELECTRONES EN UN POTENCIAL PERIÓDICO. TEOREMA DE BLOCH	49
3.1. El teorema de Bloch	49
3.2. Notas sobre el teorema de Bloch	50
3.3. La superficie de Fermi	52
3.4. Densidad de niveles (o estados)	53
3.5. Notas adicionales sobre el teorema de Bloch	55
3.6. Estados localizados en un cristal	59

Capítulo 4. MODELO DE DRUDE-SOMMERFELD	65
4.1. Evidencias experimentales	66
4.2. El modelo	69
4.3. Conductividad eléctrica en un metal	70
4.4. Dinámica de los electrones	73
4.5. Efecto Hall	73
4.6. Respuesta a un campo electromagnético.	75
4.6.1. Propagación de una OEM	76
4.6.2. Ondas de densidad de carga	78
4.7. Propiedades térmicas.	80
4.8. Conductividad térmica de un metal. Efecto Seebeck.	85
4.9. Colisiones electrón-electrón en el gas de electrones.	87
Capítulo 5. BANDAS DE ELECTRONES. ELECTRONES EN UN POTENCIAL PERIÓDICO DÉBIL Y MÉTODO DE LIGADURAS FUERTES	89
5.1. Bandas de electrones libres.	89
5.2. Bandas de electrones cuasi-libres.	92
5.3. Relación entre estructura de bandas y la estructura cristalina	95
5.4. El método de ligaduras fuertes (o electrones fuertemente ligados).	97
5.4.1. Introducción. Bosquejo de una descripción de una molécula sencilla.	97
5.4.2. Aproximación (o método) de <i>ligaduras fuertes</i>	99
5.4.3. Comentarios acerca del metodo de ligaduras fuertes	103
5.5. Funciones de Wannier	104
Capítulo 6. DINÁMICA DE LOS ELECTRONES	107
6.1. Propiedades generales de la función $\varepsilon_n(\mathbf{k})$	107
6.2. Fenómenos de transporte	110
6.3. Modelo semiclásico (entre colisiones)	111
6.4. Relación entre la conductividad eléctrica y la superficie de Fermi.	114
6.5. Crítica y discusión de la aproximación de electrones independientes	115
6.6. Huecos	117
6.7. Movimiento semiclásico en un CE uniforme y estático	121
6.8. Movimiento semiclásico en un CM uniforme y estático	122
Capítulo 7. DINÁMICA DE LA RED CRISTALINA	125
7.1. Introducción	125
7.2. Modelo de red cristalina dinámica	126
7.3. Modos normales de un cristal de Bravais unidimensional clásico.	129
7.4. Modos normales de una red unidimensional con base	130
7.5. Medida de los modos normales. Dispersión de neutrones por un cristal	135

Capítulo 8. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS SÓLIDOS	139
8.1. Calor específico de la red	139
8.1.1. Límite de temperaturas altas	140
8.1.2. Límite de temperaturas bajas	141
8.1.3. Modelo de Debye para temperaturas intermedias (cristal de Bravais)	142
8.1.4. Modelo de Einstein	144
8.1.5. Comparación de los calores específicos electrónico y vibracional (de la red)	144
8.1.6. La temperatura de Debye y los valores medios de los fonones.	145
8.2. Efectos anarmónicos en un cristal	145
8.2.1. Expansión térmica de los cristales	146
8.2.2. El mecanismo de colisión entre fonones.	148
8.3. Conductividad térmica de la red	149
8.4. Conductividad térmica de los metales (contribución electrónica)	156
8.5. Resistividad eléctrica de los metales (dependencia con T)	158
Capítulo 9. DEFECTOS CRISTALINOS PUNTUALES	163
9.1. Introducción	163
9.2. Defectos puntuales	163
9.3. Comportamiento termodinámico de las vacantes	164
9.4. Conductividad iónica.	166
9.5. Color de los cristales. Centros de color.	168
9.5.1. Centros de color	169
Capítulo 10. CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DE LOS MATERIALES SEMICONDUCTORES Y MAGNÉTICOS	171
10.1. Introducción.	171
10.2. Semiconductores	171
10.2.1. Ejemplos de semiconductores	172
10.2.2. «Gaps» de energía.	172
10.2.3. Estructura de bandas de semiconductores	173
10.2.4. Resonancia ciclotrónica	175
10.3. Impurezas en semiconductores covalentes. Niveles de impureza.	177
10.4. Número de portadores en equilibrio térmico	180
10.5. Propiedades magnéticas de los sólidos. Generalidades	185
10.6. Fenomenología magnética en sólidos.	186

Física del Estado Sólido



CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

A) Algunos órdenes de magnitud en la Física del Estado Sólido (FES)

- ¿Cuál es la longitud característica de un sólido, esto es la longitud del parámetro de la red cristalina? Historia: al descubrirse los rayos X se planteó la posibilidad de estudiar la estructura de los sólidos con los mismos (por tanto, la periodicidad de la red cristalina ha de ser del orden de Å).
- ¿Cuál es la energía de las vibraciones de la red? Por el teorema de equipartición clásico $k_B T_{\text{amb}} \sim \frac{1}{40} \text{ eV}$
- ¿Cuál es la energía de ligadura típica de los electrones de un sólido? Si consideramos que un metal puede considerarse en una primera aproximación como una *caja* de potencial, la barrera de potencial que los mantiene dentro del sólido (véase la figura) es aproximadamente la función trabajo del metal. Por lo tanto, la energía típica de ligadura de los electrones al sólido puede considerarse aproximadamente (en metales) como del orden de magnitud de la función trabajo, que es una energía del orden de eV en los metales.
- Por otro lado, la anchura de las bandas de energía, medida mediante medidas de rayos X, da también energías del orden de eV.

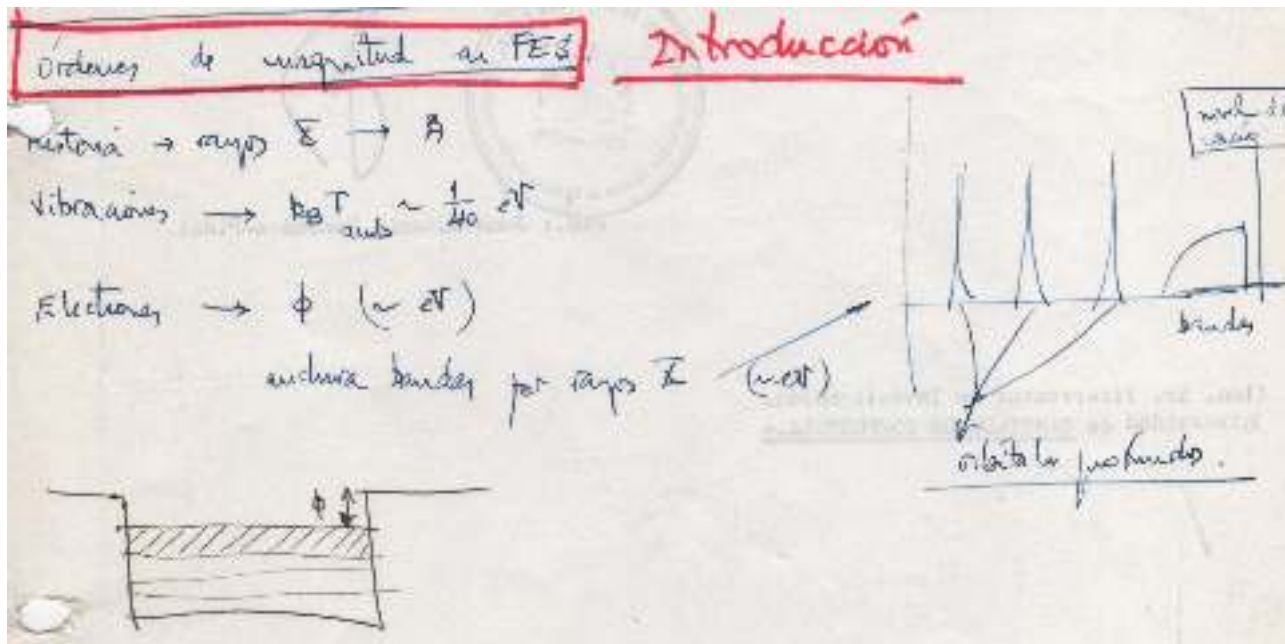


FIGURA: Órdenes de magnitud

B) ¿Qué es la Física del Estado Sólido?

La Física del Estado Sólido tiene un conjunto de características básicas:

1.- Describe sistemas de muchos cuerpos. Si la Física Atómica y Nuclear describen sistemas ya muy complicados, la Física de la Materia Condensada (y, dentro de ésta, la FES) describe sistemas con un número de partículas típico del orden del número de Avogadro por cm^3 .

2.- La FES, que se encuadra dentro de la Física de la Materia Condensada (FMC), se centra en el estudio de los sólidos cristalinos. El estudio de la Física del Estado Sólido es pues una rama de la Física de la Materia Condensada. Esta última trata de sistemas físicos cuya densidad de partículas es del orden de 10^{23} partículas/cm³. Por tanto, los sólidos (cristalinos o no) y los líquidos se incluyen en tales sistemas, ya que el orden de magnitud de sus densidades es justamente ese. En cambio, un gas en condiciones normales de presión y temperatura tiene una densidad aproximada de 10^{-4} a 10^{-5} la de la materia condensada típica.

3.- Por otra parte, y como compensación por lo anterior, las interacciones básicas que aparecen en la FMC son bien conocidas, si bien la solución de sistemas con ese número de partículas está fuera de las posibilidades reales. Por ello, la simplificación enorme que introduce la cristalinidad (el que el sólido sea periódico) es fundamental para el estudio de la FES. Es fundamental plantearse cuáles son los componentes de un sólido y cuáles son las propiedades físicas asociadas a esos componentes (las bandas de energía de los electrones, magnetismo asociado a los espines del sistema, así como el proponer modelos que describan esos componentes y esas propiedades. ¡La FES es una física de modelos!

Todo ello hace que la FES sea una mezcla de Física Cuántica, Física Estadística y Física Atómica.

Importante: hay que entender los órdenes de magnitud de las magnitudes que se medirán en la FES, así como tener una idea de cómo se miden las cosas («sondas»).

4.- El hamiltoniano. Los modelos.

Tenemos, pues, que definir lo antes posible qué es lo que se entiende por un sólido (hablar de un hamiltoniano y de sus propiedades; hablar de qué modelos se utilizan para describir las propiedades, determinar si es necesaria una descripción completamente cuántica del sólido o si se puede utilizar la física semiclásica para describir algunas de sus propiedades).

1.- Cristalinidad

Ya hemos comentado que la FES estudia en particular los sólidos cristalinos, esto es, los sólidos que presentan una estructura ordenada desde el punto de vista microscópico. Aquí podemos distinguir el *orden de corto alcance* del *orden de largo alcance*, refiriéndose el orden a la correlación en las posiciones de los átomos vecinos.

El orden de corto alcance se refiere a materiales amorfos o constituidos por microcristales (estructura cristalina en su interior y orientados al azar), mientras que el orden de largo alcance significa una red regular que se extiende sobre un volumen considerable.

Una de las razones importantes para que existan un gran número de fenómenos distintos relacionados con el estado sólido estriba en que hay muchas estructuras cristalinas que satisfacen una red geométrica (distribución espacial) y un determinado tipo de enlace a la vez.

Sabemos que los sistemas cristalizados han generado interés desde antiguo (formas externas regulares y geométricas, que han hecho sospechar de una cristalinidad básica ya desde el s. XVII; el conocimiento de materiales policristalinos, etc.).

Se conoce, por otra parte, el polimorfismo, que puede entenderse como los distintos estados metaestables de un sistema físico con una determinada estequiometría.

Una de las cosas más importantes que surgen de un estudio empírico de algunas propiedades físicas de los sólidos (por ejemplo, el que sean metales o semiconductores) nos da pistas para suponer una interrelación entre la estructura cristalina y las propiedades físicas del material (si es metálico o semiconductor)

No conviene olvidar, sin embargo, que el tratamiento de los **sólidos amorfos o desordenados** y de los líquidos despierta un interés creciente en los últimos decenios, interés que en muchos casos tiene mucho que ver con las posibles aplicaciones tecnológicas (células solares de SC amorfos, cristales líquidos, etc.).

La razón de que la FES trate mayormente los sólidos cristalinos se basa especialmente en las simplificaciones analíticas que dicha cristalinidad introduce en el problema de describir al número ingente de partículas por centímetro cúbico que tienen los sistemas condensados, simplificaciones que permiten un tratamiento suficientemente sencillo como para ser descrito aquí. En efecto, para casi todas las propiedades que nosotros estudiamos, lo que nosotros buscaremos será la solución de la ecuación de Schrödinger de un sistema de muchas partículas que interaccionan entre sí y con algún campo externo que se le aplique.

En general, las interacciones son bien conocidas, pero el auténtico problema es saber cómo solucionar la ES de un sistema con un número grande de partículas:

- en Mecánica Clásica el problema de tres cuerpos actuando con una interacción gravitatoria no tiene solución analítica exacta.

- en Mecánica Cuántica, el átomo de He (dos electrones interactuantes bajo la acción del campo coulombiano del núcleo) no tiene tampoco solución analítica exacta.

Así las cosas, ¿podemos esperar describir un sistema físico cuya densidad es del orden de 10^{23} partículas/cm³? Evidentemente, hay técnicas para tratar sistemas de muchas partículas, pero exigen un esfuerzo matemático grande que nosotros no intentaremos realizar.¹

2.- Influencia de los constituyentes

Es de esperar que las propiedades características de los átomos libres determinen de alguna manera la naturaleza del sólido del que son constituyentes. Estas propiedades, sin embargo, están muy influenciadas por el entorno de dichos átomos, de modo que pueden variar sustancialmente. Además, hay propiedades físicas que sólo se pueden definir para una colectividad grande de átomos, como por ejemplo la conductividad eléctrica, el ferromagnetismo, el calor específico, las transiciones de fase, etc.

3.- Perfección de los cristales

Hay que hacer notar también que los cristales reales se apartan de la estructura ideal, no solamente por las dificultades que supone el hacer crecer un cristal perfecto y sin impurezas, sino también por razones puramente termodinámicas, como veremos en el curso.

En efecto, en un cristal real hay defectos en la red, dislocaciones, impurezas, etc. y su influencia en las propiedades del cristal es definitiva (recordar las uniones p-n de semiconductores, el color de los cristales, etc.).

1.1. OBJETIVOS DEL CURSO

Podemos plantearnos dos preguntas básicas relacionadas con el estado sólido:

1. ¿Cuál es el estado fundamental de un sólido determinado? ¿Por qué es estable? ¿Cuáles son las fuerzas que mantiene a los átomos en una red?
2. ¿Cómo se comporta el sólido bajo la acción de una influencia externa?

La primera pregunta está relacionada con los conceptos de estructura cristalina, enlace, energía de enlace, cohesión, etc. Pero como cualquier experimento significa interacción y separación del estado fundamental, es difícil contestar a las preguntas (1) si nos olvidamos de la (2). Por consiguiente, hay que estudiar también los fenómenos físicos asociados a la interacción del sólido con campos externos.

¹ Es imposible llevar, además, estas técnicas hasta una precisión razonable.

Y, además, debemos tener conciencia de que lo que hacemos siempre es trabajar con modelos aproximados, desarrollando nuevas propuestas y nuevos enfoques para mejorar dichos modelos. Esto significa que hay que estar al tanto del trabajo experimental que existe sobre el fenómeno que estamos considerando, comparando continuamente los datos experimentales con los cálculos teóricos.

El objetivo general del curso va a consistir en una descripción básica de algunas de las propiedades fundamentales de un sólido, utilizando modelos razonablemente sencillos.

Este conjunto de propiedades y modelos (o de modelos y propiedades) formarán para nosotros las bases que nos permitan captar globalmente muchas de las potencialidades de un sólido cristalino.

Enumeraremos aquí algunas de ellas, que son las que nos van a permitir empezar a acercarnos a la física del estado sólido.

a) Conductividad o resistividad eléctrica

Bajo la acción de un campo eléctrico, el comportamiento de los distintos sólidos es radicalmente distinto. Esta magnitud presenta un rango de variación tan amplio que puede considerarse como el más amplio de las propiedades físicas ordinarias. Así, la resistividad de un metal a bajas temperaturas puede ser del orden de $10^{-10} \Omega\text{-cm}$, mientras que la de un buen aislante es de $10^{22} \Omega\text{-cm}$.

Hay que elaborar, pues, una teoría que nos permita distinguir claramente el porqué comportamiento de los distintos sólidos frente a la conductividad eléctrica.

b) El calor específico

De acuerdo con la física estadística clásica, el calor específico de un sólido debería ser constante (ley de Dulong y Petit). Sin embargo, el comportamiento del calor específico a bajas temperaturas resulta ser proporcional a T^3 en aislantes y va como $\alpha T + \beta T^3$ en el caso de los metales. Discutiremos a lo largo del curso cómo explicar estos resultados.

c) Propiedades de expansión y conductividad térmica de los cristales

Construiremos una teoría de vibraciones de los sistemas cristalinos que explique de manera natural los resultados experimentales de estas propiedades.

d) Superconductividad

Algunos materiales, por debajo de una cierta temperatura, dejan de ofrecer resistencia al paso de la corriente eléctrica.

e) Reflectividad de los cristales iónicos y metales

Estos materiales presentan cambios bruscos en sus curvas de reflectividad, que están directamente relacionados con el hecho de ser cristales iónicos (esto es, que tienen cargas bien definidas en puntos determinados de la red cristalina) o metales (que están formados por un conjunto de electrones que se mueven casi libremente en todo el cristal, de manera que su densidad de carga tiene una distribución espacial muy deslocalizada).

f) Difracción de rayos X y neutrones por la estructura cristalina.

Estas dos *sondas* son muy distintas, y permiten estudiar fenómenos físicos diferentes (la primera interacciona con las partículas cargadas, la segunda con las partículas magnéticas y con los núcleos).

g) Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los sólidos (¿por qué son para- o diamagnéticos?; ¿por qué hay ferromagnetismo?; ¿por qué se producen ordenaciones magnéticas en un cristal?) son de suma importancia, tanto desde un punto de vista teórico como de sus aplicaciones.

h) Defectos

Como ya se ha comentado, su presencia es completamente natural ya que deben aparecer por razones termodinámicas. Estudiaremos la influencia de su aparición en los sólidos, qué propiedades están ligadas a la presencia de imperfecciones o defectos en el cristal.

i) Estudiaremos el por qué del **color de los cristales**.

j) Nos interesaremos también por la **dinámica de los electrones** en el cristal, con ánimo de extraer información de la misma y así poder resolver la doble pregunta que antes se ha planteado acerca de cómo conocer el estado fundamental del cristal y del estudio de los estados perturbados bajo cualquier interacción que nos aleje del mismo.

1.2. EL HAMILTONIANO BÁSICO

Una condición imprescindible para comenzar el estudio de los sólidos cristalinos es que, desde un principio, sepamos definir con total claridad el hamiltoniano que pensamos describe adecuadamente a un sólido; esto es equivalente a decir: **¿qué entendemos por un sólido cristalino?**

Aunque en un principio pudiera parecer que estamos planteando un hamiltoniano ya muy simplificado, hay que saber que esta aproximación al hamiltoniano exacto del sistema es muy razonable si la comparamos con las aproximaciones que nos veremos obligados a realizar posteriormente.²

A.- Dos tipos de electrones

Lo primero que hacemos es distinguir claramente dos tipos de electrones en los sólidos cristalinos (de manera parecida a como ya se hizo al describir la moléculas):

1. los **electrones de valencia**, que son aquellos a los que se les atribuye una contribución importante al enlace químico
2. los **electrones de los iones (o del core)**, que están ligados fuertemente a los núcleos y que por consiguiente no ejercen influencia apreciable en las propiedades del sólido

Esta diferenciación clara entre electrones está basada en las energías de ligadura de los electrones de las distintas capas atómicas, que se muestran en la figura..

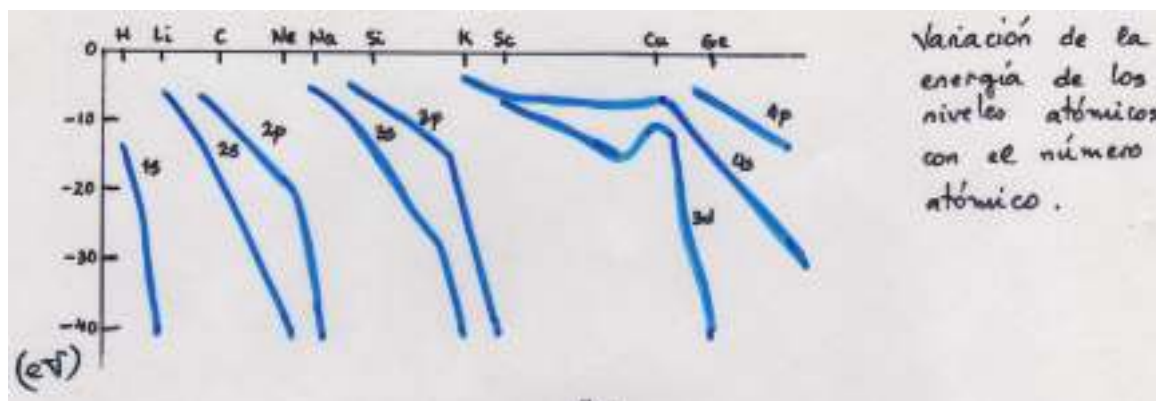


FIGURA: ENERGÍAS ATÓMICAS

² Para darnos una idea, este hamiltoniano es una especie de extensión natural de las aproximaciones que se hicieron en cursos anteriores (por ejemplo, en la asignatura *Física Cuántica II*) para empezar a describir de manera sencilla las moléculas.

En el gráfico vemos una representación de dicha energía de ligadura en función del número atómico de los elementos. Es claro que la energía de los niveles aumenta (en valor absoluto) con rapidez al aumentar Z , lo que indica que los electrones de los niveles profundos de los átomos están cada vez más ligados al núcleo.

Una pregunta que surge inmediatamente es la siguiente: ¿cuáles de estos niveles ven influenciada su energía por la presencia de sus vecinos en la ordenación cristalina del sólido?

- Para responder de una manera cualitativa, podemos hacer una estimación utilizando un modelo muy sencillo.

Sea una cadena lineal de átomos, separados entre sí una distancia a . La figura representa el potencial a lo largo de la cadena (línea roja) y el potencial si cada átomo estuviera infinitamente separado de los vecinos (líneas negras).

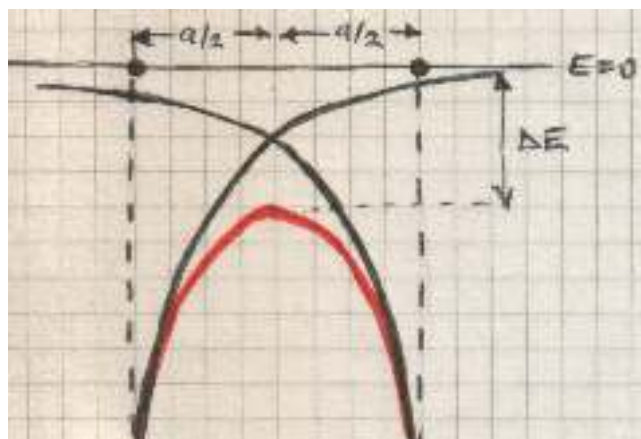


FIGURA: CADENA LINEAL

En el caso de átomos completamente separados, todos los electrones en niveles atómicos con $E < 0$ están ligados a cada núcleo. Ahora, sin embargo, los electrones en niveles cuya energía sea superior a $-\Delta E$ ya no están ligados, por lo que su comportamiento físico es diferente al caso de átomos aislados.

Como en el sistema de la figura observamos que $\Delta E = 4q^2/a$, donde q es la carga del núcleo, tenemos que $\Delta E = 11,5$ eV para $a = 5$ Å y que $\Delta E = 19,2$ eV para $a = 3$ Å. Conociendo los valores típicos de las distancias internucleares en los sólidos, esto nos viene a decir que solamente aquellos niveles electrónicos cuya energía esté en el rango de los 10 – 20 eV por debajo del nivel del nivel de energía cero (que hemos definido como el de los átomos infinitamente separados) van a estar influenciados fuertemente por la presencia de sus vecinos en el cristal, dado que el resto de los electrones van a sufrir un potencial similar al atómico.

- Nótese que esta estimación cualitativa también coincide con lo que conocemos acerca de los valores que toma la *función trabajo* de un metal. Efectivamente, el potencial a lo largo de una línea perpendicular a la superficie y que pase por el centro de los núcleos es la representada en la figura.

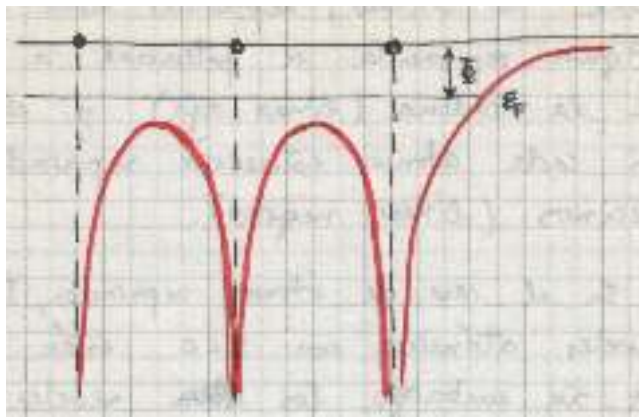


FIGURA: CADENA LINEAL Y FUNCIÓN TRABAJO

Y, dado que los valores típicos de la función trabajo de un metal son $\Phi \simeq 2,4 - 4,5$ eV, ambos órdenes de magnitud coinciden cualitativamente.

Esta separación entre los electrones en niveles de energía superior y aquellos que están en niveles más fuertemente ligados es esencial para el planteamiento del hamiltoniano que queremos resolver. Evidentemente, los electrones internos de los *iones* no van a tener influencia alguna en las propiedades (electrónicas) de los sólidos.

B.- El hamiltoniano básico

Como se dijo más arriba, el objetivo del curso es hacer una descripción básica de un sólido utilizando modelos razonablemente sencillos.

Tenemos, pues, que hacer una aproximación a lo que entendemos que es un sólido para los efectos de esta asignatura. Así, pues, el hamiltoniano que proponemos como modelo de sólido es

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{iones}} + \hat{H}_{\text{electrones}} + \hat{H}_{\text{electron-ion}} \quad (1.1)$$

donde

$$H_{\text{iones}} = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \quad (1.2)$$

es el hamiltoniano de un conjunto de *iones* que interaccionan mediante un potencial V que depende solamente de las posiciones relativas de los iones; la parte

$$H_{\text{electrones}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.3)$$

es el hamiltoniano que describe a los *electrones de valencia o electrones* (como se ve, con interacción coulombiana entre ellos), mientras que el último término,

$$H_{\text{electron-ion}} = \sum_{i,j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j), \quad (1.4)$$

representa la interacción entre los *electrones* y los *iones*, en el supuesto de que se pueda describir mediante un potencial.

Ese **hamiltoniano modelo** tiene ya en su formulación varias aproximaciones (o limitaciones) implícitas, que queremos dejar claras desde un principio:

a) La interacción entre los *iones* **no** se suele poder representar por un potencial. Esto se debe,

principalmente, a que la interacción entre los electrones de las capas cerradas es muy difícil de tratar (entre otras cosas, por el efecto del principio de exclusión de Pauli).

b) La interacción entre *iones* y *electrones* tampoco puede representarse por un potencial sencillo, ya que hay que incluir el efecto que introduce el principio de exclusión de Pauli sobre la interacción entre los electrones de valencia (*electrones*) y los electrones internos (*core*) de los iones (*iones*).³

c) El hamiltoniano describe partículas separadas.

A pesar de ello, más adelante vamos a trocear aún más este hamiltoniano, y distinguiremos entre la posición de equilibrio de los *iones* y su posición instantánea⁴

$$H_{\text{iones}} = H_{\text{ion-ion}}^{eq} + H_{\text{vibrac}} \quad (1.5)$$

$$H_{\text{electro-ion}} = H_{\text{electron-ion}}^{eq} + H_{\text{electron-vibrac}} \quad (1.6)$$

Esta separación del hamiltoniano en trozos nos permitirá estudiar, de manera razonablemente ordenada, distintas propiedades físicas del cristal, asociadas a las distintas partes del hamiltoniano.

1.3. LA NECESIDAD DE ESTUDIAR LA RED CRISTALINA

El primer modelo de sólido que se ha estudiado hasta este momento ha sido el modelo de electrones libres para metales,⁵ que explica razonablemente bien algunas de las propiedades metálicas más conocidas. Sin embargo, hay resultados experimentales en evidente contradicción con los cálculos cuantitativos de dicho modelo.

Haciendo un breve resumen de los que se encuentra en la teoría y de lo que se mide experimentalmente, encontramos:

1. Fallos en los coeficientes de transporte.

- a) Coeficiente Hall. Experimentalmente, depende del campo magnético y de la temperatura, y además el signo del coeficiente no coincide en algunos metales con el predicho para electrones libres. Solamente los metales alcalinos tienen una R_H que concuerda con el modelo.
- b) Magnetoresistencia. En casi todos los casos, la resistencia de un alambre perpendicular a un CM uniforme depende de la intensidad del mismo.
- c) Campo termoeléctrico. No siempre se tiene el mismo signo para Q que el que se obtiene en el modelo.
- d) Ley de Wiedemann-Fanz. Experimentalmente, a temperaturas intermedias, $\kappa/\sigma T$ depende de la temperatura.
- e) Conductividad en corriente continua: depende de la temperatura y de la dirección del campo eléctrico que apliquemos.
- f) Conductividad en corriente alterna: la reflectividad experimental no concuerda con la calculada $\sigma(\omega)$ de electrones libres.

2. Fallos de las predicciones termodinámicas.

- a) Para el calor específico c_v de los metales a baja temperatura ($c_v \simeq \gamma T + AT^3$), hay determinados metales cuyo término lineal en T no tiene nada que ver con el valor de γ de electrones libres.

³ Puede recordarse aquí las dificultades que eso conlleva para el tratamiento de los átomos multieletrónicos en un modelo también muy simplificado: la aproximación de Hartree-Fock.

⁴ Esencialmente, es hablar de nuevo de la aproximación de Born-Oppenheimer que se aplicó en el tratamiento de las moléculas, aún las más sencillas.

⁵ Véase, por ejemplo, la asignatura de *Fundamentos de Física III*

- b) El término en T^3 del gas de Sommerfeld tiene el signo opuesto y es muchísimo menor que el experimental.

Además de esos fallos en las predicciones del modelo de electrones libres, hay dos cuestiones básicas que dicho modelo no explica.

- La primera es: ¿cuál es el número de electrones de conducción por átomo en un metal cuyo elemento constituyente tenga varias valencias químicas?
- La segunda cuestión fundamental es la siguiente: el modelo no explica en absoluto que haya compuestos que no son metálicos. ¿Cuál es la razón, entonces, de que existan semiconductores y aislantes?

Más adelante se verá que si nosotros tomamos en cuenta el campo producido por un conjunto estático de iones, se pueden estudiar las propiedades de transporte de un sólido en teorías en las que se modifican (aunque no de manera drástica) las condiciones del modelo de electrones libres, con el llamado *modelo de Drude y Sommerfeld* y el estudio de la dinámica de los electrones bajo el potencial de la red cristalina. Se encuentra, pues, que la influencia de los iones sobre las colisiones de los electrones solamente es muy notable cuando en la teoría se incluyen los movimientos de los iones (lo que explica la resistividad de los metales y su relación con el modelo de los electrones libres).

Física del Estado Sólido



CAPÍTULO 1

REDES CRISTALINAS

Como se ha dicho en la Introducción, cuando hablamos del *hamiltoniano modelo de un sólido*, podemos establecer un programa de aproximaciones hacia la descripción cada vez más detallada de un sólido. En primer lugar, los electrones, que en el modelo de electrones libres estudiado en cursos anteriores¹ no sufren ningún potencial externo, debemos considerar que se mueven ahora en un potencial estático de los iones de la red cristalina del sólido. Y, posteriormente, debemos estudiar las consecuencias físicas del movimiento de los iones respecto a esa configuración estática.

Pero, antes de entrar en detalles del movimiento de los electrones en un potencial periódico de los iones quietos, habrá que estudiar cuáles son las posibles distribuciones periódicas que pueden encontrarse en la naturaleza. Una de las razones del gran desarrollo de la FES es justamente el que se hayan estudiado los sólidos con estructura cristalina (en contraposición con los sólidos desordenados o con lo líquidos), lo que permite unas técnicas físicas y matemáticas de cálculo mucho más precisas y potentes.

La regularidad de las formas externas de los cristales que se encuentran en la naturaleza (o que se hacen crecer en los laboratorios) predispuso ya en el siglo XVII a la creencia de que los cristales estaban constituidos por un repetición de bloques idénticos. Hoy en día sabemos que los bloques que se repiten para formar el cristal son átomos o grupos de átomos, de forma que los cristales son distribuciones periódicas tridimensionales de (grupos de) átomos.²

En la naturaleza, los sistemas físicos presentan interacciones entre sus componentes. El estudio de las interacciones (interacción electrón-electrón; interacción dipolo-dipolo entre moléculas, etc.) nos dará lugar a un sistema de ecuaciones que, por condiciones de energía mínima, nos define las distancias entre los átomos, la distribución de los mismos en el espacio (esto es, la red cristalina que forman), la fase en la que el sistema se encontrará, etc.

Todo esto nos quiere decir que, en principio, cada material tienen perfectamente determinada cuál es su estructura cristalina, y el **polimorfismo** solamente se da en casos de equilibrio metaestable en los que la vida media del estado metaestable puede ser muy grande.

Hay que hacer notar aquí que la estructura cristalina y las propiedades físicas están estrechamente relacionadas. Por ejemplo, en los metales la estructura es tal que su enlace es prácticamente no direccional y esto permite que sus propiedades físicas sean prácticamente isotropas y que los metales no tengan una dirección privilegiada.

1.1. RED DE BRAVAIS

El concepto que especifica la manera en la que los bloques idénticos se agrupan para constituir el cristal es el de *red de Bravais*. Este concepto solamente está relacionado con la **geometría de la estructura periódica subyacente al cristal**.

¹ Véase, por ejemplo, la asignatura de *Fundamentos de Física III*

² Sin embargo, la apariencia externa de un cuerpo no es suficiente para asegurar o no su cristalinidad, ya que es corriente que una muestra esté constituida de pequeños elementos que a escala microscópica son muy grandes y que contienen un gran número de iones con una distribución periódica tridimensional. Estos estados **policristalinos** se encuentran más comúnmente que los **cristales monocristalinos**, en los que la periodicidad es perfecta en todo lo ancho y largo de la muestra.

Daremos **dos definiciones equivalentes**³

a) Una red de Bravais es una distribución discreta e infinita de puntos dispuestos de tal manera que la distribución aparece idéntica sea cual fuere el punto de dicha distribución desde el que la miremos.

b) Una red de Bravais es un conjunto discreto de vectores, no coplanarios, que forman un conjunto cerrado en las operaciones de adición y sustracción. Por consiguiente, un vector (o punto) de la red de Bravais lo podemos construir con una base de tres vectores no coplanarios, con coeficientes enteros. Estos vectores $\mathbf{a}_i$ los llamaremos **vectores primitivos** y cumplen que

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

siendo $\mathbf{R}$ un vector cualquiera de la red de Bravais (los n_i son enteros)

- Es interesante recalcar que la red de Bravais tiene como condición que tanto la **forma** como la **orientación** de la distribución de sus puntos ha de permanecer idéntica cuando pasamos de un punto a otro de la red. Veamos esto en un ejemplo de una red bidimensional.

Un ejemplo bidimensional sencillo es una red formada por un conjunto de hexágonos yuxtapuestos (esta red tiene simetría hexagonal). En la figura se observa que los puntos señalados tienen un entorno diferente y por lo tanto esta red **no** es de Bravais.

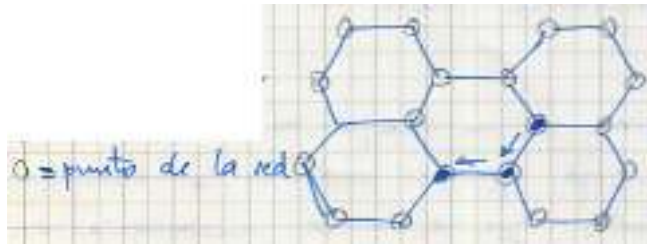


FIGURA Red hexagonal 2D (no centrada)

Sin embargo, si añadimos un punto en cada uno de los centros de los hexágonos, sí se conserva tanto la forma como la orientación de la red vista desde cualquiera de los puntos de la misma: por consiguiente, esta nueva red sí es una red de Bravais. Nótese que esta nueva red tiene simetría triangular.

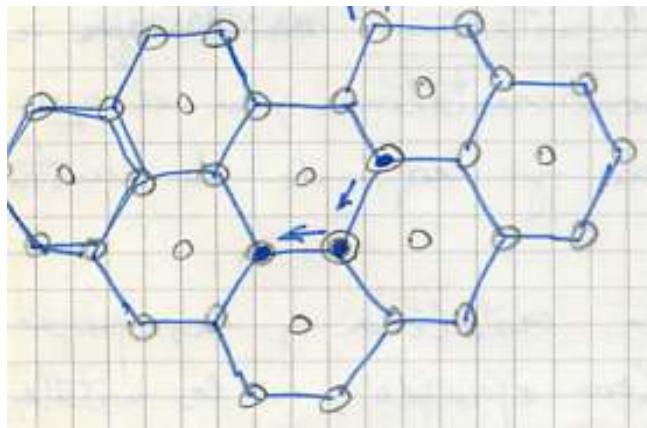


FIGURA Red hexagonal 2D (centrada)

³ En los problemas se demuestra que lo son.



FIGURA Dos elecciones posibles de vectores base para la red hexagonal 2D (centrada)

Hay que tener en cuenta que los **vectores base** que nos definen la red de Bravais **no son de ninguna manera únicos**, y sin embargo no por ello deja de cumplirse la primera definición (esto se ve con claridad en la figura anterior, que es el caso de la red de Bravais 2D hexagonal, donde se ven dos posibles elecciones de vectores base).

- Pensemos en otro caso en tres dimensiones: el de una **red cúbica centrada en el interior (BCC)**, que se forma añadiendo a una red cúbica simple (SC) un punto en el medio de cada cubo (véase la figura).

Cabría pensar que los puntos B del centro de cada cubo ven la red de manera distinta que los puntos A de los vértices de los cubos. Pero sabemos que los puntos B de los cubos que rodean al cubo de la figura constituyen también un cubo: la estructura puede verse entonces como hexaedros A con un punto B en su centro o hexaedros B con un punto A en su interior: así, pues, la red BCC es una red de Bravais.

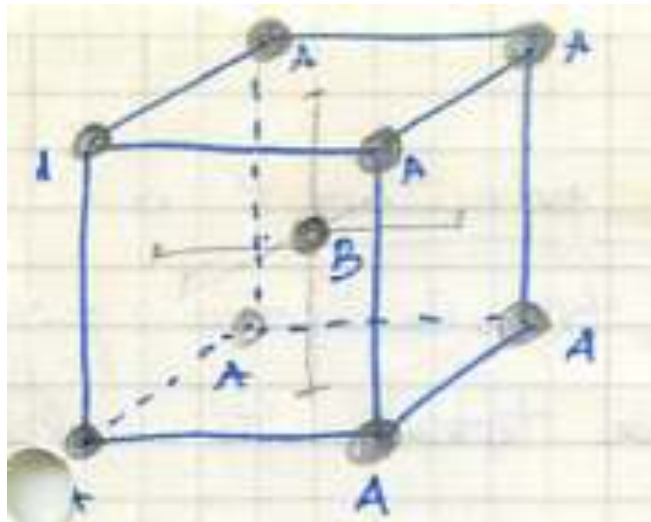


FIGURA Celda unidad de una red BCC

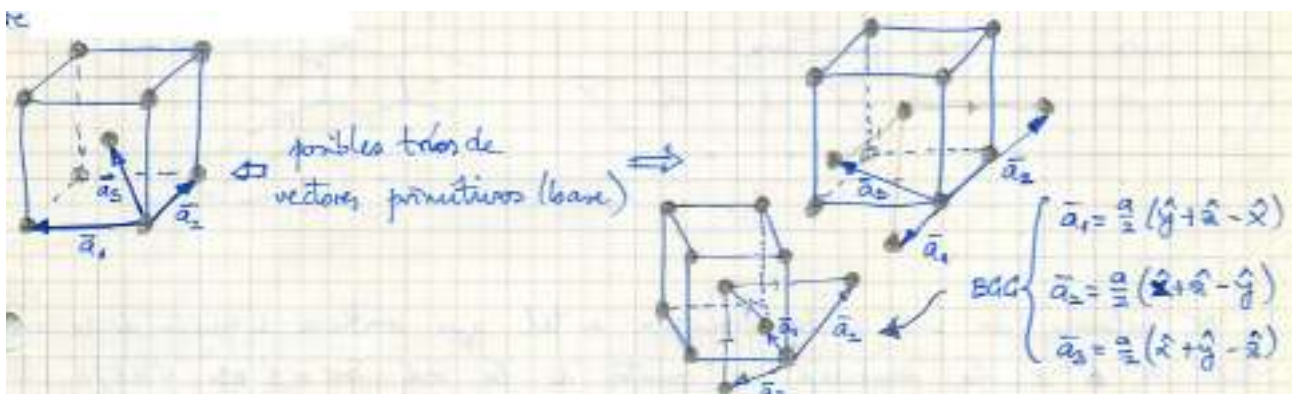


FIGURA: Celda unidad BCC, distintas tripletas de vectores primitivos

• Discutamos ahora el caso de la **red cúbica centrada en las caras (FCC)**, que se obtiene de la red cúbica añadiéndole un punto en cada una de las seis caras del cubo. Pero los puntos que están en el interior de las caras forman también una red cúbica, en cuyas caras están los puntos que antes constituían la red original.

Así, pues, la red FCC es una red de Bravais también.

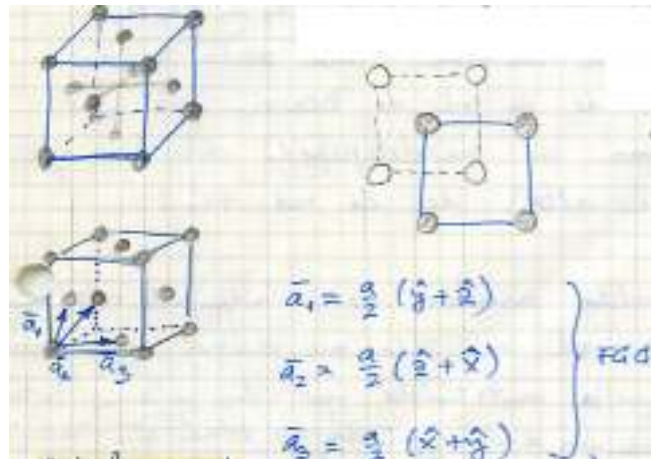


FIGURA: Celda unidad FCC

• Red hexagonal en tres dimensiones

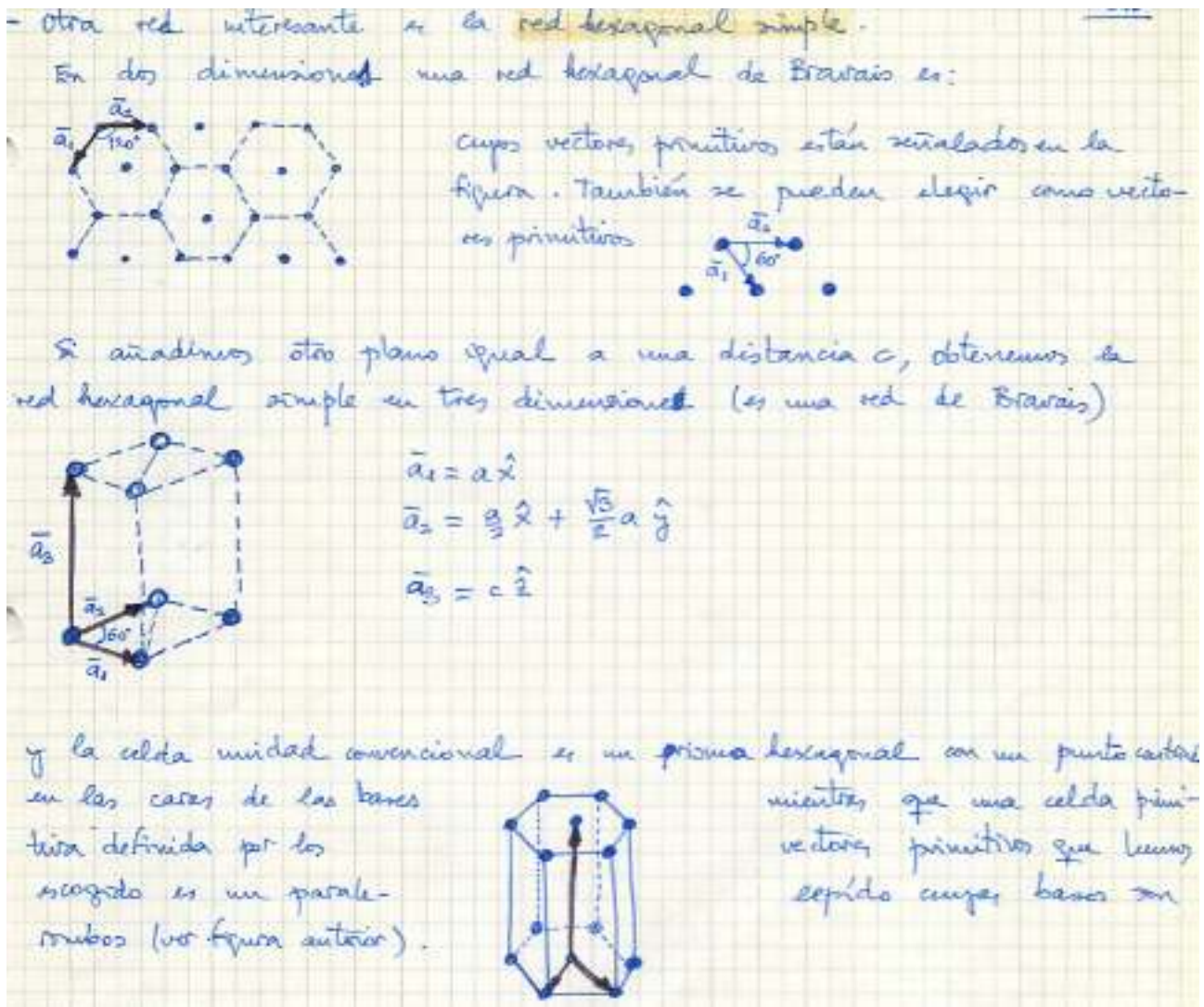


FIGURA: Red hexagonal simple

- Se llaman **vecinos más próximos** en una red de Bravais a los puntos más cercanos a un punto dado (el carácter periódico de la RB nos indica entonces que cada punto de la red tiene el mismo número de vecinos más próximos). A ese número de vecinos más próximos, que es una propiedad intrínseca de la red, se le llama **número de coordinación** de la red.⁴

1.2. CELDA (UNIDAD) PRIMITIVA

Vamos a definir ahora lo que entendemos por **celda primitiva o celda unidad primitiva**: es el volumen de espacio que, trasladado por los vectores que constituyen una red de Bravais (RB), rellena totalmente el espacio, sin solapamientos ni huecos.

Es evidente que una celda primitiva debe contener un punto de la red de Bravais (o estar construida de forma que comparta M puntos con M celdas primitivas). También está claro que no hay elección única para una celda primitiva, pero cualquiera de ellas ha de tener el mismo volumen: si δ es la densidad de puntos de la red, el volumen v de la celda primitiva es tal que contiene un punto de la RB, por tanto se cumple que $v \delta = 1$ y por consiguiente, $v = 1/\delta$.

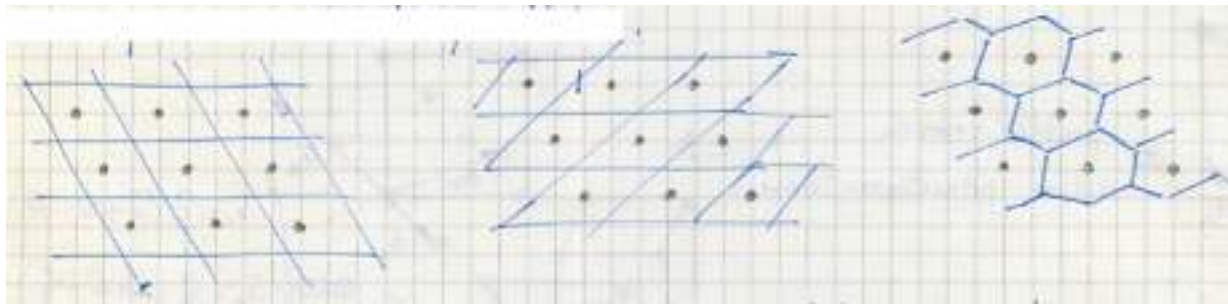


FIGURA: Distintas celdas primitivas

Una posible elección de la celda primitiva (obvia, por otra parte) es escoger el volumen del espacio definido por los puntos $\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$, siendo $x_i \in [0, 1]$.

Pero esto nos priva de tener una celda unidad primitiva que tenga la simetría de la RB. Así, por ejemplo, en la FCC obtendríamos un paralelepípedo oblicuo, que no posee simetría cúbica (que es más alta) de la red FCC.

Otra posible elección de celda primitiva es la siguiente: trácense los segmentos que unen un punto de la red con todos sus vecinos más próximos; entonces una celda primitiva es aquella formada por el volumen del espacio que queda dentro de los planos bisectores de aquellos segmentos (la celda será, pues, el menor poliedro que definan esos planos).

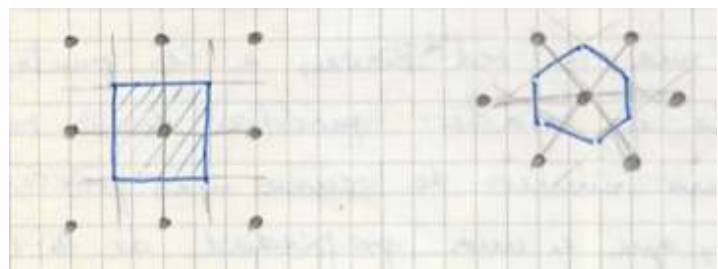


FIGURA: Celda unidad de Wigner-Seitz

Como esta construcción no se refiere en absoluto a los vectores que generan la red, sino solamente a la red misma, la celda primitiva así construida (llamada **celda de Wigner-Seitz**) tiene **toda** la simetría de la RB.

⁴ Nótese que se puede hablar de una red con un número de coordinación bien definido, aunque la red no sea una RB. Solamente se necesita que todos los puntos de la red tengan un número de vecinos más próximos igual para todos, y esa red tendrá un número de coordinación bien definido.

Ejemplo

- Red hexagonal simple en tres dimensiones

Ya se ha comentado que en 2D una red hexagonal de Bravais es

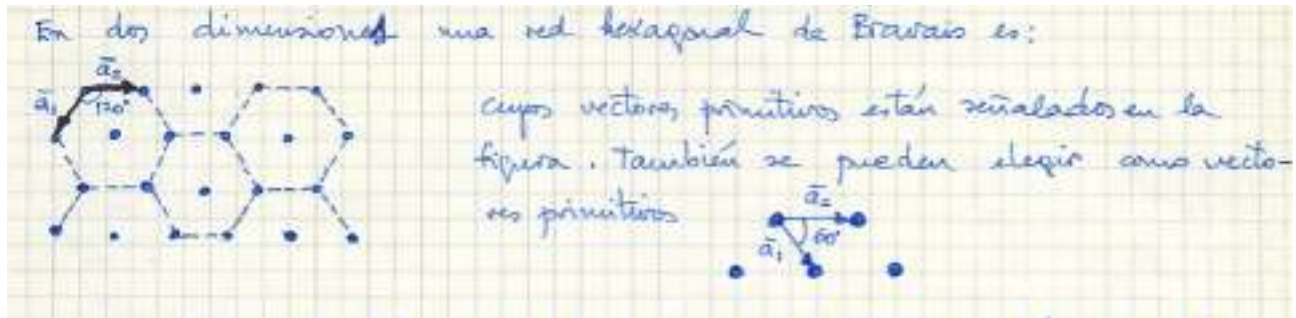
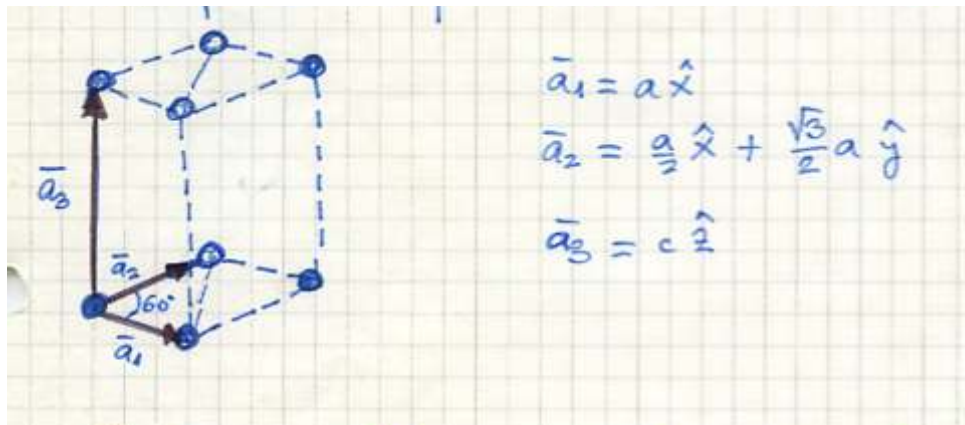


FIGURA Red hexagonal 2D (centrada)

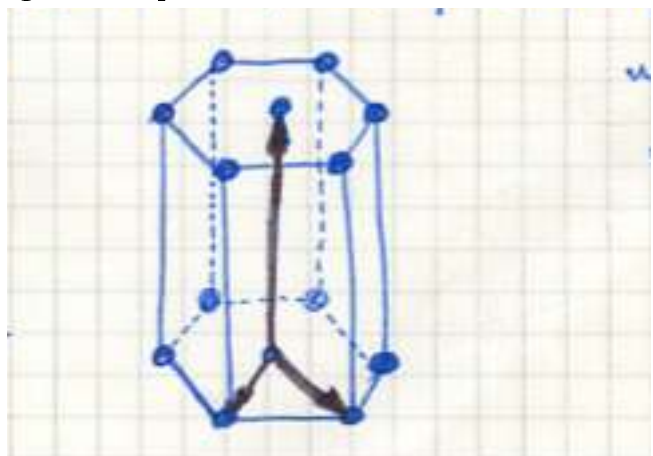
que corresponde a una red hexagonal centrada, y cuyos vectores primitivos están señalizados en la figura (que muestra otra elección posible de vectores primitivos).

Si añadimos otro plano igual, paralelamente y separado una distancia c , obtenemos una red hexagonal simple en 3D (es una RB)



Red hexagonal simple

y la celda unidad convencional es un prisma hexagonal con un punto centrado en las caras de las bases, mientras que una celda primitiva definida por los vectores primitivos que hemos escogido es un paralelepípedo cuyas bases son rombos (ver figura anterior).



Prisma hexagonal

1.3. CELDA (UNIDAD) CONVENCIONAL

Como ya se ha dejado entrever, en muchos casos es útil preservar la simetría de la RB definiendo «celdas unidad» que no son primitivas, llamadas **celdas unidad convencionales**.

Estas celdas rellenan el espacio completamente cuando son trasladadas por un **subconjunto** de los vectores que definen la RB. Por consiguiente, la celda unidad convencional es de tamaño mayor que el tamaño de la celda primitiva pero tienen la simetría de la red.

Para el caso de las redes de Bravais BCC y FCC se definen las celdas convencionales formadas por los cubos que nos permitieron definir cómo son esas redes:

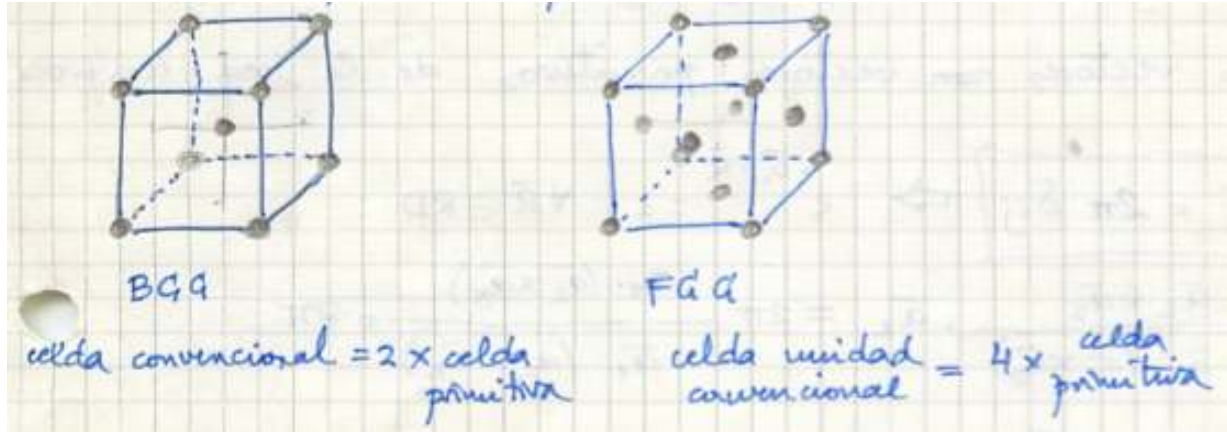


FIGURA: Celdas convencionales

Se definen las *constantes de la red* como los números que especifican el tamaño de la celda unidad convencional (en cristales cúbicos, la longitud a de sus aristas).

Nótese que, en el caso de la red cúbica simple, la celda unidad convencional y la primitiva coinciden.

1.4. LA RED RECÍPROCA

Vamos a introducir ahora el concepto de **red recíproca** (RR) de una RB. Se llama red recíproca al conjunto de vectores $\mathbf{G}$ que satisfacen que

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (1.2)$$

para todos los vectores $\mathbf{R}$ de una RB.

El nombre *recíproco* viene de las dimensiones del espacio donde están definidos esos vectores (inverso del espacio real).

A este conjunto de vectores $\mathbf{R}$ de la RB respecto a los que definimos la RR se le llama «red directa» en relación a su red recíproca.

Dada la definición de la RR, si escogemos un vector de posición cualquiera $\mathbf{r}$, la RR es el conjunto de vectores $\mathbf{G}$ que dan ondas planas con la periodicidad de la RB, puesto que

$$e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.3)$$

y por tanto $\mathbf{G}$ forma ondas planas con periodicidad $\mathbf{R}$, la periodicidad de la RD.

- La RR es también una RB. Para demostrarlo, consideremos una RD que es una RB, con vectores primitivos $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, y construyamos los vectores

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad ; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad ; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (1.4)$$

y verifiquemos que estos vectores son vectores primitivos de la red recíproca.

Se tiene que

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \implies e^{i\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad \forall \mathbf{R} \in RD \quad (1.5)$$

(¡compruébeselo!).

Los vectores $\mathbf{a}_i$ no son coplanarios, por lo que los $\mathbf{b}_i$ tampoco lo son y forman una base del espacio recíproco. Por tanto, un vector $\mathbf{k}$ cualquiera del espacio recíproco puede expresarse como

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3 \quad (1.6)$$

con los valores $k_i \in \mathbb{R}$ (en principio). Si multiplicamos este vector $\mathbf{k}$ por uno cualquiera de la RD ($\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, con los n_i enteros),

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = (k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3) \cdot 2\pi \quad (1.7)$$

Ahora bien, $\mathbf{k}$ será un vector de la RR si se cumple que $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1$, $\forall \mathbf{R} \in RD$. Esto nos dice que el paréntesis anterior debe ser un entero y que, por lo tanto, debe cumplirse que $k_i \in \mathbb{Z}$ para que $\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3$ sea un vector de la RR.

Por consiguiente, **la RR es una RB, y uno de los posibles conjuntos de vectores primitivos es el conjunto $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$.**

- Como la RR es también una RB podemos construir a su vez su recíproca. Esta recíproca resulta ser la red directa original de la que habíamos partido. Para demostrarlo, sabemos que los vectores $\mathbf{P}$ que son los recíprocos de la RR $\mathbf{G}$ han de ser tales que cumplan $e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{G}} = 1$ para todos los vectores $\mathbf{G}$ de la RR. Por dimensiones, los vectores $\mathbf{P}$ están en el espacio directo, pero vamos a suponer que **no** pertenecen a la RD. Eso significa que la expresión $\mathbf{P} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$ ha de tener algún $x_i \notin \mathbb{Z}$. Si eso es cierto, y dado que la relación $e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{G}} = 1$ ha de ser válida para cualquier vector $\mathbf{G}$ de la RR, escogemos el vector de la RR $\mathbf{b}_i$ y obtenemos que $e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{b}_i} = e^{2\pi i x_i} \neq 1$, en contradicción con lo que se ha dicho antes (al afirmar que $\mathbf{P}$ pertenecía a la RR de la RR).

Nota 1: el volumen de la celda primitiva de la RR es $(2\pi)^3/v$, siendo v el volumen de la celda primitiva en la red directa. En efecto, sabemos que $|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = v$ (ya que es el volumen encerrado por los vectores $\mathbf{a}_i$), de manera que

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (1.8)$$

Nota 2: La celda primitiva de Wigner-Seitz de la red recíproca se llama **primera zona de Brillouin (PZB)**, nombre que solamente se da a esta celda primitiva del espacio recíproco (como se ha dicho, en el espacio directo se le llama celda de Wigner-Seitz).

También existen la segunda, tercera, ... zonas de Brillouin, que corresponden al conjunto de regiones disjuntas del ER a las que se llega atravesando uno, dos, ... planos de Bragg distintos.⁵ Cada una de esas regiones tiene el mismo volumen que la PZB. Dado que se usan mucho menos frecuentemente que la PZB, a ésta se le llama muchas veces «zona de Brillouin».

⁵ Un plano de Bragg es un plano del ER que bisecta un vector de la RR, $\mathbf{G}$. Se verá que este plano definirá la condición de von Laue en la difracción de los rayos X en cristalografía.

Ejemplos de redes recíprocas

Ejemplos

cúbica simple (arista = a) $\longrightarrow$ cúbica simple (arista = π/a)
 $\bar{a}_1 = a\hat{x}$; $\bar{a}_2 = a\hat{y}$; $\bar{a}_3 = a\hat{z}$ $\quad \quad \quad$ $\bar{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}$; $\bar{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y}$; $\bar{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z}$

FCC (a = arista celda convencional) $\longrightarrow$ BCC (arista = $4\pi/a$)
 $\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$; $\bar{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})$; $\bar{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$ $\quad \quad \quad$ $\bar{b}_1 = \frac{4\pi}{2a}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$; $\bar{b}_2 = \frac{4\pi}{2a}(\hat{x} + \hat{z} - \hat{y})$
 $\bar{b}_3 = \frac{4\pi}{2a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$

BCC (arista conv = a) $\longrightarrow$ FCC (arista = $4\pi/a$)

Como vemos por estos ejemplos (que el estudiante debe trabajar y verificar los factores de escala entre la RD y la RR),

- la red SC es la red recíproca de una red SC,
- la BCC es la recíproca de la FCC y, finalmente,
- la FCC es la recíproca de la BCC (como ya sabíamos por el resultado anterior).

1.5. PLANOS CRISTALINOS

Para cualquier red de Bravais, tres puntos no colineales de la misma definen un **plano reticular** o **plano de la red**. Dada la simetría translacional de la RB, este plano contiene infinitos puntos de dicha red, puntos que constituyen una RED bidimensional sobre dicho plano.

Llamamos **familia de planos reticulares** a un conjunto de planos de la red, paralelos e igualmente separados, de forma que cualquier punto de la red está en alguno de dichos planos. Es claro también que un plano cualquiera de la red pertenece a una familia de tales planos reticulares.

Ahora bien, una red puede caracterizarse por más de una familia de planos reticulares, y hay una relación directa entre los vectores de la RR y los planos reticulares, expresada en el siguiente teorema:

a) Sea una familia de planos reticulares Π , separados una distancia d . Entonces, existen vectores de la RR que son perpendiculares a estos planos; el más corto de ellos tiene una longitud $2\pi/d$.

b) De igual manera, si $\mathbf{G}$ es un vector de la RR, entonces existe una familia de planos reticulares perpendiculares a $\mathbf{G}$ que están separados una distancia d , siendo $2\pi/d$ el módulo del vector de la RR que es el más corto paralelo a $\mathbf{G}$.

Demostración:

a) Consideremos la función $f_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$, siendo $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{d}\hat{\mathbf{n}}$ ($\hat{\mathbf{n}}$ es el versor perpendicular a la familia de planos Π). Esta función es periódica, de periodo $2\pi/|\mathbf{K}| = d$, y por lo tanto toma los mismos valores sobre los planos de la familia Π perpendiculares a $\mathbf{K}$.

Elijamos el punto de la RD $\mathbf{r} = \mathbf{0}$. Entonces, $f_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = 1$, lo que indica que ese punto pertenece a un plano de la familia Π y que el valor de la función $f_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ es 1 en todos los planos. Como esos planos contienen la totalidad de la RD, entonces se cumple que $f_{\mathbf{K}}(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$, $\forall \mathbf{R} \in \text{RD}$ y, por lo tanto, $\mathbf{K}$ es un vector de la RR.

Ahora bien, ¿este $\mathbf{K}$ es el más corto de los vectores de la RR que son perpendiculares a la familia de planos Π ? Supongamos que existiera un $\mathbf{G}$ de la RR tal que $|\mathbf{G}| < |\mathbf{K}|$ y que es paralelo a $\mathbf{K}$. Entonces, los planos definidos por la ecuación $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = 1$ tienen una

separación mayor que d , ya que $2\pi/|\mathbf{G}| > d$ y esto significa que $f_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ no da los mismos valores en toda la familia de planos Π de la que partimos. Así, existirá algún $\mathbf{R} \in \text{RD}$ tal que $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} \neq 1$ y por tanto $\mathbf{G} \notin \text{RR}$.

b) Sea $\mathbf{K} \in \text{RR}$ el más corto de los vectores de la RR en una dirección dada. La relación $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$, donde $\mathbf{r}$ representa un punto cualquiera del ED, nos define un conjunto infinito, paralelo y discreto, de planos, cuya separación llamaremos d .

Si $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ el valor de $\mathbf{K}\cdot\mathbf{r} = 2\pi n$, con $n \in \mathbb{Z}$. Para cada n hay un plano perpendicular a $\mathbf{K}$ que da $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$. Supongamos dos planos de ese tipo consecutivos, esto es, que para $\mathbf{r}$ en el plano Π_1 se cumple $\mathbf{K}\cdot\mathbf{r} = |\mathbf{K}|D = 2\pi n$ (D es la distancia desde el origen al plano Π_1), mientras que para $\mathbf{r}$ en el plano Π_2 se cumple $\mathbf{K}\cdot\mathbf{r} = |\mathbf{K}|(D+d) = 2\pi(n+1)$ (ahora $D+d$ es la distancia desde el origen al plano Π' , separado d del Π). En resumen, $|\mathbf{K}| = 2\pi/d$ y los planos definidos por la relación $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ están separados una distancia $d = 2\pi/|\mathbf{K}|$ y son perpendiculares a $\mathbf{K}$.

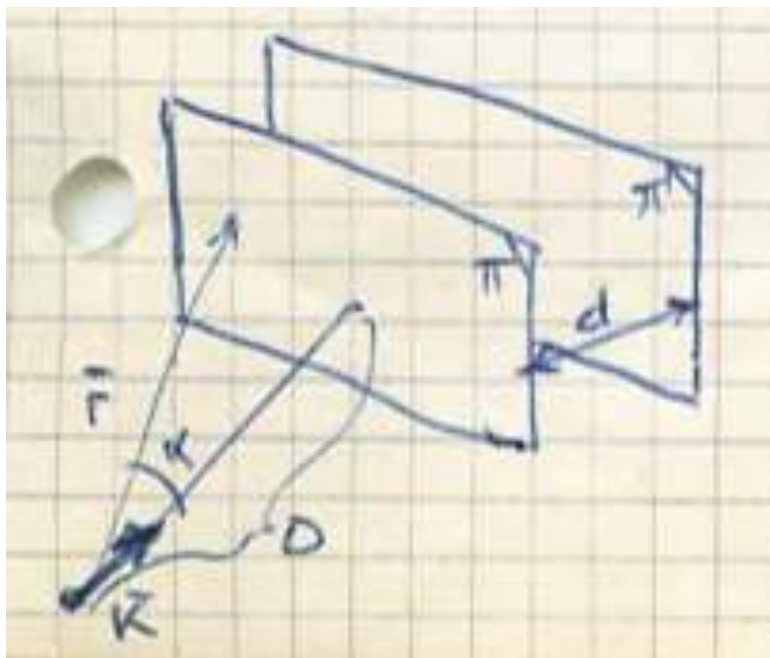


FIGURA: Planos cristalinos y $\mathbf{K}$

Por otra parte, $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ nos define al menos el conjunto $\mathbf{R}$ de los puntos de la RD. Por tanto, los planos Π anteriores incluyen a una familia de planos reticulares.

Ahora bien, los planos reticulares que estamos considerando están separados por ejemplo una distancia md (siendo d la distancia entre los planos definidos por $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$), y según la primera parte del teorema, habrá un vector de la RR de longitud $2\pi/(md)$ que es perpendicular a estos planos.

Esto contradice la suposición de que nuestro $\mathbf{R}$ sea el más corto de los vectores de la RR con esta propiedad: por consiguiente, la distancia entre los planos reticulares es obligadamente d , de forma que el conjunto de planos del espacio que verifican que

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1 \quad (1.9)$$

para el vector $\mathbf{R}$ más corto en esa dirección del ER coincide con la **familia de planos reticulares** cuya separación es d .

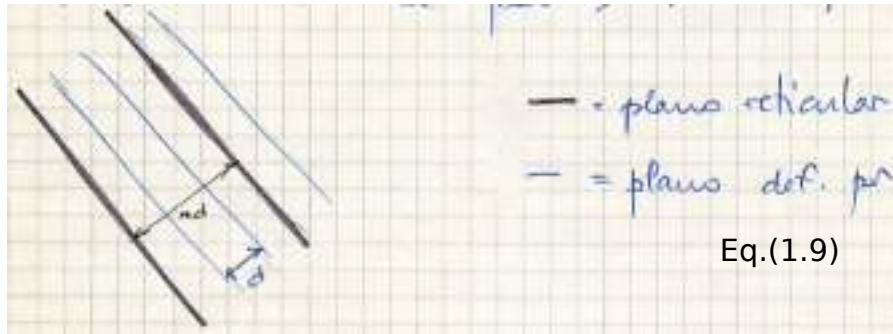


FIGURA: Planos reticulares y planos def. por (1.9)

Como consecuencia del teorema, tenemos que **todo vector de la RR es normal a una familia de planos reticulares de la RD.**

Además, si las componentes de un vector $\mathbf{G}$ no tienen un divisor común (por ejemplo, el vector de componentes (3,1,0) o el de componentes (1,0,0)) resulta que la distancia interplanar de dichos planos es inversamente proporcional a $|\mathbf{G}|$.

- Es claro entonces que los **planos más poblados** de puntos de la red son aquellos que están más separados⁶ y por lo tanto estos planos, que son los más importantes de la red, corresponden a los vectores de la red recíproca más pequeños.

- Definimos los **índices de Miller de un plano reticular** como las coordenadas del vector de la RR que sea normal a ese plano y que sea el más corto (es es, que sus componentes no tengan ningún factor común).

Nota: las coordenadas son respecto a un conjunto determinado de vectores primitivos de la RR, de forma que los índices de Miller h , k y l dependen de la elección de vectores primitivos $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$.

Notación para los planos de la red

– Los índices de Miller (h, k, l) o (hkl) se escriben con el signo negativo que pudieran tener sobre el número en cuestión (esto es, si hay que escribir -2 se escribe $\bar{2}$).

– Las *direcciones reticulares* se especifican entre corchetes cuadrados: $[n_1n_2n_3]$, donde $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ es la dirección considerada.

– El conjunto de *planos cristalinos* de índice (hkl) que se generan con las operaciones de simetría que dejan a un sistema cristalino invariante se denotan por $\{hkl\}$.

De igual manera, $\langle n_1n_2n_3 \rangle$ nos indica el conjunto de direcciones obtenidas al aplicar las simetrías del cristal a $[n_1n_2n_3]$.

⁶ Ya que la densidad de nodos en la red es constante.

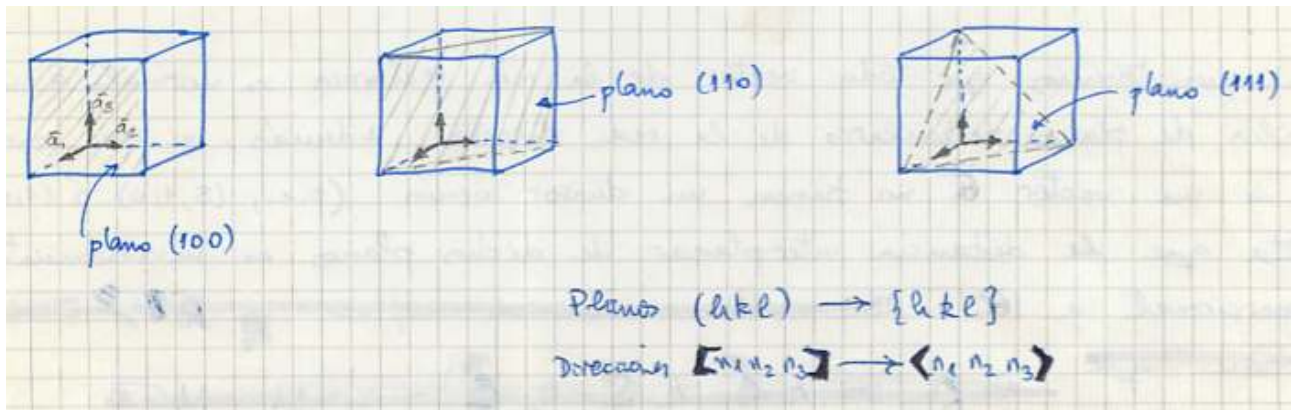


FIGURA: Notación para los planos reticulares

• Nota sobre las zonas de Brillouin

Hemos definido la primera zona de Brillouin (PZB) como la celda de Wigner-Seitz del ER. Por consiguiente, será la zona del ER contenida por los planos bisectores de los vectores de la RR más pequeños (se trazan los vectores desde el origen de la RR hasta los puntos más próximos de la misma y luego se trazan sus planos bisectores).

– Por consiguiente, si $\mathbf{G}$ es uno de esos vectores de la RR, el plano bisector de $\mathbf{G}$ está definido por la ecuación

$$\mathbf{k} \cdot \frac{1}{2}\mathbf{G} = \left(\frac{1}{2}\mathbf{G}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \iff 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad (1.10)$$

siendo $\mathbf{k}$ un vector del ER cuyo extremo está en dicho plano (véase la figura).

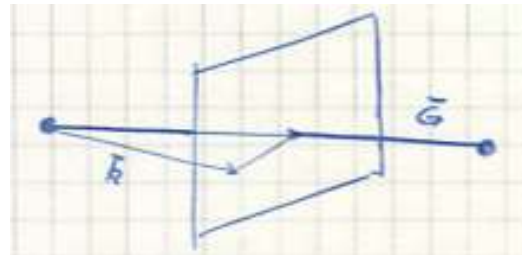


FIGURA: Frontera de ZB

– Consideremos ahora dos vectores $\mathbf{k}$ y $\mathbf{k}'$ del ER, que tengan el mismo módulo. Para que $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ sea un vector $\mathbf{G}$ de la RR se tendrá que

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G} \implies k'^2 = k^2 + G^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} \implies 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2, \quad (1.11)$$

de donde podemos concluir que para que dos vectores del ER de mismo módulo tengan como diferencia un vector $\mathbf{G}$ de la RR, **ambos** vectores han de tener sus extremos sobre el plano bisector de $\mathbf{G}$, esto es, **los extremos de ambos vectores han de estar en la frontera de una zona de Brillouin.**

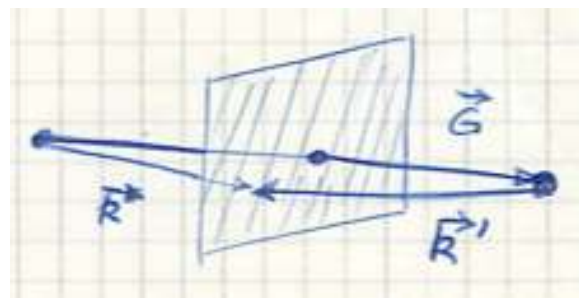


FIGURA: Frontera de ZB

CAPÍTULO 2

ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Es evidente que en la naturaleza no siempre se encuentran redes de Bravais como constituyentes de los cristales, lo que significará que solamente se repetiría un componente determinado en todo el cristal.

Los sólidos son estructuras físicas, y no un conjunto de puntos matemáticos. Por eso, un cristal puede describirse midiendo la RB (que nos da la estructura geométrica subyacente en el cristal) junto con la descripción de átomos, moléculas, iones, etc. que hay en cada celda primitiva que se repite.

Por lo tanto,

$$\text{estructura cristalina} = \text{red de Bravais} + \text{base}$$

donde se ha llamado **base** al conjunto de átomos, moléculas, iones, etc. que se repiten indefinidamente para formar el cristal.

El número de elementos que tienen la base del cristal puede ser muy grande (en algunos cristales de proteínas pueden contener del orden de 10^5 átomos) y lo que importa distinguir aquí es que es la RB la que nos da la estructura periódica del cristal. Esto nos permitirá, posteriormente, en experimentos en los que se intenta descubrir la estructura de un sólido cualquiera, distinguir entre la contribución de la parte periódica (red de Bravais) y la contribución de la base del cristal.

Por otra parte, esta definición de la estructura cristalina nos permite clasificar ciertas RB distintas como variantes de la misma red, pero con distinta base:

- la RB **BCC** puede considerarse como una estructura cristalina compuesta por una RB SC más una base diatómica situada en $[0, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})]$.
- la RB **FCC** puede considerarse como una estructura cristalina compuesta por una RB SC más una base de cuatro puntos, $[0, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})]$.

2.1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Expondremos en este apartado algunas de las estructuras cristalinas más sencillas, con bases monoatómica y diatómicas.

A) Estructuras con un solo tipo de átomo

2.1.1. Estructuras cúbicas

• Estructura cúbica simple (SC)

Corresponde a una red de Bravais en la que la posición de los átomos coincide con los puntos de la red.

• Estructura cúbica centrada en el interior (BCC)

La red de Bravais **BCC** puede considerarse como una estructura cristalina compuesta por una red de Bravais SC más una base diatómica situada en $[0, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})]$.

• Estructura cúbica centrada en las caras (FCC)

La red de Bravais **FCC** puede considerarse como una estructura cristalina compuesta por una RB SC más una base de cuatro puntos, $[0, \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x})]$.

• Estructura del diamante

Consiste en un red FCC con una base doble, $[(0, 0, 0), \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})]$, si bien puede considerarse como dos redes FCC entrecruzadas de forma que una de ellas se ha desplazado a lo largo de la diagonal principal de la otra una longitud igual a $1/4$ de la diagonal.

La celda convencional es una FCC con base doble. La distribución de los puntos de la red es la que cada punto tiene cuatro vecinos más próximos, situados en los vértices de un tetraedro.

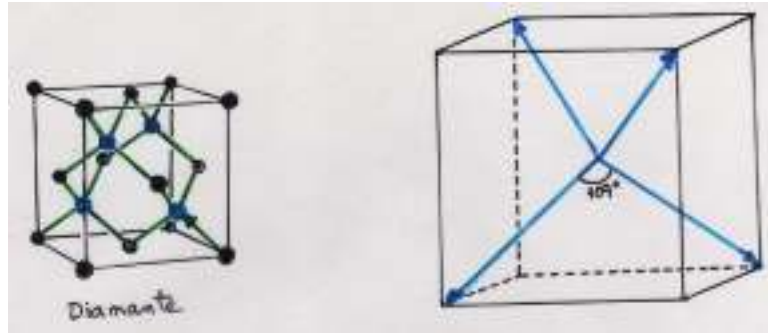


FIGURA: Estructura del diamante

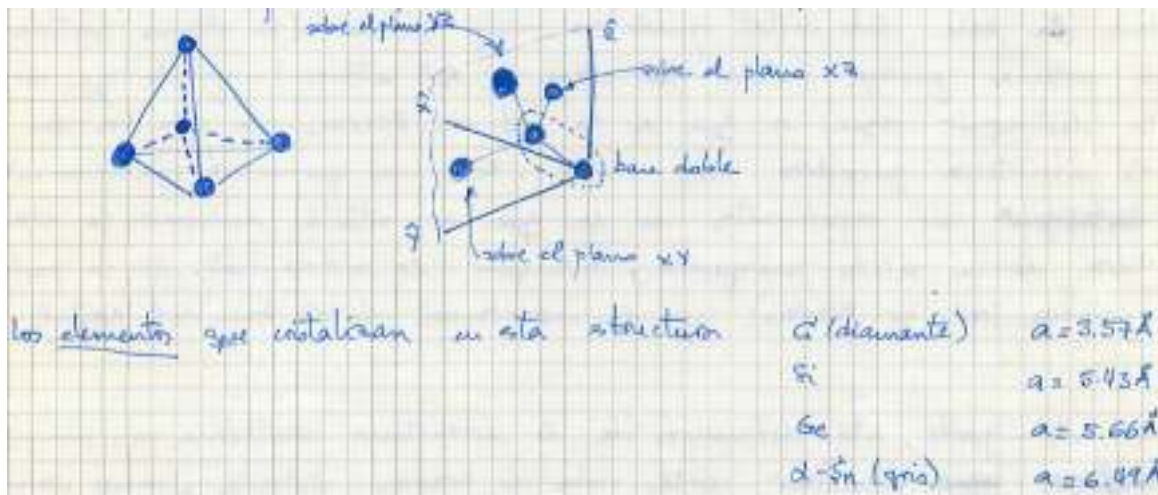


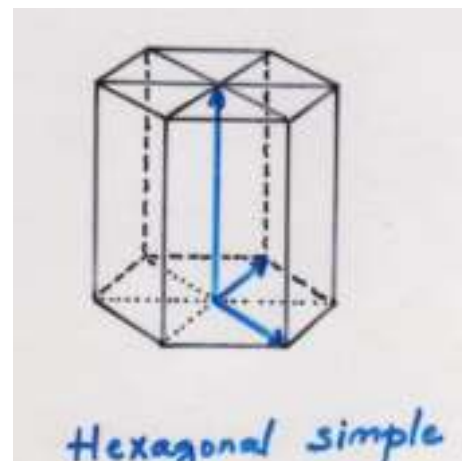
FIGURA y Tabla: Estructura del diamante

2.1.2. Estructuras hexagonales

• Estructura hexagonal simple

En un plano, y como ya se ha comentado, se puede construir una RB hexagonal (con simetría triangular) si colocamos los puntos de la red en los vértices de un hexágono y en su centro, extendiendo esa distribución a todo el plano. Obtenemos una estructura hexagonal simple situando una segunda capa de puntos desplazada una determinada distancia respecto a la primera capa.

Si colocamos un átomo A en cada punto de la red de Bravais, la disposición por capas es AAAA... y la estructura es una hexagonal simple.

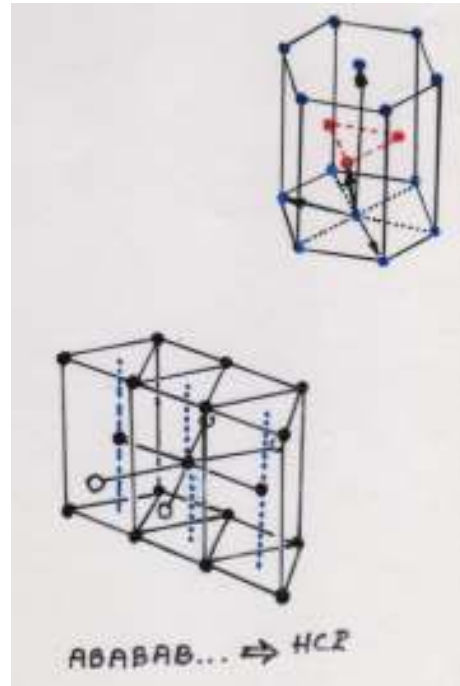


• Estructura hexagonal compacta (HCP)

La estructura hexagonal centrada en el plano puede dar lugar a otra estructura hexagonal distinta si procedemos de la siguiente manera:

- colocamos un segundo plano de puntos a una determinada distancia del primer plano, ubicando cada punto sobre el centro de cada triángulo que forman los puntos del primer plano,
- un tercer plano de puntos se coloca (manteniendo la distancia entre planos anterior) se forma colocando los puntos en las mismas posiciones que tienen los puntos en el primer plano.

La disposición por capas es entonces ABABAB... y la estructura es una hexagonal simple con una base doble $[(0, 0, 0), (\frac{1}{3}a, \frac{1}{3}b, \frac{1}{2}c)]$.



2.1.3. Empaquetamientos compactos

Vamos ahora a suponer que la «base» de la estructura cristalina es una bola rígida, de manera que la estructura está formada por un conjunto de *bolas de billar* que se repiten.

- En dos dimensiones, la forma más compacta de situar las bolas en los puntos de una RB es la que se presenta en la figura,
- En tres dimensiones, hay dos maneras de apilar las bolas, y eso da lugar a dos estructuras distintas:

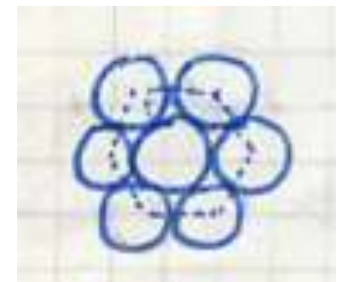


FIGURA: Bolas rígidas compactadas (2D)

— 1) Hexagonal compacta (HCP, *hexagonal close-packed*)

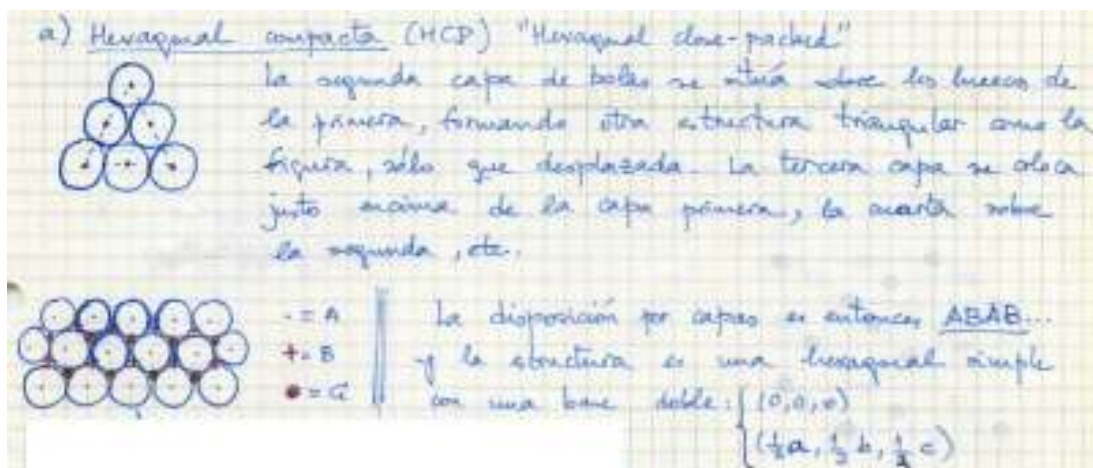
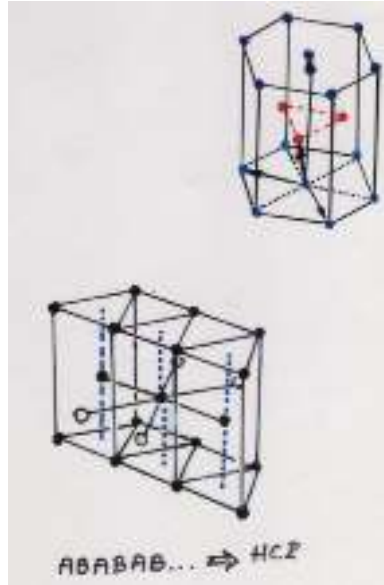
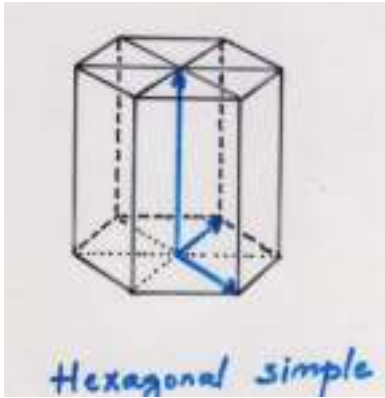


FIGURA: Bolas rígidas compactadas HCP (3D)

Sobre la primera capa, colocamos la **segunda capa de bolas**, en la que las bolas se sitúan sobre los huecos de la primera capa, formando otra estructura triangular como la de la figura, desplazada respecto a la primera capa.



La **tercera capa** se coloca justo encima de las posiciones de las bolas de la primera capa, la cuarta sobre las de la segunda, etc.

La disposición por capas es entonces ABABAB... La estructura resultante es una red hexagonal simple con una base doble $[(0, 0, 0), (\frac{1}{3}a, \frac{1}{3}b, \frac{1}{2}c)]$.

Si todas las bolas rígidas son tangentes, se cumple que $c/a = \sqrt{8/3} = 1,6333$. Como, evidentemente, las estructuras cristalinas que se encuentran en la naturaleza no están constituidas por bolas rígidas, los valores experimentales que se obtienen para la relación c/a son cercanos a los teóricos ($c/a = \sqrt{8/3} = 1,6333$) pero no exactamente iguales.

Relaciones experimentales c/a de sólidos HCP											
He	1.633	Be	1.581	Mg	1.623	Ti	1.586	Zn	1.861		
Cd	1.886	Co	1.622	Y	1.570	Zr	1.514	Gd	1.512	Lu	1.586

— 2) FCC

Si la segunda capa de bolas se sitúa sobre los huecos de la primera, pero la **tercera capa** no se coloca verticalmente encima de la primera, sino en la otra posición posible ABC y se repite para obtener un apilamiento ABCABC..., entonces la estructura que se obtiene es la FCC.

Efectivamente, la FCC tiene el plano (111) compacto, como se ve puede observar en la figura.



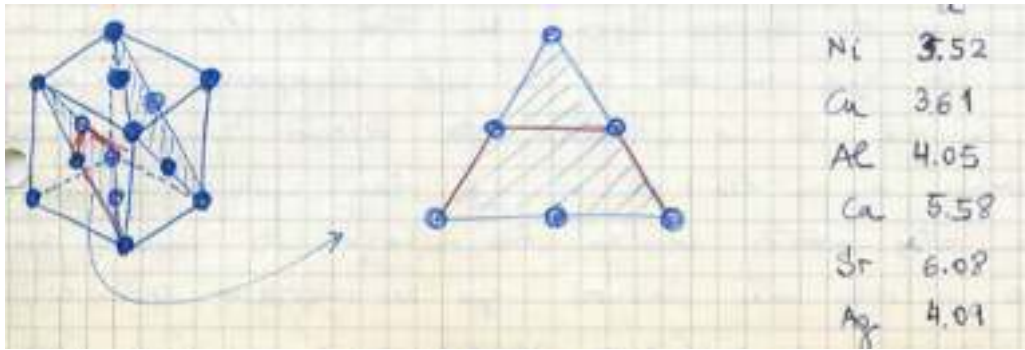


TABLA: Estructura FCC

2.1.4. Empaquetamientos cuasicompactas

Siguiendo con la idea de ocupar cada punto de la estructura con una bola rígida, una distribución menos compacta que las anteriores (HCP y FCC), pero más compacta que la SC por ejemplo, es la formada por una red cúbica BCC cuya base es monoatómica (note que es una RB con base simple, esto es un **crystal de Bravais**).

Como ya se ha dicho, la porción del espacio que ocupan las bolas en esta estructura es menor que el que ocupan en la HCP y la FCC.

Cristalizan en esa estructura los metales alcalinos (Li, Na, K,...) y otros metales de punto de fusión elevado (W, Ta, Mo), así como el Fe, V y Cr.

B) Estructuras formadas por dos tipos de átomos

Pasamos ahora a comentar algunas estructuras sencillas con bases de dos átomos.

• Tipo cloruro de sodio (NaCl).

Es una red FCC con base doble, $[(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, 0, 0)]$

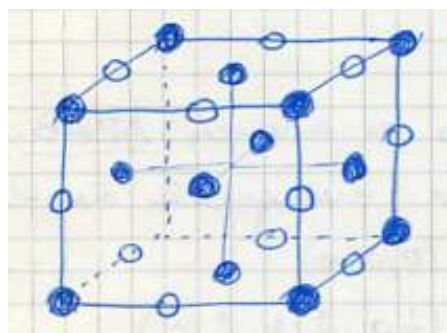


Figura: Estructura NaCl

El cloro se encuentra en un entorno octaédrico rodeado de átomos de sodio. Su coordinación con ellos es seis. Recíprocamente, sucede lo mismo con el sodio.

• Tipo cloruro de cesio (CsCl).

Es una red SC con base doble, $[(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]$

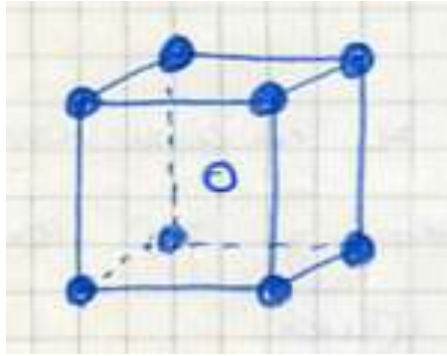


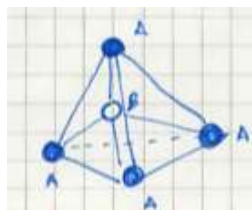
Figura: Estructura CsCl

El cloro se encuentra en un entorno cúbico rodeado de átomos de cesio. Su coordinación con ellos es ocho. Recíprocamente, sucede lo mismo con el cesio.

• Estructura tipo zinc-blenda (sulfuro de zinc)

Consiste en una red FCC con una base doble, con átomos A en $(0,0,0)$ y átomos B en $(1/4, 1/4, 1/4)$.

Presentan esta estructura los compuestos binarios de los tipos III-V, II-VI, IV-IV (los números romanos hacen referencia a los grupos del sistema periódico).



	a (Å)		a (Å)
Cu F	4.26	Cd S	5.82
Cu Cl	5.41	In As	6.04
Ag I	6.47	In Sb	6.46
Zn S	5.41	Si C	4.35
Zn Se	5.65	Al P	5.42

FIGURA y Tabla: Estructura de la zinc-blenda

2.2. OTRA MANERA DE CLASIFICAR LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Vamos a estudiar ahora algunas estructuras cristalinas importantes, que aparecen al estudiar un sinnúmero de compuestos físicos.

A) Estructura del diamante

Consiste en una red FCC con una base doble, $[(0,0,0), \frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})]$, si bien puede considerarse como dos redes FCC entrecruzadas de forma que una de ellas se ha desplazado a lo largo de la diagonal principal de la otra una longitud igual a $1/4$ de la diagonal.

La celda convencional es una FCC con base doble. La distribución de los puntos de la red es la que cada punto tiene cuatro vecinos más próximos, situados en los vértices de un tetraedro.

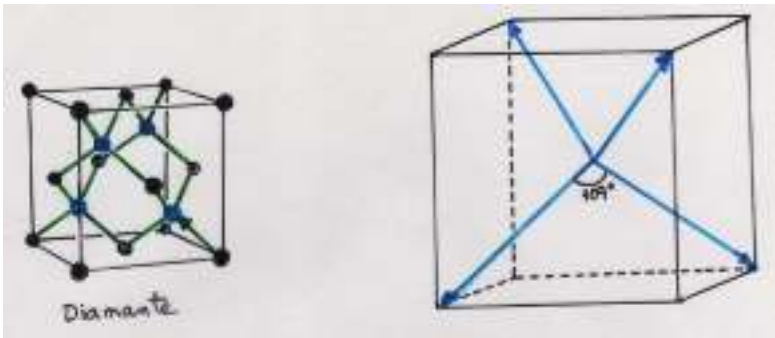


FIGURA: Estructura del diamante

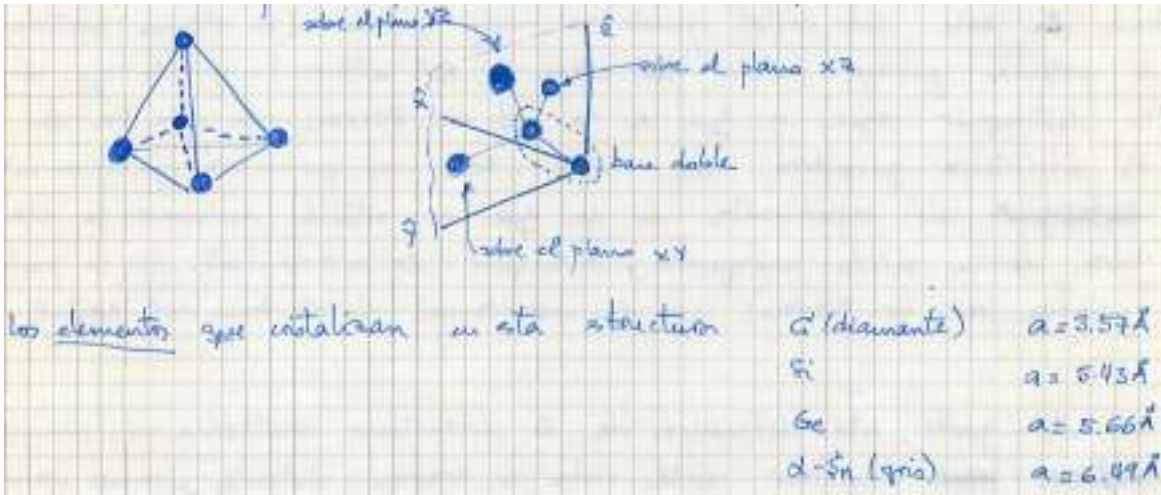


FIGURA y Tabla: Estructura del diamante

B) Estructura tipo zinc-blenda (sulfuro de zinc)

Consiste en una red FCC con una base doble, con átomos A en $(0,0,0)$ y átomos B en $(1/4, 1/4, 1/4)$.
Presentan esta estructura los compuestos binarios de los tipos III-V, II-VI, IV-IV (los números romanos hacen referencia a los grupos del sistema periódico).

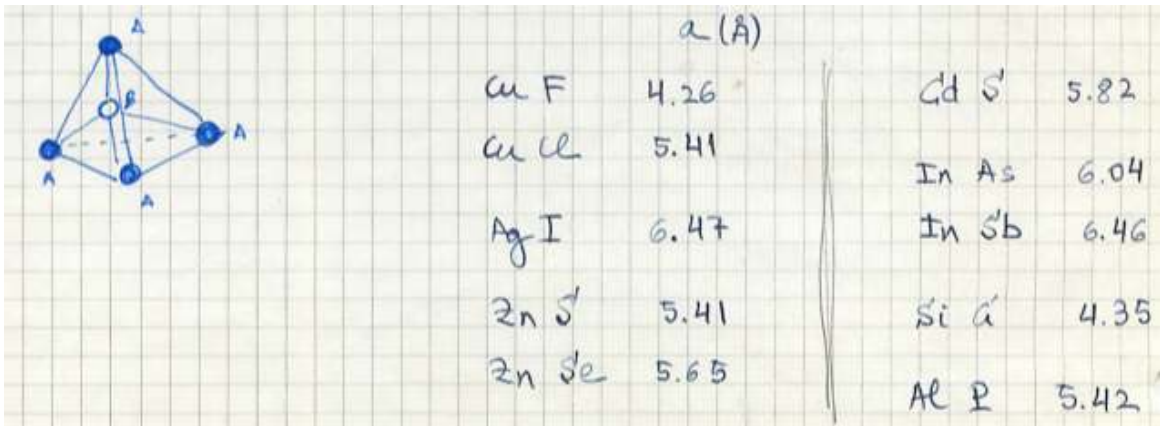


FIGURA y Tabla: Estructura de la zinc-blenda

C) Estructuras compactas

- En dos dimensiones, si imaginamos los puntos de una RB como bolas rígidas (*bolas de billar*), la forma más compacta de situarlas es la que se presenta en la figura,
- En tres dimensiones, hay dos maneras de apilar las bolas, y eso da lugar a dos estructuras distintas:

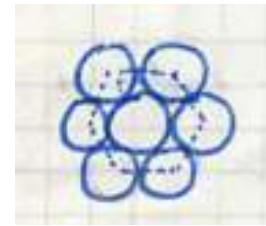


FIGURA: Bolas rígidas compactadas

— 1) Hexagonal compacta (HCP, *hexagonal close-packed*)

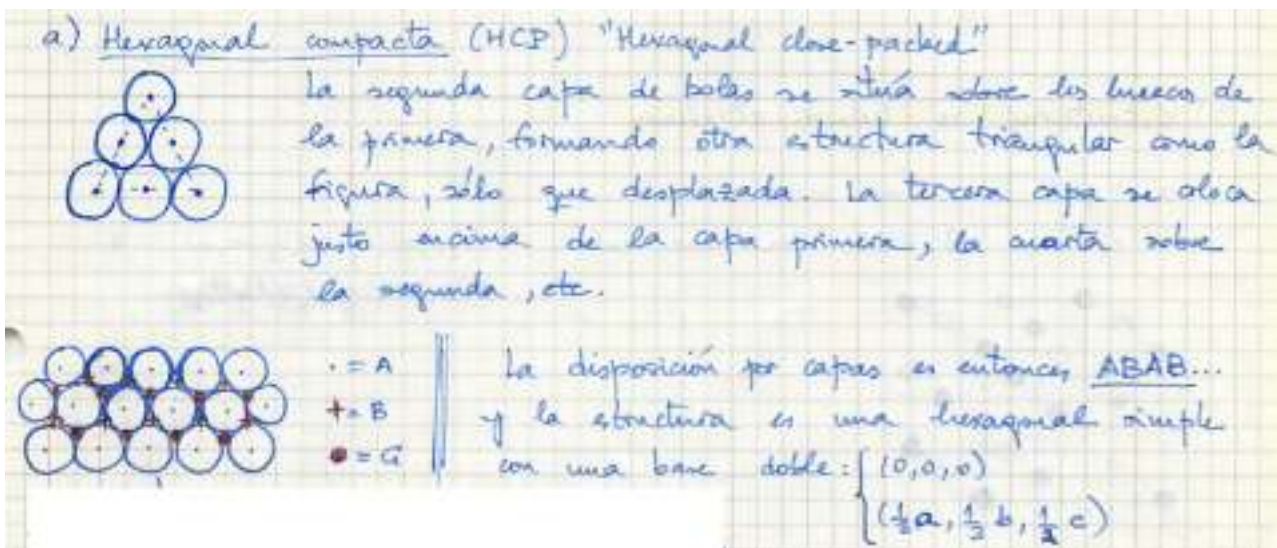
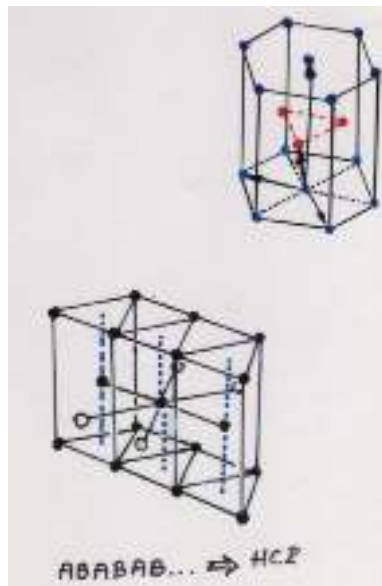
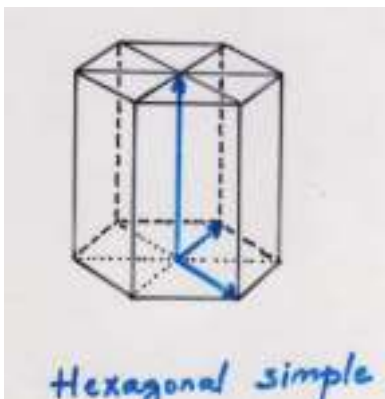


FIGURA: Bolas rígidas compactadas HCP



La **segunda capa de bolas** se sitúa sobre los huecos de la primera capa, formando otra estructura triangular como la de la figura, desplazada respecto a la primera capa.

La **tercera capa** se coloca justo encima de las posiciones de las bolas de la primera capa, la cuarta sobre las de la segunda, etc.

La disposición por capas es ABABAB... y la estructura es una hexagonal simple con una base doble $[(0, 0, 0), (\frac{1}{3}a, \frac{1}{3}b, \frac{1}{2}c)]$.

Si todas las bolas son tangentes, se cumple que $c/a = \sqrt{8/3} = 1,6333$.

Evidentemente, las estructuras cristalinas que se encuentran en la naturaleza no están constituidas por bolas rígidas, de manera que experimentalmente se obtienen relaciones c/a muy cercanas a la teórica, $c/a = \sqrt{8/3} = 1,6333$, pero no exactamente iguales.

Relaciones experimentales c/a de sólidos HCP											
He	1.633	Be	1.581	Mg	1.623	Ti	1.586	Zn	1.861		
Cd	1.886	Co	1.622	Y	1.570	Zr	1.514	Gd	1.512	Lu	1.586

— 2) FCC

Si la segunda capa de bolas se sitúa sobre los huecos de la primera, pero la tercera capa no se coloca verticalmente encima de la primera, sino en la otra posición posible ABC y se repite para obtener un apilamiento ABCABC..., entonces la estructura que se obtiene es la FCC.

Efectivamente, la FCC tiene el plano (111) compacto, como se ve en la figura.

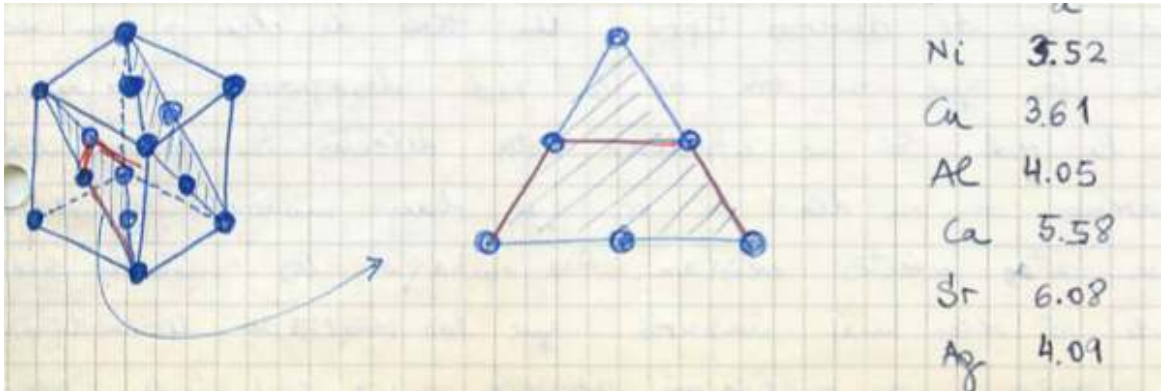


TABLA: Estructura FCC

D) Estructuras cuasicompactas

Están formadas por una red cúbica BCC cuya base es monoatómica (es una RB con base simple, esto es un ***crystal de Bravais***).

Cristalizan en esa estructura los metales alcalinos (Li, Na, K,...) y otros metales de punto de fusión elevado (W, Ta, Mo), así como el Fe, V y Cr.

E) Estructuras de haluros alcalinos

1) Tipo cloruro de sodio (NaCl).

Es una red FCC con base doble, $[(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, 0, 0)]$

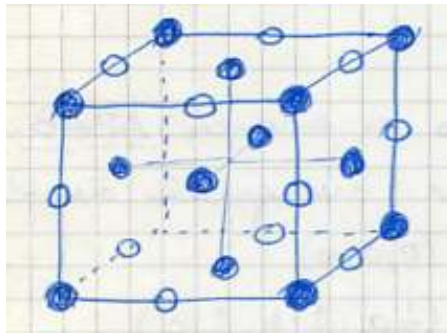


Figura: Estructura NaCl

El cloro se encuentra en un entorno octaédrico rodeado de átomos de sodio. Su coordinación con ellos es seis. Recíprocamente, sucede lo mismo con el sodio.

2) Tipo cloruro de cesio (CsCl).

Es una red SC con base doble, $[(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]$

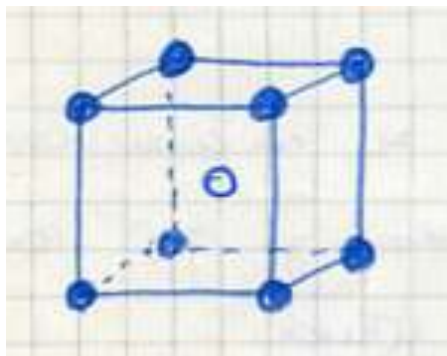


Figura: Estructura CsCl

El cloro se encuentra en un entorno cúbico rodeado de átomos de cesio. Su coordinación con ellos es ocho. Recíprocamente, sucede lo mismo con el cesio.

En general, **se puede resumir que:**

- los **metales y los gases nobles**: presentan estructuras compactas y cuasicompactas
- en los **semiconductores**: son muy habituales las estructuras del diamante y zinc-blenda
- los **haluros alcalinos**: cristalizan en las estructuras del cloruro de sodio y del cloruro de cesio.

Como vemos existe una cierta interrelación entre la conductividad eléctrica de los sólidos y sus estructuras cristalinas.

Para terminar esta discusión acerca de las estructuras cristalinas, hay que hacer notar que en general los cristales que aparecen en la naturaleza no coinciden exactamente con las estructuras matemáticas estudiadas aquí. Estas **imperfecciones cristalinas** pueden ser de diversos tipos. Un tipo de ellas pueden ser los defectos en los que un ión de la red desaparece, dejando un hueco en la red (una *vacante*). Si se hace un estudio termodinámico (como se hará más adelante) se ve que hay motivos para que estos defectos estén siempre presentes en un cristal. Sin embargo, los cristales suelen ser del orden de 10^4 veces más impuros que los que la termodinámica impondría, y se ha observado que los avances en la purificación de los cristales hacen patentes nuevas propiedades físicas de interés.

2.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Nota: Puede leerse en la web algo de información acerca de otras técnicas para la determinación de las estructuras cristalinas. A guisa de ejemplo,

- Método de microscopía de emisión de campo (FEM)

en en.wikipedia.org/wiki/Field_emission_microscopy

- Método de microscopía túnel de barrido (STM)

en en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope

En determinadas circunstancias es posible construir una imagen microscópica **directa** de la estructura del cristal. En general, se trabaja con técnicas de difracción de «sondas» cuyas longitudes de onda¹ sean del orden del espaciado de los átomos en un cristal (del orden, pues, de 10^{-8} cm o 1 Å). Los resultados de esta difracción nos permiten estudiar la estructura de dichos cristales, de forma que podemos determinar el tamaño de la celda unidad, la posición de los iones y la distribución de los electrones dentro de la celda.

Las radiaciones «sonda» a las que se somete el sólido son distintas dependiendo de qué propiedad física interese estudiar.

1. Las ondas electromagnéticas (OEM) interaccionan con las cargas del cristal, básicamente con los electrones del mismo.
2. Así, los **neutrones** son partículas neutras magnéticas que interaccionan con los núcleos y con los electrones «magnéticos» de un sólido (esto es, con los que dan lugar a sus propiedades magnéticas) y por consiguiente su difracción es una técnica valiosa en los estudios de cristales magnéticos.²

¹ Esta longitud de onda es la que se obtiene de la relación de de Broglie, $\lambda = h/p$.

² Esta difracción de neutrones puede ser de varios tipos:

- (a) elástica coherente, debida a los núcleos (mejora la eficiencia de los rayos X para átomos ligeros y da información acerca de la distribución de los momentos magnéticos en el sólido);
- (b) elástica incoherente, si hay una distribución aleatoria de los distintos isótopos de los elementos que forman el cristal;
- (c) inelástica, con los fonones del cristal (donde $\hbar\omega_{\text{fonon}} \sim E_{\text{neutron}}$).

3. Por otra parte, los **electrones** son partículas cargadas que interaccionan fuertemente con la materia; esto quiere decir que penetran relativamente poco en el cristal y pueden ser útiles para el estudio mediante difracción de las propiedades de las superficies de sólidos y de cristales muy delgados. De hecho, un microscopio electrónico de poder de resolución de $1 \text{ \AA}$ puede permitir distinguir los planos de cristales laminares como el grafito,³ pero no puede utilizarse para una determinación directa y precisa de estructuras cristalinas tridimensionales desconocidas.

Ahora bien, en los procesos de interacción o «scattering» de una de las radiaciones con el sólido podemos distinguir cuatro etapas:

- interacción con un electrón
- interacción con un átomo (estas dos etapas dependen de la radiación)
- interacción con una celda
- interacción con el cristal completo (estas dos últimas etapas son independientes de la radiación)

y mientras que las **OEM** interactúan básicamente con los electrones del cristal, los **neutrones** lo hacen con los núcleos (si el material **no** es magnético) y los **electrones** interactúan con electrones y núcleos del sólido.

Como ya se ha dicho, la longitud de onda de las radiaciones a las que se suelen someter los cristales ha de ser del orden de magnitud, o menor, de la separación entre los átomos. Para ello es útil dar unas relaciones entre la energía de las partículas que utilizaremos como radiaciones y sus longitudes de onda (como se ha dicho, la longitud de onda es la que se obtiene de la relación de de Broglie, $\lambda = h/p$).

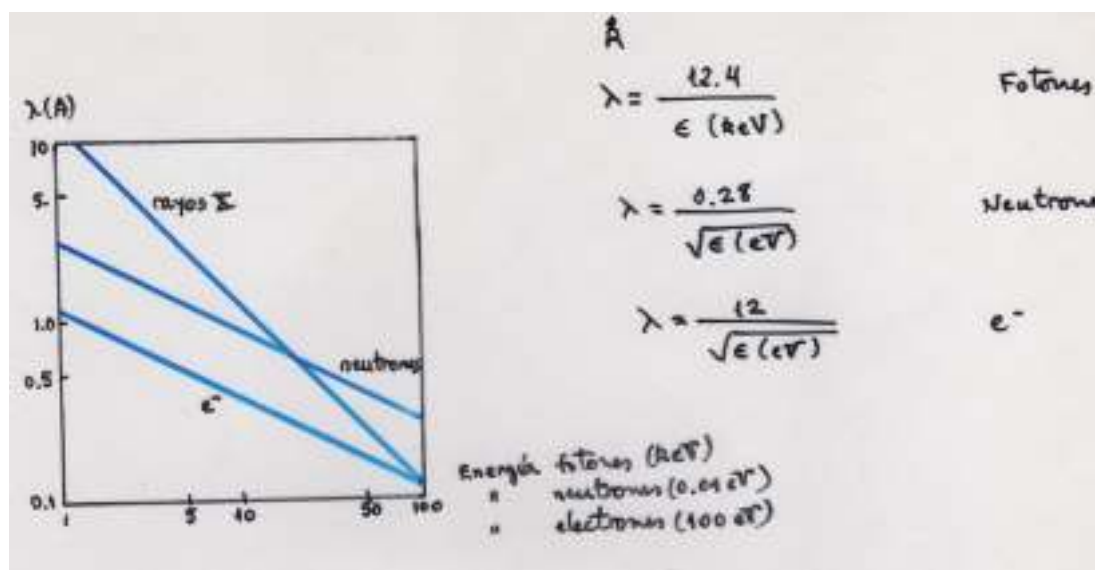


FIGURA de λ frente a E .

- Fotones:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12,4}{\varepsilon(\text{keV})} \quad \text{o lo que es equivalente} \quad 1\text{\AA} \leftrightarrow 12,4 \text{ keV}$$

- Neutrones

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{0,28}{\sqrt{\varepsilon(\text{eV})}} \quad \text{o lo que es equivalente} \quad 1\text{\AA} \leftrightarrow 0,08 \text{ eV} \leftrightarrow 4000 \text{ m/s}$$

- Electrones

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12}{\sqrt{\varepsilon(\text{eV})}} \quad \text{o lo que es equivalente} \quad 1\text{\AA} \leftrightarrow 150 \text{ eV} \leftrightarrow 7 \times 10^6 \text{ m/s}$$

³ Cuya distancia interplanar es de $3,4 \text{ \AA}$ y la distancia entre vecinos más cercanos es de $1,4 \text{ \AA}$.

2.4. FORMULACIÓN DE VON LAUE PARA LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR CRISTALES

El problema tratado por Laue es el siguiente: dada una dirección de la onda incidente, calcular las direcciones de las ondas que salen del cristal,

El esquema es, pues el siguiente:

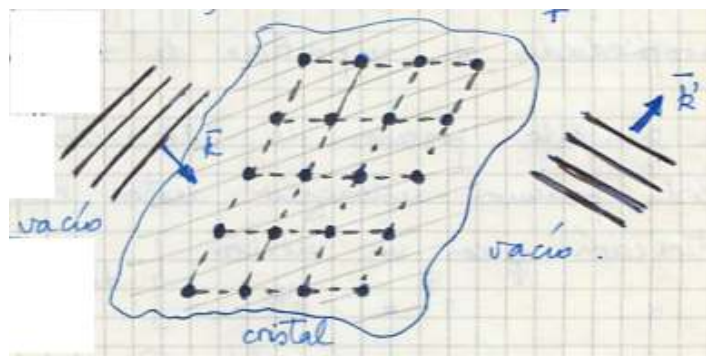


FIGURA Esquema Laue.

Para resolver el problema, vamos a suponer que la respuesta del cristal es **lineal**, esto es, que $\omega = \omega'$.⁴ Por lo tanto, también se cumple que $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$.

a) Red de Bravais (o cristal de Bravais)

La onda plana que incide en el cristal la podemos escribir como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}.$$

Si esta onda incide sobre un punto ρ que produce su difracción (esto es, la onda «colisiona» en ese punto) entonces la forma de la onda difractada es

$$E_d = C E(\rho) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} = C E_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \rho} \frac{e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}}{r}$$

para puntos muy alejados del punto de colisión. Los factores que incluyen las partes angulares y los detalles del punto de colisión los incluimos en el factor C . Supondremos que el campo eléctrico no se amortigua en todo el cristal, esto es, que el cristal es suficientemente pequeño.⁵



FIGURA: Esquema de la pantalla de observación.

Sabemos que si la distancia a la pantalla es suficientemente grande, que

$$r \simeq L - \rho \cos(\rho, \mathbf{L})$$

⁴ Este tipo de «scattering» elástico es llamado *de Thomson*. El «scattering» inelástico es debido al efecto Compton (estudiado en asignaturas precedentes).

⁵ En todo caso, para dar una idea de órdenes de magnitud, es conveniente conocer que la longitud de penetración de un rayo X en un sólido depende de la composición y estructura del mismo y de la energía del fotón, pero típicamente puede ser del orden de 1 cm.

y por lo tanto

$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho} + k r)} = e^{i k L} e^{i[\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho} - k \rho \cos(\widehat{\boldsymbol{\rho}, \mathbf{L}})]}$$

y dado que $\mathbf{L}$ tiene prácticamente la dirección de $\mathbf{k}'$, y como $k = k'$, nos queda

$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho} + k r)} = e^{i k L} e^{i(k \rho - k' \cdot \rho)} = e^{i k L} e^{-i(\boldsymbol{\rho} \cdot \Delta \mathbf{k})} \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$$

y

$$E_d = \left(\frac{C E_0 e^{i k L} e^{-i \omega t}}{L} \right) e^{-i \boldsymbol{\rho} \cdot \Delta \mathbf{k}} \quad (\text{donde se ha sustituido } r \text{ por } L).$$

Nótese que el paréntesis no depende del punto ρ que produce la difracción.

Es claro que si nosotros estamos haciendo incidir un haz de rayos X sobre una red, cada punto de la red contribuirá a la difracción, de manera que si $\mathbf{R}$ es un vector de la RD,

$$E_{total} = \left[\frac{C E_0 e^{i k L} e^{-i \omega t}}{L} \right] \sum_{\mathbf{R}} e^{-i \mathbf{R} \cdot \Delta \mathbf{k}} \quad E_{total} \propto \mathcal{A} \equiv \sum_{\mathbf{R}} e^{-i \mathbf{R} \cdot \Delta \mathbf{k}} = \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i(n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \cdot \Delta \mathbf{k}}$$

Este sumatorio de las fases, $\mathcal{A}$, recibe el nombre de *amplitud de difracción*.

Si suponemos que el cristal es finito, con N^3 celdas primitivas, entonces $n_i \in [0, N]$ tenemos la expresión

$$\mathcal{A} = \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i(n_1 \mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} + n_2 \mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} + n_3 \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k})}$$

que es un máximo cuando, para todo $\mathbf{R}$, se cumpla que

$$\mathbf{R} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi \text{ entero} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{a}_i \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi \text{ entero} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{A}_{max} = \sum_{n_1 n_2 n_3} 1 = N^3.$$

Si esa condición no se cumple, entonces $\mathcal{A}$ toma un valor mucho menor y si el cristal fuera infinito, entonces $\mathcal{A} = 0$ salvo que se cumpla que $\mathbf{a}_i \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi \text{ entero}$.

Por consiguiente, para una red de Bravais la difracción de un haz de rayos X de dirección $\mathbf{k}$ será en aquellas direcciones $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \Delta \mathbf{k}$ tales que

$$\begin{array}{l} \mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi h \\ \mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi k \\ \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi l \end{array} \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

Esta condición, llamada *ecuación de Laue*, es una condición necesaria y suficiente para una red de Bravais.

b) Cristales con base (estructura cristalina)

Supongamos ahora que hay s átomos (iones o lo que fuera) en cada celda, con una densidad electrónica continua, y especifiquemos por

$$\sigma_j = \sigma_{1j} \mathbf{a}_1 + \sigma_{2j} \mathbf{a}_2 + \sigma_{3j} \mathbf{a}_3 \quad j = 0, 1, 2, \dots, s$$

las coordenadas de cada uno de esos átomos respecto del punto de la red $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$. Esto es, si ρ_j es el vector de posición de uno de los átomos de la base,

$$\rho_j = \mathbf{R} + \sigma_j.$$

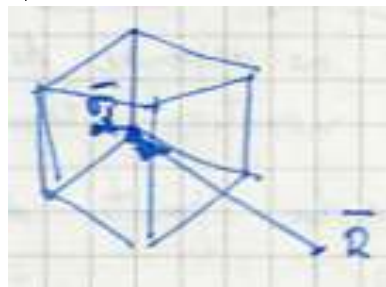


FIGURA: Base.

Ahora bien, los electrones se distribuyen de manera continua en el cristal, de forma que si llamamos n_j la densidad de electrones debida al átomo j , esta densidad en el punto ρ vale $n_j(\rho - \rho_j) = n_j(\rho - \mathbf{R} - \sigma_j)$. Esto nos quiere decir que la densidad total de electrones en un punto ρ del interior del cristal es

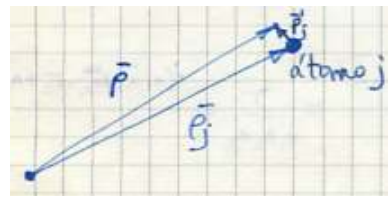


FIGURA: Base.

$$n(\rho) = \sum_{R,j} n_j(\rho - \mathbf{R} - \sigma_j) = \sum_{n_1 n_2 n_3} \sum_{j=1}^s n_j(\rho - n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2 - n_3 \mathbf{a}_3 - \sigma_j).$$

La amplitud de difracción, para este caso en que la carga es continua, se puede escribir como

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\Delta \mathbf{k}} &= \int_{\text{todo el cristal}} dV n(\rho) e^{-i\rho \cdot \Delta \mathbf{k}} \\ &= \sum_{n_1 n_2 n_3} \sum_{j=1}^s \int_{\text{todo el cristal}} dV n_j(\rho - n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2 - n_3 \mathbf{a}_3 - \sigma_j) e^{-i\rho \cdot \Delta \mathbf{k}}. \end{aligned}$$

Llamando $\rho'_j = \rho - \mathbf{R} - \sigma_j$ a la distancia del átomo j al punto ρ nos queda

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\Delta \mathbf{k}} &= \sum_{n_1 n_2 n_3} \sum_{j=1}^s \left[\int_{\text{todo el cristal}} dV n_j(\rho'_j) e^{-i\rho'_j \cdot \Delta \mathbf{k}} \right] e^{-i(\sigma_j + \mathbf{R}) \cdot \Delta \mathbf{k}} = \sum_{n_1 n_2 n_3} \sum_{j=1}^s f_j e^{-i(\sigma_j + \mathbf{R}) \cdot \Delta \mathbf{k}} \\ &= \left[\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i\mathbf{R} \cdot \Delta \mathbf{k}} \right] \left[\sum_{j=1}^s f_j e^{-i\sigma_j \cdot \Delta \mathbf{k}} \right], \end{aligned}$$

donde $f_j \equiv \int_{\text{todo el cristal}} dV n_j(\rho) e^{-i\rho \cdot \Delta \mathbf{k}}$ es el **factor de forma atómico** («mide» de alguna manera la forma del «átomo») y

$$\mathcal{S}_{\Delta \mathbf{k}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\sigma_j \cdot \Delta \mathbf{k}}$$

es el **factor de estructura de la base**.

Como se ve, nos ha quedado una expresión en la que aparece un producto de:

- un corchete [...] que toma el valor N^3 si se cumple que $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi$ entero, y que es prácticamente nulo en cualquier otro caso
- el **factor de estructura de la base**, $\mathcal{S}_{\Delta \mathbf{k}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\sigma_j \cdot \Delta \mathbf{k}}$, que se obtiene de los factores de forma de los átomos que constituyen la base de la estructura del cristal.

En resumen:

$$\mathcal{A}_{\Delta \mathbf{k}} = N^3 \mathcal{S}_{\Delta \mathbf{k}} \quad \text{si } \Delta \mathbf{k} \text{ cumple la ecuación de Laue.} \quad (2.2)$$

Dado que la amplitud de difracción que hemos obtenido es el producto de la que obtuvimos antes para la RB por un factor de estructura, esta ecuación nos dice que el factor de estructura puede cancelar algunas de las direcciones que estarían permitida en una RB, de forma que la carencia de estas difracciones en un diagrama experimental nos puede permitir dilucidar qué estructura cristalina estamos tratando.

Además, como en la definición del factor de estructura $\mathcal{S}_{\Delta \mathbf{k}}$ entra el factor de forma atómico f_j , para una base cuyos átomos tengan un factor de forma distinto podemos diferenciar la existencia de

átomos distintos en base a las distintas intensidades relativas que se observen experimentalmente en los picos de difracción.⁶

2.5. RELACIÓN ENTRE LA FORMULACIÓN DE LAUE Y LA RED RECÍPROCA

- Como hemos visto, para obtener un pico de difracción en una dirección determinada $k' = k + \Delta k$ (siendo k la dirección de la OEM incidente), ha de verificarse que

$$e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad \forall \mathbf{R} \in \text{RB.}$$

Pero justamente esa es la definición de que el vector $\Delta \mathbf{k}$ pertenezca a la red recíproca. Por tanto,

En la difracción de rayos X por una estructura cristalina, habrá rayos difractados en todas aquellas direcciones en las que el intercambio de vector de onda $\Delta \mathbf{k}$ de la OEM sea justamente igual a uno de los vectores $\mathbf{G}$ de la red recíproca, salvo que para ese valor de $\mathbf{G}$ el factor de estructura de la misma sea nulo.

Por tanto, la difracción de rayos X de un cristal es una medida directa de la red recíproca del mismo, y la existencia de extinciones para ciertos valores de $\mathbf{G}$ (esto es, que $S_{\mathbf{G}} = 0$) nos revela la existencia de una base en el cristal.

- Además, como $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = -\mathbf{G}$, tenemos que $k'^2 = k^2 = G^2 + k^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} \Rightarrow \boxed{\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{G}} = \frac{1}{2}G}$, o lo que es igual:

la componente del vector de onda de la OEM incidente a lo largo del vector $\mathbf{G}$ es igual a $G/2$. Por consiguiente, para todo vector $\mathbf{G}$ podemos construir un plano bisector⁷ tal que los vectores $\mathbf{k}$ y $\mathbf{k}'$ están sobre dicho plano, de acuerdo con la figura.

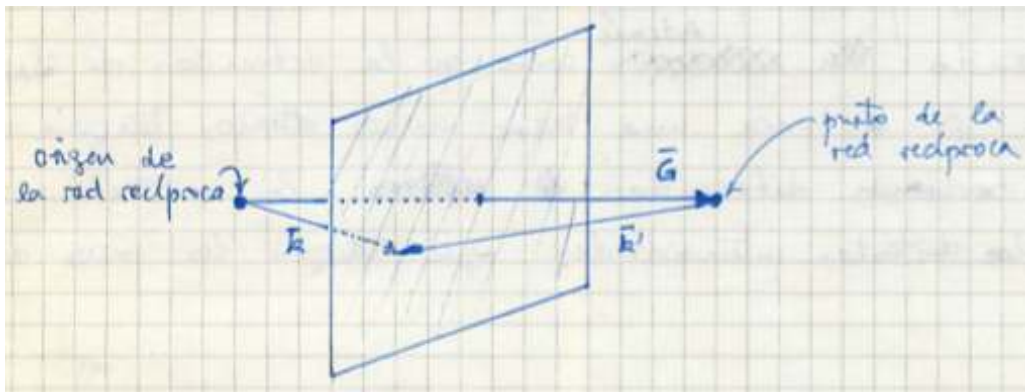


FIGURA: Plano bisector de un $\mathbf{G}$ de la RR.

- Finalmente, se han definido las *zonas de Brillouin* como aquellas regiones del espacio recíproco que quedan en el interior de los planos bisectores de los vectores de la RR. En consecuencia, los vectores $\mathbf{k}$ (y solamente ellos) que partan del origen del ER y terminen en una FZB se difractan según el vector $\mathbf{k}'$ que se ha presentado en la figura anterior.

⁶ Tanto el factor de estructura S como la amplitud de difracción $\mathcal{A}$ no necesitan ser reales, ya que la intensidad de la onda difractada va como el cuadrado de $\mathcal{A}$ (esto es, $\mathcal{A}^* \mathcal{A}$) y de S .

⁷ Paralelo, pues, a un *plano de Bragg* en la RD. Como los vectores de la RR son perpendiculares a familias de planos reticulares, el plano de Bragg nos da qué familias de planos de la red difractan la OEM de vector de onda $\mathbf{k}$ y lo convierten en $\mathbf{k}'$.

2.6. UNA FORMULACIÓN ALTERNATIVA

Se puede plantear la difracción de la radiación por un cristal de una manera alternativa. Para ello, si llamamos $V(\mathbf{r})$ a la energía potencial con la que el cristal «recibe» a la sonda o radiación que se hace incidir sobre él (que es la causante de la difracción), tenemos que $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$, $\forall \mathbf{R} \in \text{RD}$. En la aproximación de Born,⁸ la probabilidad de transición de un estado inicial $\Psi_{\mathbf{k}}$ a otro estado $\Psi_{\mathbf{k}'}$ es proporcional al cuadrado del elemento de matriz

$$\mathcal{M}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

y si consideramos que los estados inicial y final son ondas planas,

$$\mathcal{M}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} = \begin{cases} V_{\mathbf{G}} & \text{si } \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases}$$

La magnitud del elemento de matriz $\mathcal{M}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ depende de $V_{\mathbf{G}}$ y ésta del tipo de radiación a la que se somete el cristal.

- Para **electrones rápidos**, $V(\mathbf{r})$ será el potencial local que sufre el electrón en el sólido
- Para **rayos X**, $V(\mathbf{r})$ ha de ser la densidad electrónica local
- Para **difracción de neutrones**, será la distribución de los núcleos en el espacio⁹ y, como en general en el cristal hay distintos isótopos, habrá «scattering» incoherente con un fondo de difracción difuso ya que los distintos isótopos tienen diferente sección eficaz para los neutrones. Además, incluso en cristales con poca mezcla isotópica, los neutrones «sienten» las distintas orientaciones del espín de los núcleos, que suele variar según las posiciones que ocupan en la estructura cristalina.¹⁰
- En el caso de **electrones lentos (LEED)**, de unos 20 a 200 eV, la situación se complica ya que en ese caso los electrones tienen una sección eficaz muy grande cuando interactúan con los átomos. Por esa razón la teoría cinemática (en la que se considera una única dispersión o scattering y que es adecuada para los rayos X) no describe bien los procesos, y hay que tener en cuenta la posibilidad de que sufran varias dispersiones (o varios procesos de scattering), lo que conlleva que los cálculos sean complicados. Esto significa que hay que considerar también la interacción entre los haces incidentes y difractados (por consiguiente, haría falta describir el sistema mediante una *teoría dinámica*). Debido a esa fuerte interacción esta técnica es especialmente sensible, por lo que resulta útil para el estudio de las estructuras superficiales,

Los resultados obtenidos con cada tipo de sonda, claro está, han de ser interpretados de distinta manera. Así, en el estudio de cristales ferromagnéticos la difracción de neutrones puede mostrar celdas unidad distintas (véase en la figura una posible distribución de los espines en un material de ese tipo) a las que se obtendrían con difracción de rayos X.

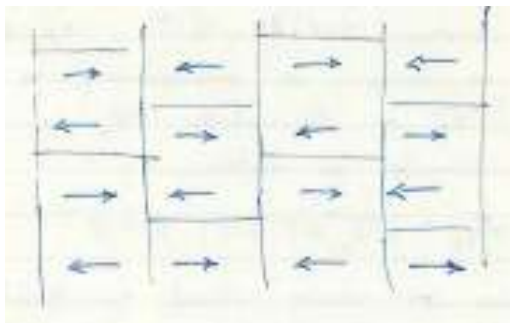


FIGURA: orden magnético en un material.

⁸ Véase el apartado correspondiente en la asignatura *Física Cuántica II*.

⁹ En este caso, pues, tendremos una distribución de $V(\mathbf{r})$ de tipo «funciones» delta de Dirac.

¹⁰ Un ejemplo típico es el caso de los cristales ferromagnéticos, en los que la difracción de neutrones puede mostrar celdas unidad distintas a las obtenidas con difracción de rayos X.

2.7. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES SUGERIDOS POR LA CONDICIÓN DE LAUE

Una OEM incidente en un cristal con vector de onda $\mathbf{k}$ será lugar a un pico de difracción si y solamente si el extremo del vector $\mathbf{k}$ está en un plano de Bragg del espacio recíproco. Por consiguiente, para un $\mathbf{k}$ cualquiera no existirán picos de difracción en general, por lo que conviene diseñar equipos experimentales que permitan varias $\mathbf{k}$.

Habitualmente se utilizan dos procedimientos:

- a) se varía el *módulo* de $\mathbf{k}$, mediante variación de la longitud de onda de la OEM incidente.
- b) se varía la *dirección* de $\mathbf{k}$ (por ejemplo, girando la muestra cristalina).

Para visualizar con mayor claridad estos métodos experimentales, es conveniente trabajar con la *construcción de Ewald*. Para ello, en el ER se traza una esfera (de Ewald) de radio $\mathbf{k}$ y centrada en el extremo del vector $\mathbf{k}$. Suponemos que un vector $\mathbf{G}$ de la RR está sobre la esfera de Ewald. Entonces, las únicas difracciones permitidas vendrán determinadas por la familia de planos reticulares perpendiculares a $\mathbf{G}$.

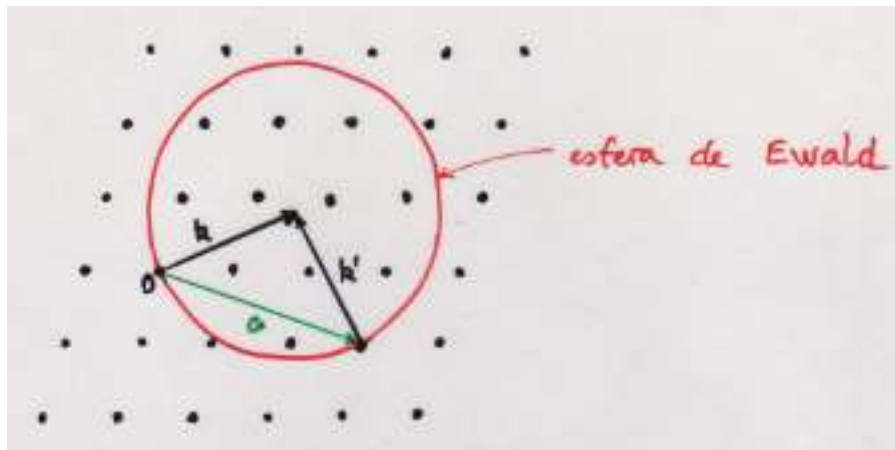


FIGURA: Esfera de Ewald

Si existe un punto de la RR que esté en la esfera de Ewald, es claro que el vector $\mathbf{k}'$ que une ese punto con el centro de la esfera es un vector que cumple que $-\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G} \in \text{RR}$.

Por otra parte, está claro que para un vector cualquiera $\mathbf{k}$ la esfera de Ewald **no** ha de incluir en general ningún punto de la RR. Pero si variamos la dirección de $\mathbf{k}$ o su magnitud sí podremos conseguir que (para alguno de esas direcciones o módulos de $\mathbf{k}$) la esfera incluya algún punto, que definirá una posible dirección de difracción de la OEM incidente.

1.- MÉTODO DE LAUE

Si utilizamos rayos X no monocromáticos, sino de un rango de longitudes de onda de λ_1 a λ_0 , entonces los vectores de onda están comprendidos entre $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ y $k_1 = 2\pi/\lambda_1$. Utilizando un haz paralelo de rayos se obtendrán picos de Bragg en aquellas direcciones que estén definidas por los puntos de la RR que haya entre las dos esferas de Ewald, la correspondiente a $\mathbf{k}_0$ y la que está asociada a $\mathbf{k}_1$.

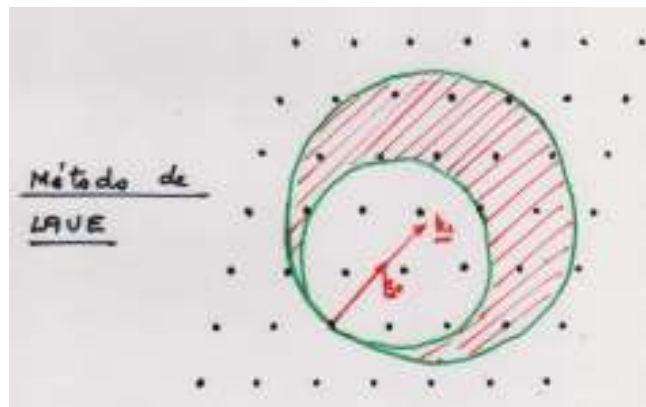


FIGURA: dos esferas de Ewald

2.- MÉTODO DEL CRISTAL ROTATORIO

En este caso se fija la dirección del haz de rayos X monocromático mientras que el cristal se gira alrededor de un eje fijo.

En este montaje experimental, la RR gira con el cristal y los picos de difracción obtenidos son aquellos en los que, al girar, los puntos de la RR intersectan la esfera de Ewald (que gira).

Los puntos de la RR giran alrededor de su origen (al igual que el cristal gira respecto a un eje fijo), de manera que los puntos de la RR describen circunferencias (véase la figura).

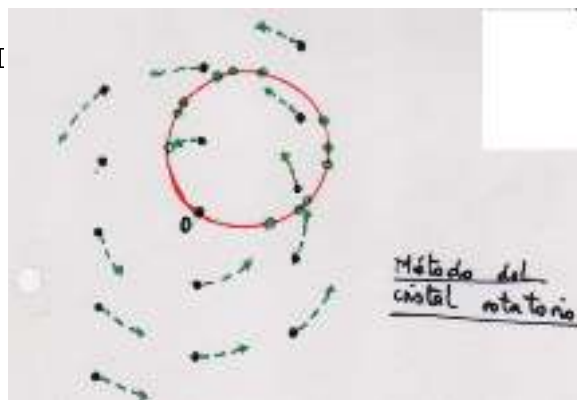


FIGURA: esfera de Ewald que gira

3.- MÉTODO DEL CRISTAL POLICRISTALINO, EN POLVO O DE DEBYE-SCHERRER

En este caso la muestra es un cristal policristalino o en polvo, con granos o microcristales muy grandes a escala microscópica, y por tanto con capacidad para difractar los rayos X.

Como estos pequeños cristales están orientados al azar, el diagrama de difracción de este experimento será una combinación (esto es, un promedio) de todos los diagramas obtenidos para cualquier orientación de un monocristal. Por lo tanto, podemos obtener las posibles direcciones de difracción de igual manera que en el caso anterior, salvo que ahora los vectores de la RR no giran definiendo una circunferencia, sino que definen una esfera completa.

Así, si el módulo del vector $\mathbf{G}$ de la RR que estamos considerando es menor que $2k$, cortará a la esfera de Ewald y habrá un cono de direcciones de difracción.¹¹ Para cada vector de la RR que cumple que $|\mathbf{G}| < 2k$ se obtiene un cono de radiación difractada a un ángulo de la dirección de incidencia

$$\sin \frac{\phi}{2} = \frac{G}{2k}. \quad (2.3)$$

De esta forma, si conocemos experimentalmente los valores de los distintos ϕ podemos evaluar los módulos de los vectores de la RR cuyo módulo sea menor que $2k$.

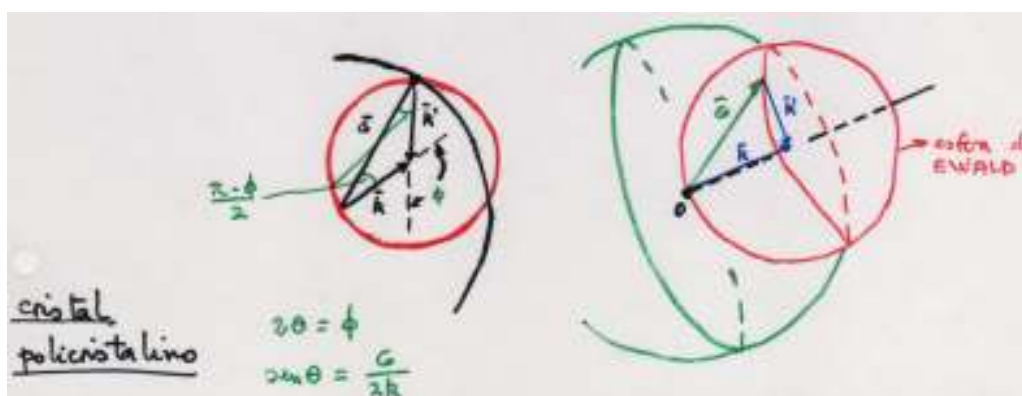


FIGURA: Debye-Scherrer

Todos los vectores $\mathbf{G}$ de la RR que verifiquen la ecuación (2.3) darán lugar a difracción.

¹¹ Este cono corresponde al corte de la esfera de Ewald con la esfera obtenida al mover $\mathbf{G}$ el punto de la RR en todas las direcciones del espacio (refleja que la medida experimental está promediando en todas las direcciones de la RD ya que en la muestra en polvo hay cristalitas orientados en todas las direcciones posibles).

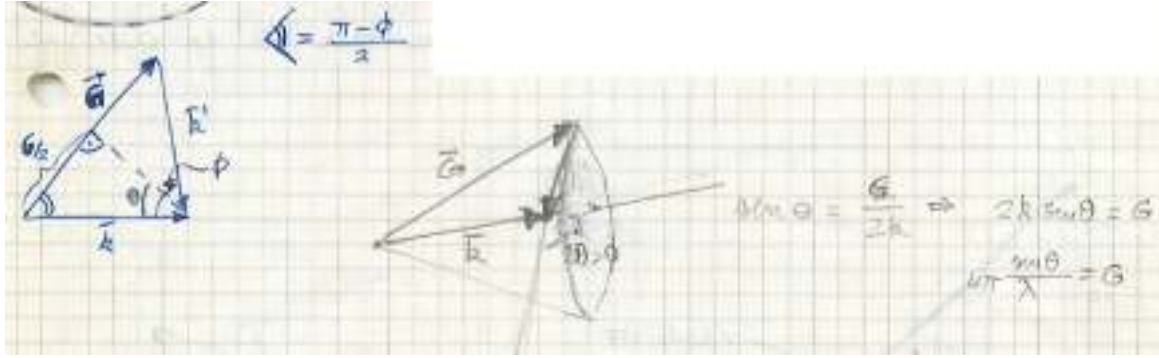


FIGURA: Debye-Scherrer

2.8. FACTOR DE FORMA Y FACTOR DE ESTRUCTURA

A) FACTOR DE FORMA

En la expresión que se ha usado para definir el factor de forma f_j ,

$$f_j \equiv \int_{\text{todo el cristal}} dV n_j(\rho) e^{-i\rho \cdot \Delta \mathbf{k}} \quad \text{con } \Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$$

de manera que f_j depende del número y la distribución de los electrones en el átomo, así como de la longitud de onda y ángulo de dispersión de la OEM.

Calculemos f_j para un átomo que tiene una distribución esférica de carga electrónica. Entonces,

$$\begin{aligned} f_j &= 2\pi \int_{-1}^1 d(\cos \alpha) \int_0^\infty dr r^2 n_j(r) e^{-irG \cos \alpha} = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 n_j(r) \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{irG} \\ &= 4\pi \int_0^\infty dr \frac{r^2 n_j(r) \sin(Gr)}{Gr}. \end{aligned}$$

Si todo el átomo estuviera localizado en $r = 0$,¹² entonces como $\sin \alpha / \alpha \rightarrow 1$ si $\alpha \rightarrow 0$, se tiene que

$$f_j = 4\pi \int_0^\infty dr n_j(r) r^2 = Z.$$

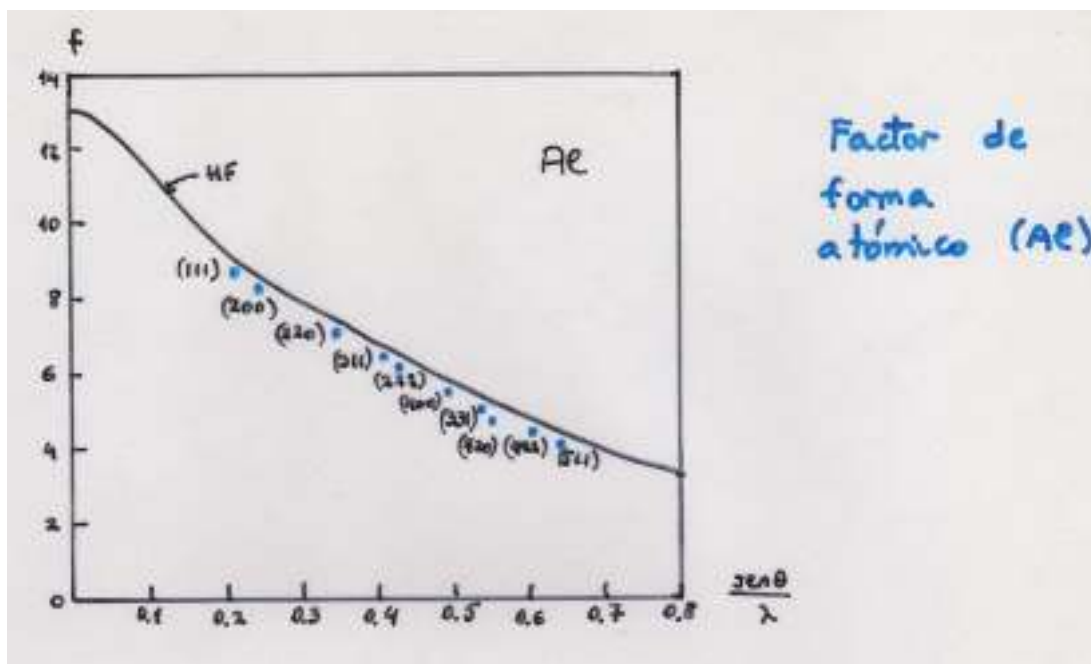
Podemos, pues, interpretar el factor de forma atómico como la relación entre la dispersión por la densidad electrónica real frente a la dispersión que darían Z electrones situados en el origen de coordenadas, $r = 0$.

Resulta ser que la dispersión de rayos X se puede ajustar bastante bien mediante los factores de forma de los átomos libres, de manera que en muchos cálculos podemos utilizar una f_j evaluada mediante la densidad $n_j(r)$ de un átomo libre (p.e., con un cálculo Fermi-Thomas o Hartree-Fock).

Para el aluminio, y con un cálculo utilizando la densidad electrónica HF, se obtienen los resultados de la figura.¹³

¹² Ese sería el caso si $\sin \alpha / \alpha \rightarrow 0$, que es lo mismo que $\lambda \rightarrow \infty$ y la OEM «nota» al átomo como si fuera un punto en el espacio, con toda la carga electrónica concentrada en él.

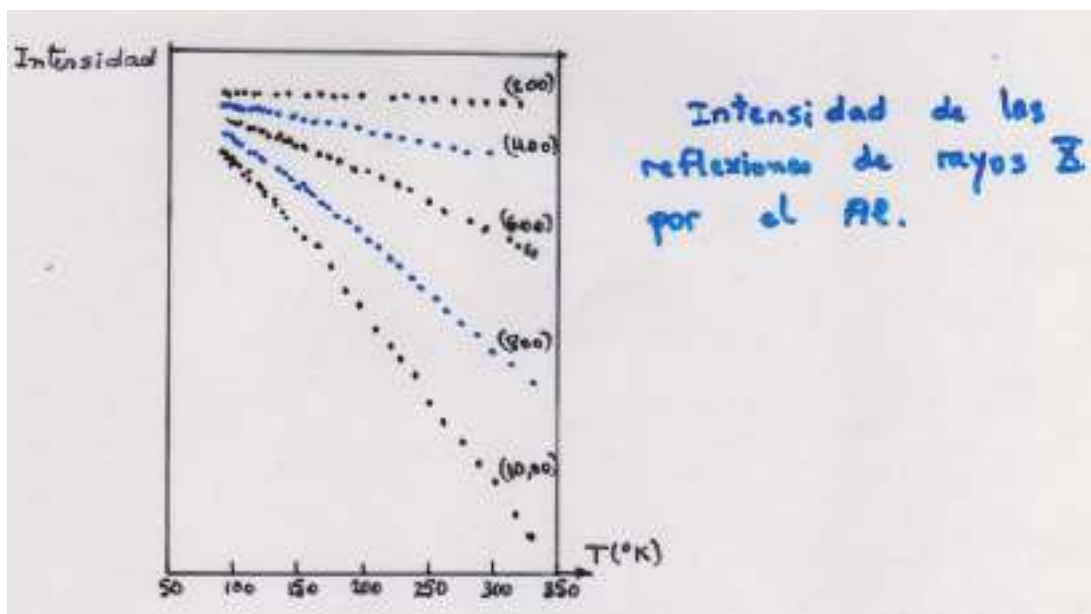
¹³ En la figura se representa en las abscisas $\sin \theta / \lambda$, de acuerdo con la forma más usual de escribir la ley o fórmula de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$.



Factor de forma del aluminio (y cálculo HF)

B) FACTOR DE DEBYE-WALLER

Al aumentar la temperatura del cristal, disminuye la intensidad de los picos de difracción, si bien su anchura angular se mantiene. Ese asunto, si es posible obtener picos de difracción bien definidos en cristales en los que los iones se mueven al azar térmicamente, ya se discutía en tiempos de von Laue.

**FIGURA: Factor de DW para el aluminio**

En efecto, debemos discutir si eso es posible con movimientos de los iones de hasta un 10 % del espaciado interatómico a temperatura ambiente, esto es, si las posiciones de los iones no son valores fijos, σ_j , sino que varían en el tiempo, $\sigma_j(t) = \sigma_j + u_j(t)$, donde $u_j(t)$ es la separación del ión de su posición de equilibrio. En nuestra expresión para la amplitud de difusión,

$$\mathcal{A}_{\Delta\mathbf{k}} = N^3 \mathcal{S}_{\Delta\mathbf{k}} = N^3 \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\sigma_j(t) \cdot \Delta\mathbf{k}} = N^3 \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\sigma_j \cdot \Delta\mathbf{k}} e^{-iu_j(t) \cdot \Delta\mathbf{k}}.$$

Si los iones oscilan independientemente unos de los otros,¹⁴ en $\mathcal{A}_{\Delta\mathbf{k}}$ aparecen términos que podemos promediar temporalmente para obtener

$$\langle \mathcal{A}_{\Delta\mathbf{k}} \rangle = N^3 \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\sigma_j \cdot \Delta\mathbf{k}} \langle e^{-iu_j(t) \cdot \Delta\mathbf{k}} \rangle.$$

Si $|\mathbf{u}_j(t)|$ es suficientemente pequeño,

$$\langle e^{-iu_j(t) \cdot \Delta\mathbf{k}} \rangle \simeq 1 - i \langle \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle = 1 - \frac{1}{2} \Delta k^2 \langle u^2 \cos^2 \theta \rangle = 1 - \frac{1}{6} \Delta k^2 \langle u^2 \rangle \simeq e^{-\frac{1}{6} \langle u^2 \rangle \Delta k^2},$$

donde hemos usado que $\langle u^2 \cos^2 \theta \rangle = \langle u_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle$. Por consiguiente,

$$I = \langle \mathcal{A}_{\Delta\mathbf{k}} \rangle^2 = I_0 e^{-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle \Delta k^2},$$

siendo I_0 la intensidad que se obtendría en el caso de la red rígida.

El factor exponencial se llama *factor de Debye-Waller*. Vemos que la intensidad del pico de difracción disminuye, pero no de manera dramática, lo que permite que, a pesar de los movimientos de los iones, se puedan estudiar las estructuras cristalinas a temperatura distintas de cero. Además, el factor de DW disminuye la altura de los picos de difracción, pero no su anchura.

- Vamos a **estimar el valor del factor de DW**. Para ello supongamos que los iones, de acuerdo con el modelo de Einstein, son osciladores independientes de frecuencia ω_0 . Si C es la constante de fuerza o de muelle del oscilador, tenemos por el teorema de equipartición clásico,

$$\langle E_p \rangle = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega_0^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad I_{\text{clasico}} = I_0 e^{-(k_B T G^2 / M \omega_0^2)}$$

si estamos a temperaturas suficientemente altas.

En el extremo contrario, a muy bajas temperaturas ($T = 0$ K, cero absoluto), podemos hacer una evaluación aproximada del efecto de la energía del punto cero,

$$\langle E_p \rangle = \frac{3}{4} \hbar \omega_0 \quad \Rightarrow \quad I_{\text{punto cero}} = I_0 e^{-(\hbar G^2 / 2 M \omega_0)},$$

donde hemos considerado el que la energía del punto cero es $\hbar \omega_0 / 2$.

Estas intensidades se pueden estimar dando valores posibles a las magnitudes que aparecen en las expresiones. En órdenes de magnitud, si tomamos $G = 10^9 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_0 = 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $M = 10^{-22} \text{ g}$, obtenemos que $I_{\text{punto cero}} \simeq 0,9$ y que $I_{\text{clasico}} = 0,96$. Estas estimaciones, muy aproximadas, nos indican que en principio se pueden medir picos experimentales de difracción bien definidos.

Efecto Mössbauer. Los argumentos para discutir el factor de DW también se pueden usar para la emisión «sin retroceso» o «elástica» (en inglés, «recoilless») de un rayo γ por núcleos ligados al cristal (el llamado *efecto Mössbauer*).

En esta emisión, el espectro puede presentar líneas muy estrechas de emisión, que no parecen haber sido «ensanchadas» por el movimiento térmico del ión del que forma parte el núcleo en la red. Para vibraciones $u_{\mathbf{q}}$ pequeñas, la fracción del espectro en esas emisiones elásticas (o sin retroceso) es proporcional a¹⁵ $1 - \frac{1}{2} \langle (\mathbf{k}_\gamma \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{q}})^2 \rangle$, donde $\mathbf{k}_\gamma$ es el vector de onda del fotón γ . Esto nos da lugar a otro factor de DW como el que se ha discutido para

¹⁴ Este es el llamado *modelo de Einstein*, que se estudiará en el tema de dinámica de la red cristalina. Es válido a altas temperaturas.

¹⁵ De acuerdo con el cálculo realizado para el factor de DW de la difracción de rayos X, en el límite de amplitudes de vibración suficientemente pequeñas.

los rayos X, que hace disminuir la intensidad del pico de la emisión γ sin retroceso, pero que no lo ensancha apreciablemente.

Este resultado se puede interpretar como que una gran parte del momento que el átomo o ión adquiere al emitir un rayo γ se transfiere enteramente al cristal como un todo. La pequeña parte restante se transforma en fonones, de forma que la transferencia de energía ensancha la línea de la emisión γ . El factor de DW asociado a la vibración de la red mide, de alguna manera, la proporción de emisiones γ sin retroceso que emite el cristal.

El hecho de que el efecto Mössbauer dé líneas tan estrechas es muy útil para el estudio de campos magnéticos en moléculas y sólidos.¹⁶

C) FACTOR DE ESTRUCTURA

1. Factor de estructura de la BCC (considerada como una SC con base doble)

Supongamos que la red BCC la construimos como la SC con una base de dos átomos iguales, uno en $(0,0,0)$ y otro en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Recordando que

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \sigma_j} \quad \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

nos queda que en este caso

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \sigma_j} = f \left[1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right] = S_{hkl},$$

por lo que

$$\begin{array}{lll} \text{si } h+k+l = \text{impar} & e^{-i\pi \text{ impar}} = -1 & S_{hkl} = 0 \\ \text{si } h+k+l = \text{par} & e^{-i\pi \text{ par}} = 1 & S_{hkl} = 2f \end{array}$$

Luego la estructura BCC tiene extinciones para $h+k+l = \text{impar}$. Como ejemplo, se puede pensar en el plano (100), donde la diferencia de fase entre cada uno de los rayos difractados por cada plano cristalino es igual a π .

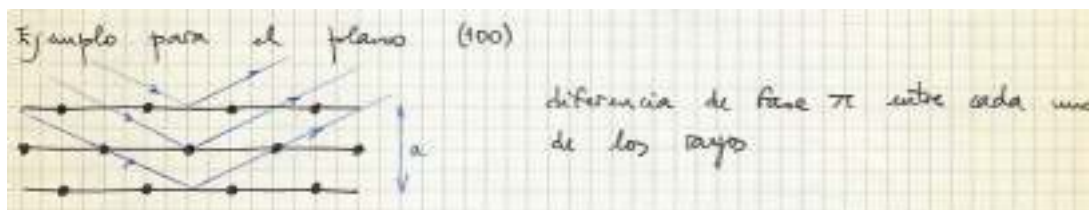


FIGURA: Difracción plano (100) de la BCC

¹⁶ De una manera más formal, se podría decir que en un proceso descrito por la regla de oro de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo (véase la asignatura *Física Cuántica II*) en el que el estado final del sistema hay al menos una partícula en el continuo de energías la probabilidad de transición por unidad de tiempo es proporcional al producto del cuadrado del elemento de matriz de la transición por la densidad de estados de los estados finales resultantes.

En la difracción de rayos X por cristales y en el efecto Mössbauer, la energía del rayo X saliente es mucho mayor que las energías de excitación de la red, de manera que en el espacio de fases hay muy poca diferencia entre el espectro elástico y el inelástico. En consecuencia, no hay un ensanchamiento excesivo de los picos, si bien sus intensidades disminuyen.

2. Factor de estructura de la FCC (considerada como una SC con base de cuatro átomos)

Supongamos que la red FCC la formamos a partir de una SC, con una base de cuatro átomos iguales, uno en $(0,0,0)$ y otros en $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ y en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. En este caso

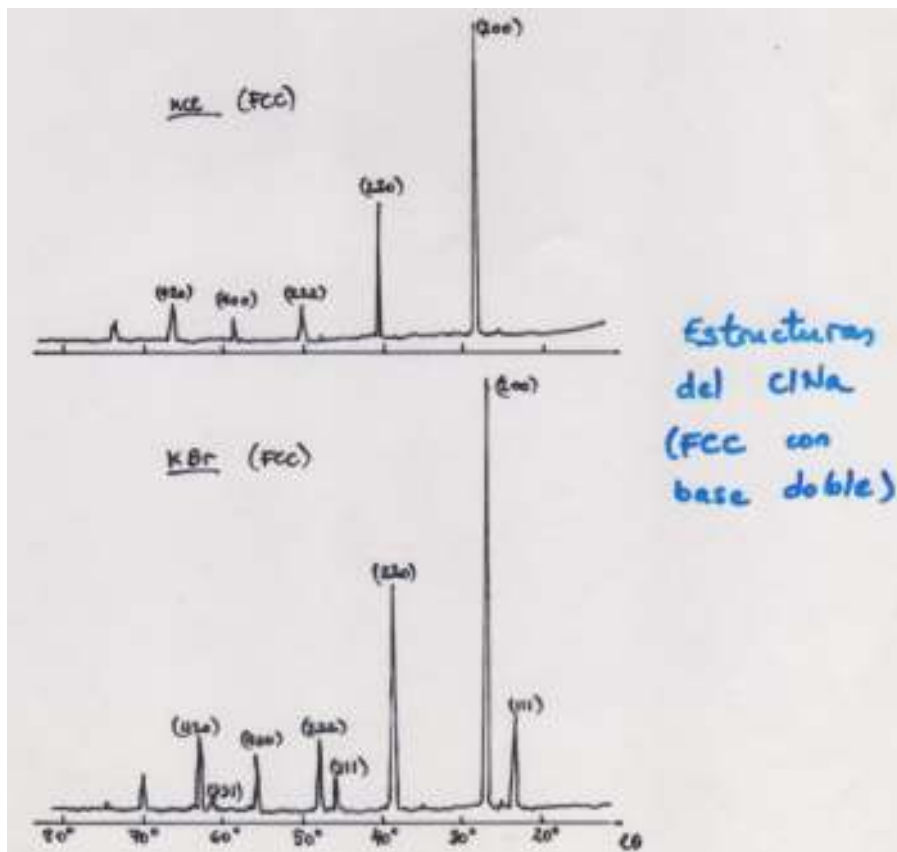
$$\mathcal{S}_{\mathbf{G}} = \mathcal{S}_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\sigma}_j} = f \left[1 + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(h+k)} \right].$$

Por tanto,

si $h, k, l = \text{pares o impares}$	$\mathcal{S}_{hkl} = 4f$
si $h, k, l = \text{dos pares y el otro impar}$	$\mathcal{S}_{hkl} = 0$
si $h, k, l = \text{dos impares y el otro par}$	$\mathcal{S}_{hkl} = 0$

Luego la estructura FCC también tiene extinciones de todas las reflexiones en las que la paridad de (h, k, l) sea distinta.

Eso se observa en la figura en la que aparecen los espectros de difracción de rayos X del KCl y del KBr (ambos tienen la estructura del NaCl: como los iones Cl^- y K^+ tienen la estructura electrónica del Ar, el KCl se comporta como una estructura SC cuya constante de la red es $a/2$ frente a los rayos X).



Difracción de rayos X de KCl y KBr

CAPÍTULO 3

ELECTRONES EN UN POTENCIAL PERIÓDICO. TEOREMA DE BLOCH

De acuerdo con lo que hemos expuesto en la Introducción, vamos a tratar el sólido como un conjunto de entidades que podemos separar claramente en dos grupos:

1. los **iones**, que se encuentran cargados positivamente y cuya distribución espacial da al cristal su estructura periódica.
2. los **electrones**, que se mueven dentro del potencial creado por los iones y por ellos mismos.

Haremos **dos suposiciones fundamentales**:

- (a) Los **iones** están quietos en sus posiciones de equilibrio
- (b) Los **electrones** tienen movimientos independientes unos de otros.

Veremos más adelante que la aproximación de Born-Oppenheimer o adiabática justifica la suposición (a), ya que la diferencia de masas entre los iones y los electrones nos permitirá separar y hacer independientes ambos movimientos.

Respecto al punto (b) hay que decir que la periodicidad de la RB es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de de Broglie de los electrones en el modelo de electrones libres. Así, pues, es necesaria una descripción cuántica de esta periodicidad. Por otra parte, lo único que podemos decir respecto al potencial *efectivo* $U(\mathbf{r})$ que actúa sobre los electrones es que, si el cristal es perfecto, el potencial debe satisfacer la ecuación de periodicidad, (3.1).

Ambas condiciones nos llevan a que nuestro estudio del sólido va a centrarse en resolver el problema de un electrón (*aproximación monoeléctronica*) en un potencial $U(\mathbf{r})$ que tiene la periodicidad de la red de Bravais, esto es, que

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad \text{para todo } \mathbf{R} \in \text{RD}. \quad (3.1)$$

3.1. EL TEOREMA DE BLOCH

Los electrones independientes que satisfacen la ecuación de Schrödinger monoeléctronica

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

cumpliendo $U(\mathbf{r})$ la ecuación (3.1) se llaman **electrones (de) Bloch**.

Pues bien, los electrones Bloch pueden ser descritos por una función de onda Ψ igual al producto de una onda plana por una función $u(\mathbf{r})$ que tiene la periodicidad de la red, esto es,

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{con } u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{para todo } \mathbf{R} \in \text{RD}. \quad (3.3)$$

Este es el llamado teorema de Bloch, que nos dice que los electrones Bloch están descritos por una **onda plana modulada por una función $u_{n\mathbf{k}}$ cuya periodicidad es la de la red**.

Otra manera de decirlo es: los autoestados de $\hat{H}$ pueden escogerse de forma que cada Ψ está asociada a un vector de onda k tal que

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad \text{para todo } \mathbf{R} \in \text{RD}. \quad (3.4)$$

Demostración del teorema de Bloch.

Definamos un operador de traslación $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ para cada vector $\mathbf{R}$ de la RD, esto es, que cumpla que

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (3.5)$$

Como el hamiltoniano es periódico,

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} [H(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})] = \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{T}_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}),$$

que es una igualdad que se cumple para toda función Ψ . Por tanto, se tiene que

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{T}_{\mathbf{R}} \quad (3.6)$$

y por consiguiente el operador $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ conmuta con $\hat{H}$, $[\hat{T}_{\mathbf{R}}, \hat{H}] = 0$.

Como $\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'} = \hat{T}_{\mathbf{R}'}\hat{T}_{\mathbf{R}} = \hat{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}$, entonces el conjunto de operadores $\{\hat{H}; \hat{T}_{\mathbf{R}}, \forall \mathbf{R} \in \text{RD}\}$ es un conjunto de operadores que conmutan y por ello se pueden escoger autoestados de $\hat{H}$ que lo son a su vez de **todos** los operadores $\hat{T}_{\mathbf{R}}$. En resumen, existe un conjunto de autoestados Ψ que verifican

$$\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}) \implies \hat{T}_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = c(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}) \quad \forall \mathbf{R} \in \text{RD}$$

siendo $c(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}')$ ya que $\hat{T}_{\mathbf{R}}\hat{T}_{\mathbf{R}'}\Psi = c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}')\Psi = \hat{T}_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\Psi = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}')\Psi$. Los $c(\mathbf{a}_i)$ son números complejos que pueden escribirse como $c(\mathbf{a}_i) = e^{2\pi i x_i}$, $x_i \in \mathbb{R}$.¹ Por ello, $c(\mathbf{R}) = |c(\mathbf{a}_1)|^{n_1}|c(\mathbf{a}_2)|^{n_2}|c(\mathbf{a}_3)|^{n_3}$ si el vector de la red directa $\mathbf{R}$ es $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$.

Si ahora definimos el vector $\mathbf{k} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3$, donde los vectores $\mathbf{b}_i$ son tales que $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, se cumple que $c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$.

Hemos demostrado el teorema, ya que hemos demostrado que los electrones Bloch (esto es, los que verifican que $\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{r})$) pueden ser descritos por una función de onda Ψ que cumple que

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{T}_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) = c(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

3.2. NOTAS SOBRE EL TEOREMA DE BLOCH

•• El teorema de Bloch introduce un vector $\mathbf{k}$ que tiene un gran parecido con el vector de onda de la onda plana que representa la función de onda de los electrones libres. Ahora bien, mientras que el momento lineal $\mathbf{p}$ es igual a $\hbar$ por dicho vector de onda en el caso de los electrones libres, no tiene esa expresión para los electrones Bloch, ya que el hamiltoniano no tiene la invariancia traslacional completa (solamente tiene la de la red).

¹ En efecto, para todo $\mathbf{R} \in \text{RD}$ se tiene que $\int |\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 d\mathbf{r} = 1 = \int |c(\mathbf{R})|^2 |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = |c(\mathbf{R})|^2$.

En efecto,

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi = \frac{\hbar}{i}\nabla\Psi_{n\mathbf{k}} = \frac{\hbar}{i}\nabla\left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right) = \hbar\mathbf{k}\Psi_{n\mathbf{k}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{\hbar}{i}\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

y observamos que Ψ no es una autofunción del operador momento.

Por consiguiente, aunque $\hbar\mathbf{k}$ se conoce como *momento cristalino*, hay que tener que cuenta que no es el momento lineal y que $\mathbf{k}$ es un número cuántico que caracteriza el sistema en vista de la simetría traslacional (la de la red) del potencial periódico que actúa sobre los electrones.

- El vector $\mathbf{k}$ que aparece en el teorema de Bloch puede *reducirse* a la primera zona de Brillouin (PZB).

En efecto, sea $\mathbf{k}' \notin \text{PZB}$; entonces, podemos decir que existe un vector $\mathbf{G} \in \text{RR}$ tal que $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, con $\mathbf{k} \in \text{PZB}$. Como se cumple que $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$ por la propia definición de la red recíproca, si tenemos que

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

para la función de onda Ψ , entonces también se cumplirá que

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

para la misma Ψ .

Como resultado, cualquier electrón Bloch puede ser caracterizado por un vector $\mathbf{k}$ *reducido* a la PZB.

- El índice n que aparece en el teorema de Bloch es debido a que para un k dado existen infinitas soluciones de la ecuación de Schrödinger.

En efecto, busquemos todas las soluciones de nuestra ES que tengan la forma $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Al sustituir en la ES llegamos a

$$\hat{H}(\mathbf{r})u(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i}\nabla + \mathbf{k} \right)^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.12)$$

Esta es una ecuación de autovalores cuyas soluciones deben satisfacer el conjunto de condiciones de contorno $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ para todo $\mathbf{R} \in \text{RD}$.

En consecuencia, hemos llegado a un problema de autovalores definido en el volumen finito de una única celda primitiva de la red (en las demás celdas primitivas se habrá de resolver una ES similar). Tenemos, pues, que para cada $\mathbf{k}$ habrá una serie infinita y discreta de autovalores, que nosotros caracterizamos con el *índice de banda* n . Debemos etiquetar, pues, las funciones de onda como $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ y $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, y los autovalores como $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$.

Debe hacerse notar que en la ecuación (3.12) el vector $\mathbf{k}$ aparece como un parámetro del hamiltoniano, de manera que podemos esperar que el espectro de las soluciones $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ varíe de forma continua al variar el propio $\mathbf{k}$, representándolas por $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

- Tenemos así una descripción de los niveles monoelectrónicos en un potencial periódico en términos de una familia de funciones $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, que denominaremos la *estructura de bandas* del sólido.

Para cada valor de n , el conjunto de niveles electrónicos especificados por $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ se llama *banda de energía*.

Como ya hemos comentado, las funciones de onda resultan ser iguales para $\mathbf{k}$ y $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ (para todo $\mathbf{G} \in \text{RR}$), entonces se tiene que

$$\Psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

$$\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$$

•• Vectores $\mathbf{k}$ permitidos

Vamos ahora a discutir si las condiciones de contorno que resultan de la simetría traslacional de la red nos dicen algo acerca de los valores posibles de los vectores $\mathbf{k}$ que caracterizan las soluciones. Para simplificar, y sin que afecte a los resultados que obtendremos, vamos a suponer que tenemos un cristal finito de volumen V en forma de paralelepípedo, con N_i celdas a lo largo de las direcciones $\mathbf{a}_i$ que nos definen la red de Bravais. El número total de celdas primitivas en el cristal es $N = N_1 N_2 N_3$.

Imponemos la condición de contorno siguiente a los electrones Bloch²

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.14)$$

Utilizando el teorema de Bloch, la ecuación anterior nos queda

$$\Psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.15)$$

y comparando con la ecuación (3.14)

$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1, \quad \mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3 \implies e^{2\pi i N_i x_i} = 1 \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.16)$$

con lo que obligadamente tenemos que $N_i x_i = m_i \in \mathbb{Z}$ y que

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3 = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3. \quad (3.17)$$

En resumen, los vectores $\mathbf{k}$ permitidos son aquellos que cumplen la ecuación (3.17) con $m_i \in \mathbb{Z}$. El volumen del espacio recíproco asociado a un vector permitido es por tanto

$$|\Delta \mathbf{k}| = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \cdot \text{volumen celda primitiva de la RR.} \quad (3.18)$$

Resumiendo:

- para cada valor del índice de banda n , en una celda primitiva de la RR hay tantos vectores $\mathbf{k}$ permitidos como número de celdas primitivas hay en la red (esto es, como puntos hay en la RD).
- dado que el volumen de la celda primitiva de la RR es $(2\pi)^3/(V/N)$, tendremos que el volumen del espacio recíproco asociado a un vector permitido es $|\Delta \mathbf{k}| = (2\pi)^3/V$.³

3.3. LA SUPERFICIE DE FERMI

El estado fundamental de un conjunto de N electrones Bloch se construye ocupando todos los niveles monoeléctronicos de energías $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ con $\varepsilon_n(\mathbf{k}) < \varepsilon_{\text{máx}}$, siendo n el índice de banda y $\mathbf{k}$ el momento cristalino del electrón, y estando $\mathbf{k}$ reducido a la PZB de la RR. El valor de $\varepsilon_{\text{máx}}$ se fija requiriendo que el número total de niveles electrónicos ocupados sea igual al número total de electrones del sistema.

Puede ocurrir que, al terminar de ocupar los niveles monoeléctronicos con los electrones del cristal, se llenen un cierto número de bandas y las restantes queden vacías. La diferencia en energía entre el tope de la banda llena (parte superior de la misma) y la parte inferior de la banda vacía se llama en inglés **energy gap**, y recibe en español el nombre de *zanja* o *brecha de energía* o *intervalo prohibido de energías*. Acabamos de ver que el número de niveles de una banda concreta es igual al número de celdas primitivas del cristal. Como cada nivel monoeléctronico tiene degeneración dos (por el espín)

² Esta condición de contorno es la misma que la de Born-von Karman que se usará en la descripción de un metal con el modelo de Drude-Sommerfeld.

³ Este resultado coincide con el que se obtiene en otras ramas de la Física cuando se imponen condiciones de contorno (por ejemplo, en Física Estadística).

solamente puede aparecer un gap de energías cuando el número de electrones por celda primitiva es par.

Por otra parte, al ocupar los niveles pueden quedar una o varias bandas parcialmente llenas. El conjunto de las superficies del ER cuya energía sea la energía de Fermi⁴ se llama **superficie de Fermi** del cristal y se llama **rama** n de la superficie de Fermi a la que corresponde a ese valor determinado de n . En este caso, el valor de $\varepsilon_{\text{máx}}$ recibe el nombre de **energía de Fermi**, ε_F , que es la energía que separa el último nivel ocupado y el primer desocupado del sólido.

Como es lógico, los sólidos con «gap» de energías (aislantes y semiconductores) no tienen superficie de Fermi, ya que cualquier energía que esté en el gap cumple la condición de separar el último nivel ocupado y el primer desocupado del sólido. Por otro lado, los metales sí que cumplen esa condición, por lo que tienen energía de Fermi y se les puede llamar sólidos con superficie de Fermi.

3.4. DENSIDAD DE NIVELES (O ESTADOS)

Cuando, para realizar el cálculo de alguna propiedad física, hay que hacer una suma sobre los vectores permitidos k se puede hacer las siguiente aproximaciones.

Si la función $F_n(\mathbf{k})$ no varía apreciablemente en una región del tamaño de $\Delta\mathbf{k}$ (donde $\Delta\mathbf{k}$ es el volumen del espacio recíproco asociado a un vector permitido) y si la función tiene la periodicidad de la RR, la aproximación a realizar consiste en

$$2 \sum_{n,\mathbf{k}} F_n(\mathbf{k}) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \frac{2V}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\text{CP}} d\mathbf{k} F_n(\mathbf{k}) \quad (3.19)$$

donde CP significa celda primitiva, y el 2 viene de la degeneración de espín.

Si, además, $F_n(\mathbf{k})$ depende de n y de $\mathbf{k}$ a través de la estructura de bandas $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, podemos definir una densidad de estados o de niveles, $\mathcal{D}_n(\varepsilon)$, de tal manera que

$$2 \sum_{n,\mathbf{k}} F_n(\mathbf{k}) = \sum_n \int_{\text{CP}} d\varepsilon \mathcal{D}_n(\varepsilon) F_n(\varepsilon) \quad (3.20)$$

siendo $\mathcal{D}_n(\varepsilon)$ la densidad de niveles en cada banda, que se puede calcular como

$$\mathcal{D}_n(\varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{\text{CP}} d\mathbf{k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})). \quad (3.21)$$

Existe otra manera de calcular la densidad de estados $\mathcal{D}_n(\varepsilon)$. En efecto, por su propia definición,

$$\mathcal{D}_n(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \times \text{num estados } \mathbf{k} \text{ permitidos en la banda } n \text{ con energía entre } \varepsilon \text{ y } \varepsilon + d\varepsilon. \quad (3.22)$$

El número de vectores $\mathbf{k}$ permitidos en la banda n entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ es igual al volumen del espacio $\mathbf{k}$ comprendido entre las superficies equienergéticas ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ dividido por el volumen $\Delta\mathbf{k}$ que ocupa cada $\mathbf{k}$ permitido. Entonces se cumple que

$$\mathcal{D}_n(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{\text{CP}} d\mathbf{k} \times \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon \leq \varepsilon_n(\mathbf{k}) \leq \varepsilon + d\varepsilon \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (3.23)$$

⁴ Esto es, el conjunto de puntos que cumplen la igualdad $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_F$, para todas las bandas n .

Dibujemos ahora las superficies equienergéticas $S_n(\varepsilon)$ y $S_n(\varepsilon + d\varepsilon)$, suponiendo que están en el interior de la celda primitiva.

La densidad de niveles se puede calcular entonces como (véase la figura)

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_n(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_{\text{CP}} \frac{2V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})) d\varepsilon \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{S_n(\varepsilon)} dS \delta k(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Pero $\varepsilon + d\varepsilon = \varepsilon + |\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})| \delta k(\mathbf{k})$, de manera que entonces $\delta k(\mathbf{k}) = d\varepsilon / |\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|$ y nos queda

$$\mathcal{D}_n(\varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{S_n(\varepsilon)} dS \frac{1}{|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|} \quad (3.25)$$

que nos da una estrecha relación entre la estructura de bandas $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ y la densidad de niveles $\mathcal{D}_n(\varepsilon)$ en cada banda. Conviene notar que esa relación viene muy influenciada por las derivadas de $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, a través del término $1/|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})|$.

• Singularidades de la densidad de estados

Como, para cada n , $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ es periódica en la RR y acotada, habrá valores de $\mathbf{k}$ en cada CP en los que $|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})| = 0$. Por consiguiente, el integrando de $\mathcal{D}_n(\varepsilon)$ diverge, pero se puede demostrar que, en tres dimensiones, estas singularidades son integrables y dan valores finitos a $\mathcal{D}_n(\varepsilon)$.⁵

Por otra parte, hay puntos en los que la derivada $\mathcal{D}'_n(\varepsilon)$ es infinita (estas singularidades se llaman *singularidades de van Hove*). Como en el cálculo de las propiedades físicas a bajas temperaturas entran $\mathcal{D}_n(\varepsilon)$ y sus derivadas, estas singularidades de van Hove pueden influir en el comportamiento electrónico (especialmente de los metales) a baja temperatura.

Hagamos un brevísimo bosquejo de esos *puntos críticos*, definidos por $|\nabla \varepsilon_n(\mathbf{k})| = 0$, que aportan características bien definidas a la densidad de estados $\mathcal{D}_n(\varepsilon)$ y sus derivadas.

El caso más sencillo es el de los máximos y mínimos de la banda, en cuyas proximidades se puede escribir (eligiendo adecuadamente los ejes del ER) la energía de la banda como una expresión cuadrática del tipo

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_m + \gamma_1 \kappa_1^2 + \gamma_2 \kappa_2^2 + \gamma_3 \kappa_3^2, \quad (3.26)$$

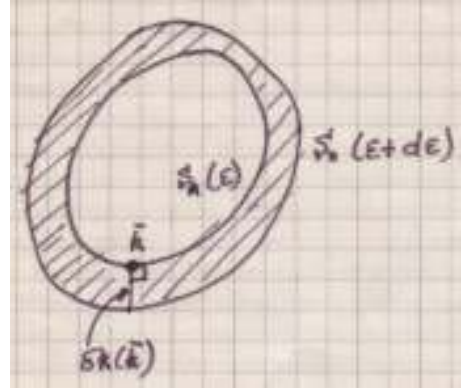
en términos del vector $\kappa = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, siendo $\mathbf{k}_0$ el punto donde está el máximo o el mínimo, con valor ε_m . (Nota: los signos de los coeficientes γ_i son negativos o positivos dependiendo si el punto $\mathbf{k}_0$ es un máximo o un mínimo de la banda).

Esto conduce directamente a una densidad de estados de la forma:

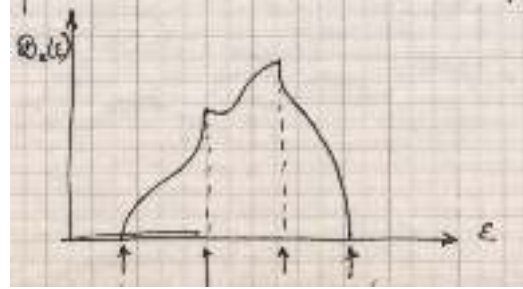
$$\mathcal{D}_n(\varepsilon) \propto \begin{cases} (\varepsilon - \varepsilon_m)^{1/2} & \text{si } \mathbf{k}_0 \text{ es un mínimo} \\ (\varepsilon_m - \varepsilon)^{1/2} & \text{si } \mathbf{k}_0 \text{ es un máximo} \end{cases} \quad (3.27)$$

lo que significa que en esos puntos la $\partial \mathcal{D}_n(\varepsilon) / \partial \varepsilon$ se hace infinita.

⁵ Un ejemplo sencillo de ese tipo de singularidades en integrales unidimensionales es la integral $\int_0^1 \frac{1}{\sqrt{x}} dx$, cuyo integrando diverge pero que es integrable.



Superficies equienergéticas



Densidad de estados

3.5. NOTAS ADICIONALES SOBRE EL TEOREMA DE BLOCH

- Un enunciado más preciso del teorema sería:

Dado el hamiltoniano $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})$, con $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ para todo $\mathbf{R} \in RD$, las soluciones de la ecuación de Schrödinger monoeléctronica

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_n(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\Psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\Psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.28)$$

que no sean degeneradas (y combinaciones lineales de las soluciones degeneradas) son también autofunciones del operador $T_{\mathbf{R}}$ para todo $\mathbf{R} \in RD$, con autovalores $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. Las autofunciones $\Psi_n(\mathbf{r})$ lo son del hamiltoniano y de $T_{\mathbf{R}}$, por lo que las etiquetamos como $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ y los autovalores ε_n son funciones del vector $\mathbf{k}$, esto es, $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

Por consiguiente, para cada función de onda $\Psi_n(\mathbf{r})$ hay asociado un vector $\mathbf{k}$, que nos da los autovalores $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ de la autofunción $\Psi_n(\mathbf{r})$ respecto a todos los operadores $T_{\mathbf{R}}$, para todo $\mathbf{R} \in RD$. De esta manera, $\Psi_n(\mathbf{r})$ está clasificado o caracterizado por el vector $\mathbf{k}$, $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

- Si $U(\mathbf{r}) = \text{constante}$, entonces $\Psi(\mathbf{r}) = Ce^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, y en el límite de electrones libres el vector $\mathbf{k}$ tiende a ser el vector de onda del electrón.

- Sea $\mathbf{G} \in RR$. Entonces, para cualquier $\Psi_n(\mathbf{r})$ se cumple que

$$T_{\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}), \quad (3.29)$$

Por lo tanto, dada una función onda $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que sea autofunción de H , no solamente hay un vector $\mathbf{k}$ asociado a esa $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, sino que todos los vectores $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ (para todo $\mathbf{G} \in RR$) están también asociados a la función de onda $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ y para todos ellos el autovalor de $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ respecto a $T_{\mathbf{R}}$ es $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$.

En resumen,

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \Psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}); \quad \text{para todo } \mathbf{G} \in RR \quad (3.30)$$

y todos los puntos $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ (para todo $\mathbf{G} \in RR$) son equivalentes en la descripción de los electrones del sólido.

Esto quiere decir que **una** zona de Brillouin del ER es **suficiente** para clasificar, en términos de un vector $\mathbf{k}$, las soluciones de la ES de un potencial periódico.

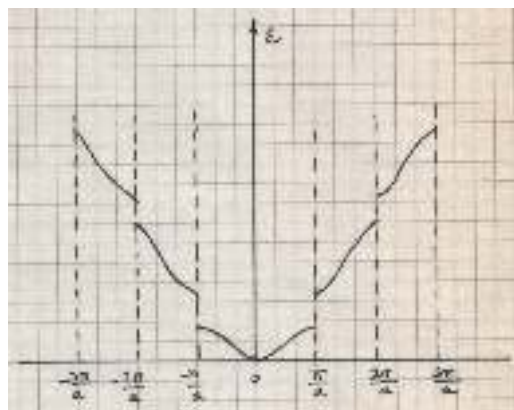
- A causa de la ambigüedad del valor de $\mathbf{k}$ asignado a la función Bloch $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, hay varias formas convencionales de hacer esta asignación.

Estas clasificaciones se llaman *esquemas de zona* y el elegir uno u otro esquema está basado normalmente en qué propiedades de la estructura de bandas se quieren resaltar.

- Empecemos por **una dimensión**

a) En el **esquema de zona extendida** se asigna el $\mathbf{k}$ que corresponda más aproximadamente al comportamiento de electrones libres o, de modo más general, al comportamiento de las ondas en un medio continuo (sin la estructura periódica de los iones).

En este esquema, la primera zona es la región del espacio recíproco que está dentro de la primera discontinuidad energética, la segunda zona es la zona del ER que está comprendida entre la primera y la segunda discontinuidades,

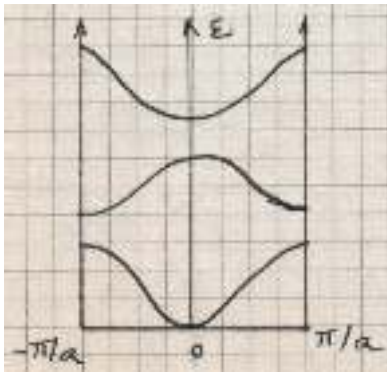


Esquema de zona extendida

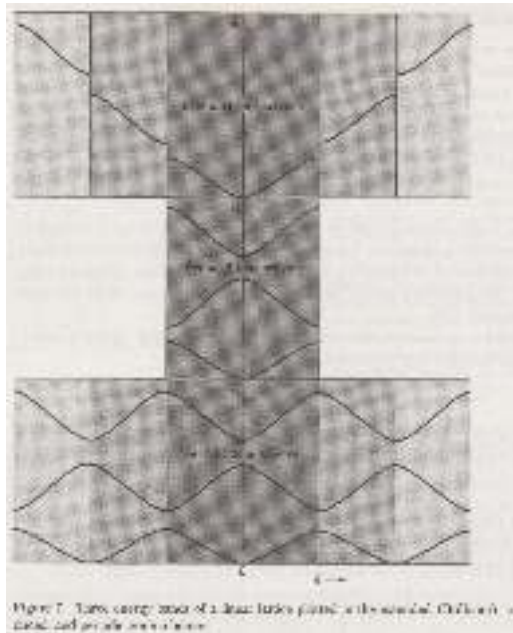
etc. Recuerde que las bandas de energía son esos intervalos de energía en los que no hay discontinuidades.⁶

b) En el **esquema de zona reducida** se utiliza el teorema de Bloch para que todos los vectores $\mathbf{k}$ estén dentro de la PZB. De esta forma, se dice que la banda de energías más baja está en la primera zona, la siguiente banda en la segunda zona, etc.

c) Se sabe que $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$ y que el vector $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ representa o clasifica el mismo electrón que el vector $\mathbf{k}$. En el **esquema de zona repetida o periódica** se permite que la variación periódica de ε_n se extienda a todo el espacio recíproco. Entonces, en este esquema una zona se refiere a una banda de energías, más que a una región concreta del ER.



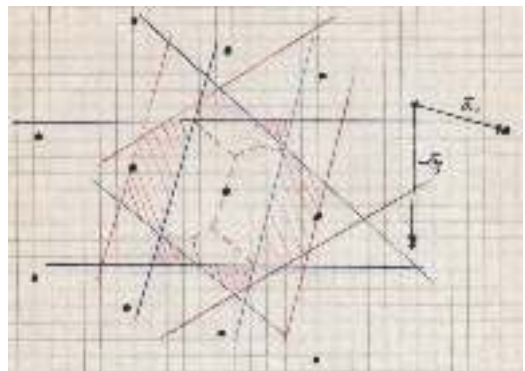
Esquema de zona reducida



Tres esquemas de zona (abajo, la repetida).
De Kittel, 2ª ed española, 4ª ed en inglés

- Para **dos dimensiones** se ve mejor la utilidad de la zona reducida y repetida. En efecto, construyamos la primera y la segunda zonas de Brllouin de una red bidimensional (véase la figura; las zonas de más alto orden son complicadas, y el esquema de zona extendida no es útil).

En la figura se ve cómo hemos trasladado la segunda ZB (partes rayadas en rojo) sobre la PZB, utilizando para ello los vectores $\pm \mathbf{a}_1$, $\pm \mathbf{a}_2$ y $\pm(\mathbf{a}_1 \pm \mathbf{a}_2)$. Todas esas regiones las hemos trasladados por vectores de la RR y, como consecuencia, en los segmentos que separan esas regiones trasladadas la función $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ ha de ser continua y $\partial \varepsilon_n(\mathbf{k}) / \partial \mathbf{k}$ ha de ser nula (para



⁶ Véase en el apartado b) que aparece inmediatamente debajo la correlación entre las discontinuidades y las zanjás de energía prohibidas.

que la función ε_n sea periódica). Por consiguiente, en la segunda zona la estructura de $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ es más compleja que en la PZB.

•• Por el teorema de Bloch, se sabe que⁷

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

y que también

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\Psi_{n-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi_{n-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}). \quad (3.32)$$

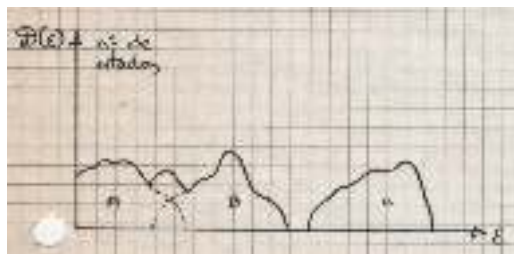
Como el teorema de Bloch nos clasifica la función de onda con el vector $\mathbf{k}$, es claro que $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es igual a $\Psi_{n-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$. Como el hamiltoniano H es real ($H = H^*$) entonces las funciones de onda $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ y $\Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ están degeneradas, lo que quiere decir que también lo están $\Psi_{n-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ y $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Por tanto (*teorema de Kramers*):

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k}). \quad (3.33)$$

•• Las bandas de energía pueden solaparse, de forma que los estados de energía más alta de la banda n están por encima de los estados de energía más baja de la banda $n+1$.

En los metales, la **energía de Fermi**⁸ está definida para una banda o para un conjunto de bandas que se solapan, con el resultado de que la superficie de Fermi resultante (que puede tener, por lo tanto, una forma muy complicada) determinará las propiedades del metal a cualquier temperatura.



•• Bandas de valencia y de conducción

Se denomina **banda de valencia** (BV) a la banda de niveles de energías más altos que están ocupados por electrones en el cero absoluto.

Como ya se ha dicho, en semiconductores y aislantes aparece una banda prohibida o «gap» por encima de la banda de valencia, seguida de una banda de conducción (BC) a energías superiores.

En los metales, por el contrario, no hay ningún intervalo de energías prohibidas entre bandas de valencia y de conducción.

En lo relativo a las propiedades de conducción, en los semiconductores estaremos interesados en la estructura de bandas cerca de los extremos de las bandas de valencia (extremo superior) y conducción (extremo inferior). Esto se debe a que, como no hay electrones (a temperatura cero) en la banda de conducción y que la banda de valencia está completamente ocupada, al aplicar un campo eléctrico los electrones no pueden incrementar su energía al no haber estados disponibles en la banda de valencia. Sin embargo, para propiedades ópticas es necesario un conocimiento detallado de varias bandas, ya que los electrones saltan de unas a otras en estos procesos (estas propiedades, pues, son importantes en aislantes y semiconductores).

A temperaturas distintas de cero, habrá electrones que se exciten térmicamente desde la BV a la BC, y la probabilidad de hacerlo es proporcional al factor de Boltzmann correspondiente a dicha transición energética,

$$e^{-(E_g/k_B T)}.$$

Teniendo en cuenta que $k_B T_{\text{amb}} \simeq 1/40$ eV, y que los valores típicos del «gap» son $E_g^{SC} \simeq 1$ eV (semiconductores) y $E_g^{\text{aislantes}} \simeq 10$ eV, queda clara la enorme diferencia entre los factores de Boltzmann

⁷ Aplicamos el operador de conjugación compleja a la función Bloch $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Una vez obtenida la conjugación, aplicamos el operador $\hat{T}_{\mathbf{R}}$.

⁸ Esa energía separa los estados ocupados y los vacíos.

para ambos tipos de materiales.

De esta manera, la teoría de bandas proporciona una respuesta inmediata al enorme rango de variación de los valores de conductividad eléctrica que presentan los sólidos.

•• Funciones de Wannier

De igual manera que hemos caracterizado la función de onda con un vector $\mathbf{k}$ del ER, es posible utilizar funciones asociadas a las posiciones de la RD, y por consiguiente, etiquetarlas con esos vectores.

Para ello, hacemos notar que una función de onda Bloch $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, para $\mathbf{r}$ fijo, tiene la periodicidad de la RR. Por consiguiente, se puede desarrollar en serie de Fourier

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \quad (3.34)$$

donde las funciones $f_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ (que reciben el nombre de *funciones Wannier*) son los coeficientes de Fourier del desarrollo, esto es,

$$f_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_{\text{PZB}}} \int_{\text{PZB}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.35)$$

Ahora bien, $f_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ permanece inalterada si en la ecuación (3.35) se desplazan $\mathbf{r}$ y $\mathbf{R}$ una distancia $\mathbf{R}_0 \in \text{RD}$ y, por tanto, $f_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \equiv f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. En consecuencia, cada una de las $f_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ solo depende de la distancia desde el punto $\mathbf{r}$ (donde calculamos la función) al punto $\mathbf{R}$ de la RD.

Como las funciones Wannier $f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ de distinto valor de n y distinto $\mathbf{R}$ son ortogonales entre sí, y acabamos de ver que cualquier función Bloch puede expresarse como combinación lineal de ellas, constituyen un conjunto ortogonal completo cuando n recorre $\mathbb{N}$ y $\mathbf{R}$ la red de Bravais. Las funciones Wannier son, por tanto, una base útil cuando estamos interesados en describir propiedades electrónicas en las que tienen importancia la localización de electrones.

Por otra parte, las funciones Wannier justifican formalmente la utilización del método de ligaduras fuertes (que veremos en breve) en determinadas circunstancias. En efecto, la similitud⁹ de la forma en que se puede escribir la función Bloch mediante las funciones Wannier y en el método de ligaduras fuertes hace pensar en que las funciones Wannier han de ser funciones localizadas. En ese caso, habría una justificación formal del uso de ligaduras fuertes, aunque se sabe que si la banda de energías no es suficientemente estrecha, las funciones Wannier apenas tienen parecido con los orbitales atómicos.

•• Excitaciones elementales

Aunque hemos hablado solamente de electrones cuando se ha planteado el teorema de Bloch, muchas ideas subyacentes son aplicables a otros fenómenos que se presentan en los sólidos.

Desde un punto de vista conceptual, cabe esperar que los electrones de cristales con enlaces metálico o covalente están compartidos entre los átomos y, por tanto, el describirlos como deslocalizados en todo el cristal (teorema de Bloch) es muy natural.

Por otra parte, si un ión de la red se aparta de su posición de equilibrio y vibra, el acoplamiento entre los iones hará que la energía vibracional se extienda y viaje por todo el cristal (hay una *excitación* vibracional en todo el cristal). Esas vibraciones deben ser cuantizadas si las describimos en un formalismo cuántico y la partícula asociada recibe el nombre de *fonón*.

Esta descripción cuántica de las posibles excitaciones en un cristal nos hace esperar que podamos describir todas ellas en terminos de ondas y asociar una partícula a cada cuanto de energía. Así, además de electrones, fonones y fotones, podremos hablar de magnones, plasmones, etc. **Todas estas**

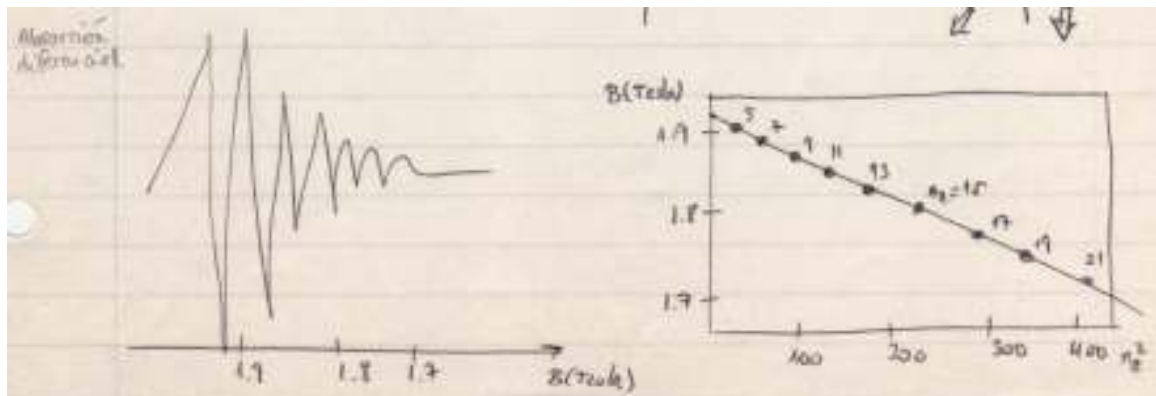
⁹ La función Bloch, expresada en términos de las funciones Wannier que hemos definido, queda como

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (3.36)$$

similar a la manera que se obtiene la función Bloch a partir de orbitales atómicos en la aproximación de ligaduras fuertes.

excitaciones lo son del cristal en su conjunto, lo que permite discutir sus propiedades generales de igual manera que se ha planteado para el teorema de Bloch, y todas ellas estarán caracterizadas por un vector $\mathbf{k}$.

En una red finita, el número de excitaciones también lo es (los valores de $\mathbf{k}$ forman un conjunto finito). Esta *discretización* del ER (introducida por las condiciones de contorno que se impongan en la superficie del sistema finito) no se refleja en ninguna de las propiedades físicas, salvo que el tamaño del cristal sea muy pequeño.



Esto, por ejemplo, se ha observado en experimentos con películas ferromagnéticas **delgadas**, donde la interacción magnones - OEM influye en la transmisión de la OEM a través de la película (se observan entonces magnones discretos, como se muestra en la figura).

3.6. ESTADOS LOCALIZADOS EN UN CRISTAL

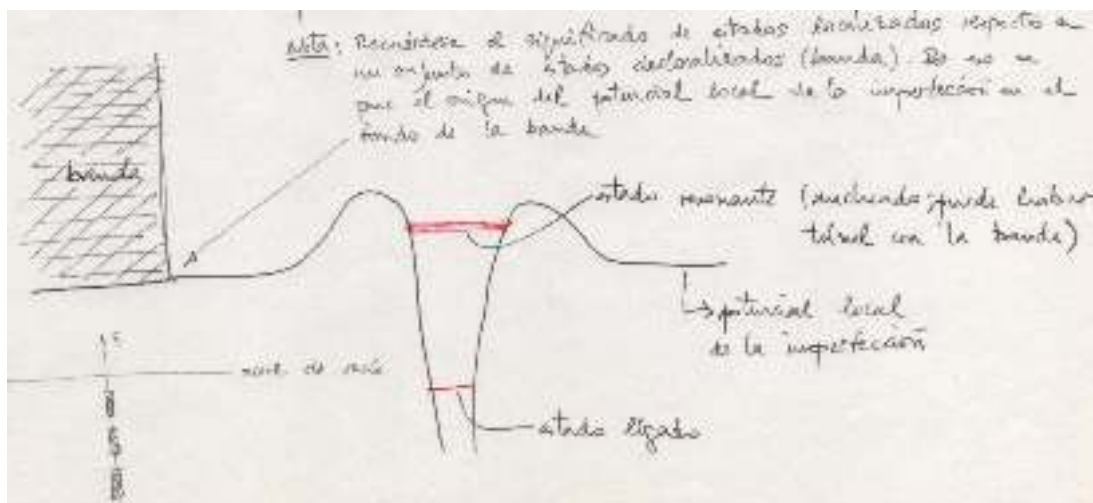
La *excitación elemental* (electrón, fonón, etc.), caracterizada de acuerdo con el teorema de Bloch por un vector $\mathbf{k}$, tiene la misma amplitud en cada celda del cristal perfecto, $|\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2$ (para todo $\mathbf{R} \in \mathbf{RD}$).

Si existe alguna imperfección localizada en el sólido, parece claro que la variación inducida por la imperfección en las $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ estará restringida a los alrededores de la misma, de manera que la forma global de los estados extendidos se verá poco afectada. Por otra parte, pueden existir excitaciones confinadas a la región imperfecta, cuya amplitud tenga valor apreciable solamente allí. Estas excitaciones han de ser muy distintas a las extendidas de un cristal perfecto, ya que no tienen definido un vector $\mathbf{k}$ que las caracterice.

En general, estos estados nuevos, asociados a las imperfecciones localizadas, serán estados localizados o **ligados**, y su energía estará fuera del rango de las bandas de energía. Habrá, sin embargo, algún caso en el que su energía coincidirá con alguna banda, de forma que (si el acoplamiento «estado localizado - banda» es débil) se puede interpretar como un estado de la banda cuya amplitud es notable (siendo, p.e. cien veces mayor) cerca de la zona de la imperfección. Se habla de un **estado resonante**.

Se presenta un esquema de ambos tipos de estados (ligados y resonantes) en la figura. Conviene hacer notar que cuando hablamos de estados ligados los estamos comparando con los deslocalizados de la banda, por lo que la energía de esos estados ligados ha de estar por **debajo** del mínimo de la banda de estados deslocalizados.

Vamos a concretar un poco lo que hemos dicho hasta ahora. Nos fijaremos en los efectos que introduce en el espectro electrónico una imperfección localizada en los alrededores del punto $\mathbf{r}_0$, que altera localmente la periodicidad del sistema (puede ser un átomo de tipo distinto a los de la red, una vacante, etc.).



Para el cristal ideal, los estados estacionarios del hamiltoniano electrónico $\hat{H}_0(\mathbf{r}) = \hat{H}_0(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, $\forall \mathbf{R} \in \mathbf{RD}$, pueden escribirse como funciones Bloch

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.37)$$

y están caracterizados por un cuasimomento $\hbar\mathbf{k}$ y una energía $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

Si la perturbación mencionada puede describirse mediante una energía potencial $\hat{W}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$, el nuevo hamiltoniano es $\hat{H}_0(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ y la ecuación de Schrödinger correspondiente será

$$[\hat{H}_0(\mathbf{r}) + \hat{W}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)] \Phi_n(\mathbf{r}) = E_n \Phi_n(\mathbf{r}) \quad (3.38)$$

La nueva función de onda del sistema podemos expresarla como combinación lineal de las funciones Bloch anteriores (cada una con una energía $\varepsilon_n(\mathbf{k})$),

$$\Phi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.39)$$

Al sustituir en la ecuación (3.38) se obtiene un sistema de N ecuaciones, una para cada vector de la banda n que estamos considerando (no mezclamos bandas ya que no sumamos sobre n):

$$[E_n - \varepsilon_n(\mathbf{k}')] a_{\mathbf{k}'} - \sum_{\mathbf{k}} W_{n\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} = 0 \quad \forall \mathbf{k}' \quad (3.40)$$

donde

$$W_{n\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int d\mathbf{r} \Psi_{n\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \hat{W}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.41)$$

es el elemento de matriz del potencial perturbador entre las funciones Bloch $\mathbf{k}$ y $\mathbf{k}'$. Si, como hemos adelantado antes, $\hat{W}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ es apreciable solamente en un volumen Ω_0 alrededor de $\mathbf{r}_0$ (la imperfección está localizada), podemos escribir que

$$W_{n\mathbf{k}\mathbf{k}'} \simeq \Psi_{n\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}'_0) W_0 \Omega_0 \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}'_0), \quad (3.42)$$

siendo $\mathbf{r}'_0 \in \Omega_0$ y habiendo definido $W_0 \Omega_0 \equiv \int d\mathbf{r} W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$. Ahora, para simplificar las expresiones, elegimos $\mathbf{r}'_0 = 0$ y (3.40) se reescribe como

$$[E - \varepsilon_n(\mathbf{k})] a_{\mathbf{k}'} - \underbrace{\left[\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \Psi_{n\mathbf{k}}(0) \right]}_{\Phi_n(0)} \Psi_{n\mathbf{k}'}^*(0) W_0 \Omega_0 = 0 \quad \forall \mathbf{k}' \quad (3.43)$$

y despejando obtenemos

$$a_{\mathbf{k}'} = \frac{W_0 \Omega_0 \Psi_{n\mathbf{k}'}^*(0) \Phi_n(0)}{E - \varepsilon_n(\mathbf{k}')} \quad (3.44)$$

A partir de esta solución podemos evaluar las energías y las funciones de onda.

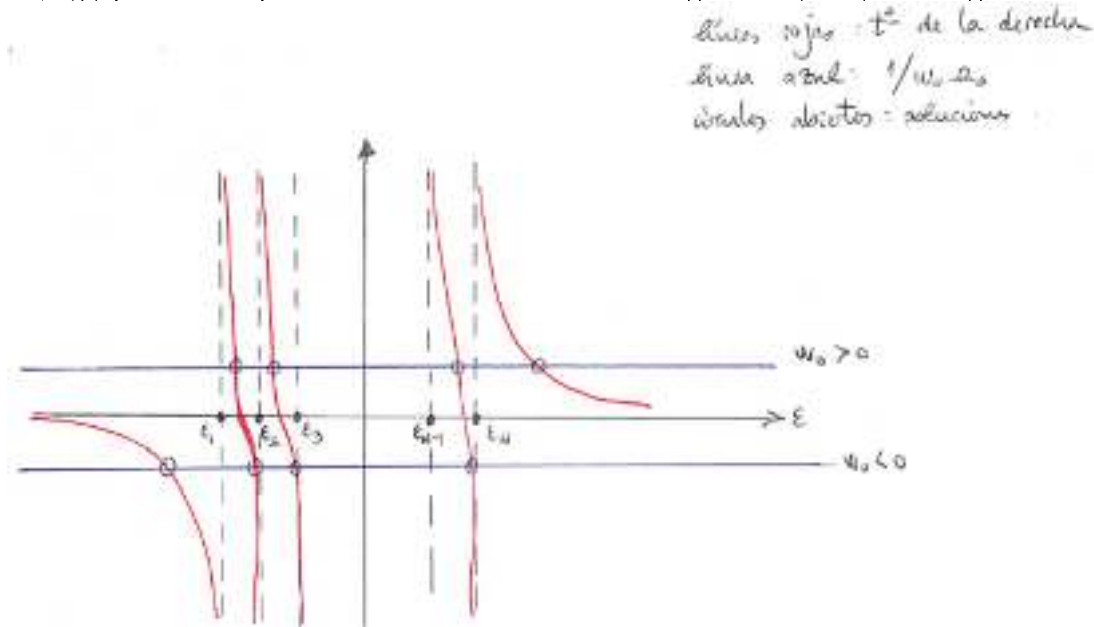
- **(a) Energías.**

Sustituyendo en la ecuación (3.40) la expresión de $a_{\mathbf{k}'}$ que hemos obtenido en (3.44) nos queda que

$$\frac{1}{W_0 \Omega_0} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\Psi_{n\mathbf{k}}(0)|^2}{E_n - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \simeq C \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (3.45)$$

(el último paso puede hacerse solamente en el caso en que $\Psi_{n\mathbf{k}}(0)$ no varíe apreciablemente con $\mathbf{k}$).

Esta es la ecuación que nos da las energías E_n . Es una ecuación de grado N (ya que el vector $\mathbf{k}$ recorre N valores), por lo que tiene N raíces. Si ordenamos las energías $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ en orden creciente ($\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_N$) podemos representar ambos miembros de la igualdad (3.45) en la figura.



Las soluciones de (3.45) son las E_n que buscábamos como soluciones de la ecuación de autovalores (3.38). Los distintos valores de E_n son prácticamente iguales a los ε_n (¡recuerde que los valores $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_N$ forman una banda cuasicontinua de energías!), si se exceptúan los niveles E_1 (cuando $W_0 < 0$) o E_N (cuando $W_0 > 0$): en resumen, solamente algunos de los N estados deslocalizados de la banda n se ve influido de forma notable por la presencia del potencial perturbador $W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$.

- **(b) Funciones de onda.**

Para calcular las funciones de onda de estos niveles sustituimos lo obtenido en (3.44) en la expresión para $\Phi_n(\mathbf{r})$,

$$\begin{aligned} \Phi_n(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{W_0 \Omega_0 \Psi_{n\mathbf{k}}^*(0) \Phi_n(0)}{E - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= W_0 \Omega_0 \Phi_n(0) \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Psi_{n\mathbf{k}}^*(0)}{E - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\simeq W_0 \Omega_0 \Phi_n(0) \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{E - \varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (3.47)$$

Ejemplo

Aplicaremos lo anterior a un ejemplo unidimensional sencillo. Los vectores $\mathbf{k}$ permitidos por las condiciones de contorno cíclicas son $k_m = 2\pi m/Na$, donde a es el parámetro de la red.

Consideremos solamente una banda de energías. Si la escribimos como

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + \Delta(1 - \cos ka) \quad (3.48)$$

(aquí, $2\Delta > 0$ nos da la anchura la banda) obtenemos para la ecuación (3.45):

$$\frac{1}{W_0\Omega_0} \simeq B \sum_{k_m} \frac{1}{A(E_i) + \cos(k_m a)} \quad (3.49)$$

siendo $A(E_i) = (E_i - \varepsilon_0 - \Delta)/\Delta$.

Como los valores k_m forman un cuasicontinuo,

$$\frac{1}{W_0\Omega_0} \simeq \frac{NB}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{dx}{A(E_i) + \cos x} = NB \frac{A(E_i)}{|A(E_i)|} \frac{1}{\sqrt{|A(E_i)|^2 - 1}} \quad (3.50)$$

(si $|A(E_i)| > 1$).¹⁰

Fijándonos en el estado de **energía** E_i más baja (que denotamos por E_0) tendremos:

$$E_0 = \varepsilon_0 + \Delta \left[1 + \frac{W_0}{|W_0|} \sqrt{1 + \left(\frac{W_0\Omega_0 NB}{\Delta} \right)^2} \right] \quad (3.51)$$

que nos dice claramente que si $W_0 < 0$ el nivel E_0 se separa hacia abajo de ε_0 . Esta separación depende de la anchura de banda (a mayor Δ mayor separación) y de $W_0 B$.¹¹

Nota: estos resultados aparecen en el estudio de los niveles de impureza en un semiconductor, donde existe una relación entre la colocación de esos niveles y la constante dieléctrica del material (que a la vez influye en la anchura tanto del gap como de las bandas del semiconductor).

Si ahora nos fijamos en la **función de onda**, utilizando la ecuación (3.47) para la del nivel E_0 , y suponiendo que se cumple que $u_k(z) \simeq u_k(0)$, tendremos

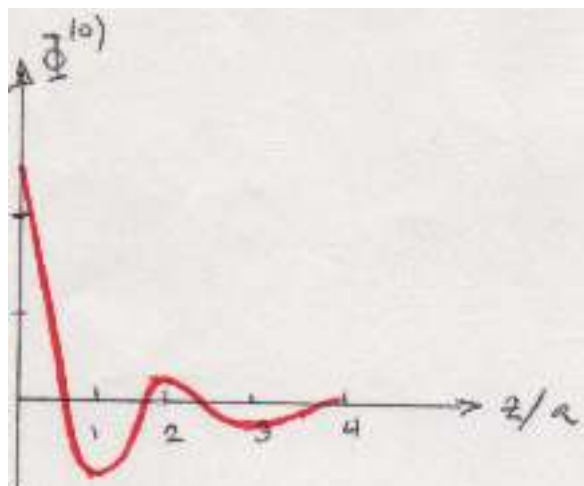
$$\begin{aligned} \Phi^{(0)}(z) = \Phi^{(0)}(-z) &\propto \sum_k \frac{e^{ikz}}{A(E_0) + \cos(ka)} \\ &\propto \frac{\left[\sqrt{[A(E_0)]^2 - 1} - |A(E_0)| \right]^{z/a}}{[A(E_0)]^2 - 1} \quad \text{si } |A(E_0)| > 1 \end{aligned} \quad (3.52)$$

donde se ha hecho la integración de la misma manera que anteriormente.

¹⁰ Esta condición implica $|\Delta + \varepsilon_0 - E_i| > \Delta$. Esto nos dice que, si $W_0 > 0$, $E_i > \varepsilon_0 + 2\Delta$ (que es condición para el estado más alto, ya que estamos por encima de toda la banda). Y si $W_0 < 0$, $E_i < \varepsilon_0$ (que es condición para el estado más bajo, por debajo del valor de ε_0).

¹¹ Si $W_0 > 0$, queda $E_0 = \varepsilon_0 + \Delta \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{W_0\Omega_0 NB}{\Delta} \right)^2} \right]$ y el corchete es mayor que 2.

Si $W_0 < 0$, la expresión es $E_0 = \varepsilon_0 + \Delta \left[1 - \sqrt{1 + \left(\frac{W_0\Omega_0 NB}{\Delta} \right)^2} \right]$ y el corchete es negativo.



Representamos en la figura la función de onda $\Phi^{(0)}(z)$ que, como se ve claramente, está localizada en las proximidades de la perturbación.

En resumen, si se cumple que $|A(E_0)| > 1$ (que indica un estado con energía E_0 fuera de la banda) la función de onda está localizada alrededor de la zona de la imperfección.

Física del Estado Sólido



CAPÍTULO 4

MODELO DE DRUDE-SOMMERFELD

Los metales constituyen una parte importante de los sólidos cristalinos (más de las 2/3 partes de los elementos cristalizan en forma metálica). Los metales tienen las siguientes características principales:

- elevada conductividad eléctrica y térmica (elevada densidad de portadores de carga y de energía)
- brillo (no penetra en ellos la radiación del espectro visible)
- ductilidad y maleabilidad (significa que el enlace metálico es poco direccional)

El modelo de Drude-Sommerfeld es un modelo *de orden cero* para describir la física de los electrones de un metal simple.

Los metales son sólidos¹ en condiciones normales, son buenos conductores del calor y la electricidad, y mecánicamente son dúctiles (se pueden alargar para formar alambres o hilos) y maleables (se pueden extender en planchas o láminas). Además, suelen ser duros y tener un punto de fusión alto, forman estructuras compactas (con lo que tienen densidades altas) y, desde el punto de vista óptico, suelen ser brillantes y no transparentan la luz.

Este primer paso en la descripción de los metales consiste en esencia en utilizar un modelo de *gas de electrones* que está compensado eléctricamente por una carga positiva uniforme que representa a los iones.

El modelo y las características clave

- Se constata la necesidad de utilizar una estadística cuántica, si bien la dinámica puede ser clásica
- Por consiguiente, el estado fundamental es un sistema de fermiones a $T=0$ K. Los *electrones* son pues excitaciones de ese estado fundamental, y tienen un tiempo de vida determinado por una aproximación del *tiempo de relajación*, τ .²
- La conductividad σ_0 va a estar directamente relacionada con ese parámetro, a través del camino libre medio $l = v_F \tau$
- Evaluaremos el calor específico electrónico, estudiaremos el efecto Hall, las transmisión de las ondas electromagnéticas en el metal, así como la conductividad térmica y su relación con la conductividad eléctrica.

El modelo de Drude-Sommerfeld es un *aproximación de orden cero* al hamiltoniano básico que describe el sólido ($\hat{H} = \hat{H}_{ión} + \hat{H}_e + \hat{H}_{e-ión}$) en la que se supone que:

- no existe interacción electrón-ión (*electrones libres*) ni interacción electrón-electrón (*electrones independientes*)
- los únicos constituyentes del metal que dan lugar a propiedades físicas son los electrones de valencia de los átomos del metal (que reciben el nombre de electrones de conducción o sencillamente electrones)

¹ El mercurio es una excepción.

² Esto significa que es un modelo dinámico (definido por el parámetro τ).

- el comportamiento de los electrones está regido por la teoría cinética (dentro de la aproximación del tiempo de relajación τ)

Fechas:

- 1897 (Thomson descubre el electrón)
- 1900 (Drude formula su modelo clásico para el gas de electrones)
- 1911 (Rutherford propone su modelo para el átomo)

Este modelo es, pues, esencialmente, la aplicación de la teoría cinética de los gases al conjunto de los electrones de valencia de un metal simple (esto es, aquellos metales cuyos electrones de conducción proviene de capas atómicas s y p).

4.1. EVIDENCIAS EXPERIMENTALES

Veamos, pues, si existe fundamentación experimental razonable para utilizar un modelo tan sencillo: ¿cómo es posible suponer que los electrones de un metal puedan ser considerados como libres e independientes? Nos fijaremos primeramente en algunos resultados experimentales que parecen justificar la condición de electrones de los metales como *no ligados*, de electrones *libres*.

• Conductividad eléctrica

La resistividad de un metal a temperatura relativamente alta ($T \sim 300$ K) aumenta linealmente con T , mientras que a bajas temperaturas ($T < 10$ K) tiende a un valor constante. Este valor depende grandemente de la muestra de cristal que se trate, y puede llegar a ser mucho menor ($1/10^4$) que la resistividad a temperatura ambiente. Esta resistividad a bajas temperaturas está asociada a los defectos de la red y a las impurezas que obstaculizan el paso de los electrones.

Por otra parte, se sabe (regla de Matthiesen) que, si el número de impurezas de una muestra es pequeño, la resistividad ρ_{imp} debida a impurezas es independiente de la temperatura.

i) la linealidad de ρ con T a temperaturas altas puede explicarse si la resistividad es debida a la agitación térmica de la red (los llamados *fonones*). En efecto, a temperatura ambiente la vibración de los iones de la red puede tratarse clásicamente.³ Por consiguiente, el teorema clásico de equipartición de la energía⁴ nos dice que la energía de vibración de los iones de la red a esa temperatura es proporcional a $k_B T$.

Por otra parte, la energía de vibración es proporcional a $\langle u^2 \rangle$, siendo u el desplazamiento del ión respecto a su posición de equilibrio. Ahora bien, $\langle u^2 \rangle$ es además una medida de la sección eficaz transversal del ión vibrante (es decir, cuál es el tamaño que *tiene* el ión que vibra según lo *ve* el electrón) y en una primera aproximación se puede pensar que la resistividad es proporcional a dicha sección eficaz:

$$\rho_{\text{fonones}} \propto \langle u^2 \rangle \propto k_B T \quad (\text{a } T_{\text{amb}}).$$

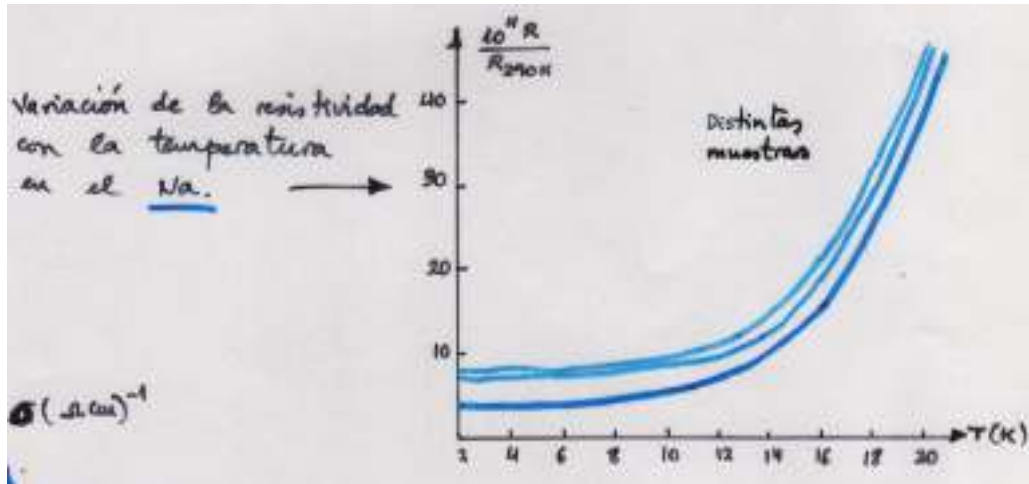
Parece, pues, razonable extraer la conclusión de que el número de portadores de carga de un metal **no** aumenta con T .

ii) A temperaturas bajas, los modos de vibración de la red están «congelados», y los obstáculos que se presentan a los electrones son los defectos de la red o las impurezas que pueda contener el cristal, ya que $\rho_{\text{fonones}} \rightarrow 0$ y la contribución de los fonones debería ser igual en todas las muestras.

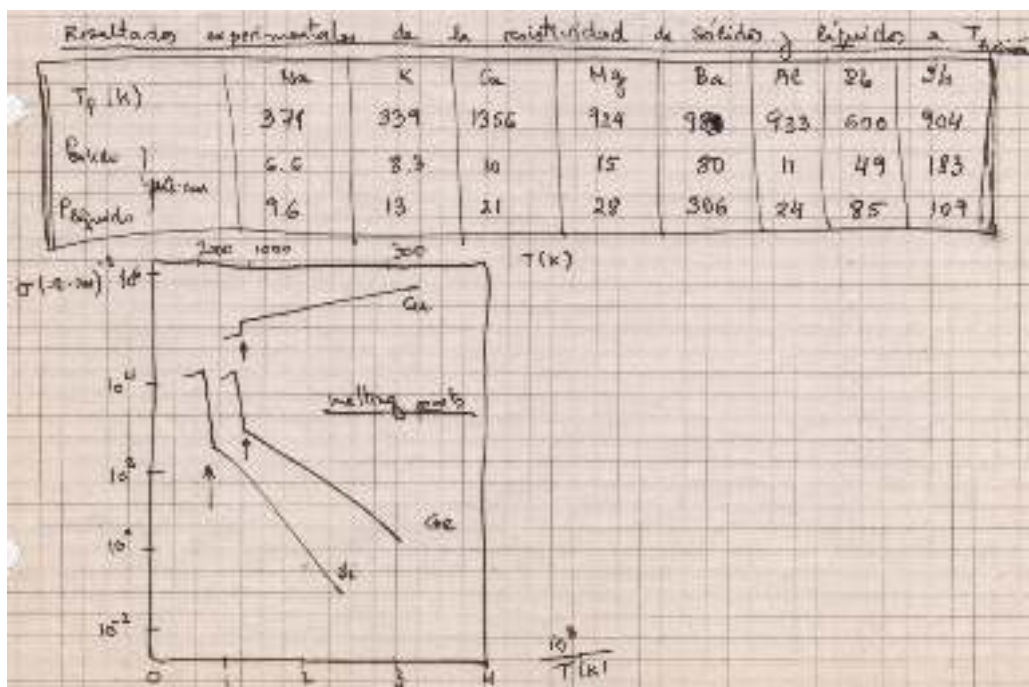
Ahora bien, la constancia de ρ_{imp} al variar la temperatura sugiere que la densidad de portadores de carga es independiente de la T , en contraposición con la variación exponencial que aparece en un semiconductor (debida al factor de Boltzmann que regula la probabilidad de excitación térmica de la banda de valencia a la de conducción).

³ Se sabe, por ejemplo, que un análisis clásico del calor específico proporciona un valor de c_v constante, que está de acuerdo con la ley empírica de Dulong y Petit.

⁴ Véase la asignatura *Termodinámica II*



- Se sabe también que los metales fundidos («metales líquidos») tienen una conductividad eléctrica no muy diferente de los sólidos cerca de su punto de fusión. Parece entonces que, aunque en el sólido los iones vibran alrededor de los puntos de la red y en el líquido modifican continuamente su posición, estos dos movimientos térmicos de los iones tienen un efecto parecido para las colisiones o interacciones con los electrones. Esto puede interpretarse como que la conductividad no está influenciada por las posiciones instantáneas de los iones de la red (véase más adelante resultados experimentales).



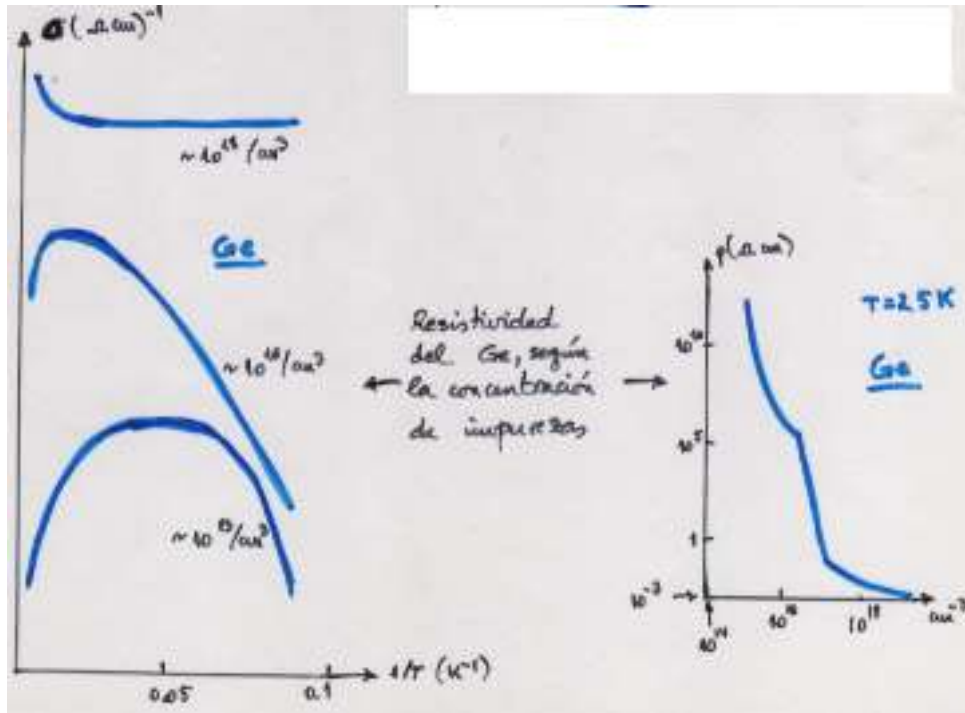
- Por otra parte, parece evidente que un solapamiento de las funciones de onda de los electrones que «pertenecen» a iones vecinos favorecerá la conductividad del material que se trate, ya que eso significa la deslocalización de los electrones en el sólido (en el sentido, p.e., de los orbitales moleculares que describen los electrones de las moléculas).⁵ Se sabe que en un semiconductor contaminado («dopado») con impurezas donadoras⁶ los electrones de estas impurezas se comportan como si fueran electrones de un átomo hidrogenoide alrededor de la carga positiva de la impureza, apantallada por el resto del material semiconductor. Esto da lugar

⁵ No podemos, sin embargo, separar los iones de un cristal para ver si hay una relación tal.

⁶ Dicho de la manera más simple, son aquellas impurezas que aportan electrones al semiconductor, debido a que sus átomos tienen un mayor número de electrones que los átomos de semiconductor huésped.

a que esos electrones *donados* realicen «órbitas» cuyos radios son muy grandes, del orden de $100 \text{ \AA}$, lo que nos quiere decir que las funciones de onda de esos electrones empezarán a solapar a partir de una concentración de aproximadamente unas $10^{18} \text{ impurezas/cm}^3$. (Nota: Para poder saber si esa concentración de impurezas es grande o no, recuerde que el número de Avogadro es del orden de 10^{22})

Los resultados experimentales para el Ge muestran que, efectivamente, para una concentración de impurezas de ese orden de magnitud hay un gran cambio en la conductividad: aumenta rápidamente con la densidad de impurezas y se hace bastante independiente de la temperatura. Además, el coeficiente Hall⁷ nos dice que por encima de esa concentración crítica el número de portadores no depende de T y es aproximadamente igual al número de impurezas, adquiriendo la conductividad cierto carácter metálico por todo ello.⁸



• Hasta ahora hemos justificado la movilidad de los electrones, eso es, su condición de electrones no ligados, de electrones deslocalizados (o libres, por así decirlo).

Podemos añadir también una **evidencia experimental sobre la existencia de electrones independientes**. Esto es, que haya electrones como entidades «reales» pero sin que sufran efectos importantes debido a la interacción electrón-electrón con el resto de los electrones. En efecto, podría ocurrir que el transporte de carga (necesario para explicar la alta conductividad eléctrica de un metal) fuera debido a un estado colectivo de muchos electrones acoplados, de forma que el tiempo de relajación τ sea algo así como el tiempo de vida de dicho estado colectivo.

Sin embargo, se puede medir cuál es la energía necesaria para añadir o quitar un electrón de conducción de un metal. Esto se consigue con rayos X *blandos* (de baja energía), que expulsan un electrón de un nivel profundo ligado a uno de los iones del cristal. Cuando un electrón de conducción *salta* para ocupar el estado que ha dejado vacío el electrón expulsado por el rayo X, se emite radiación X.

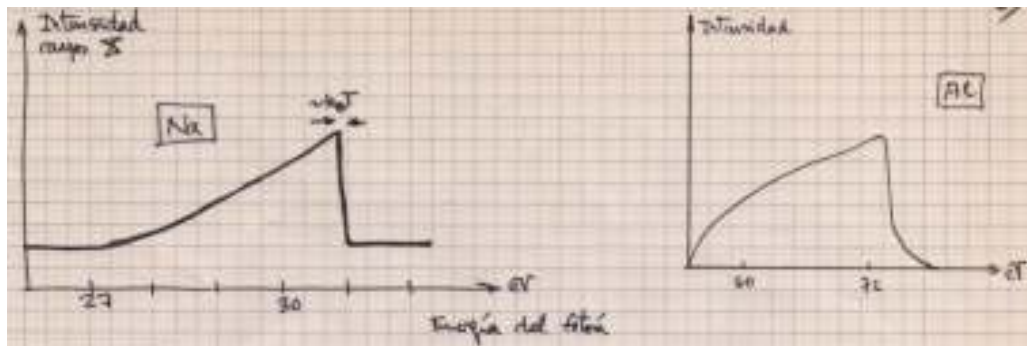
⁷ Que nos permite medir la densidad de portadores de carga. Lo estudiaremos más adelante.

⁸ Carácter metálico:

si $T \rightarrow 0$, la resistividad ρ y la conductividad σ se hacen constantes;

si $T \rightarrow \infty$, $\rho \propto T$ y $\sigma \propto 1/T$.

Si los electrones no fueran independientes, la vida media τ_{ni} de los electrones sería muy pequeña y, por consiguiente, su energía no estaría bien definida. Sin embargo, las medidas experimentales muestran que, por ejemplo en el Na, la energía de los electrones de conducción de más alta energía (los que están en los últimos niveles ocupados) está bien definida,⁹ pues no se presenta emisión de rayos X para mayores energías (véanse las figuras).



La vida media de los electrones de la banda de conducción es, por tanto,

$$t_m > \frac{\hbar}{k_B T} \sim \frac{10^{-34}}{5 \times 10^{-21}} \sim 2 \times 10^{-14} \text{ s.}$$

Veremos más adelante que el tiempo de vida («entre colisiones») de un electrón en un metal suele ser de $\tau \sim 10^{-15} - 10^{-14} \text{ s}$ y dado que $t_m > \tau$, podemos concluir que los electrones son partículas bien definidas entre colisiones.

4.2. EL MODELO

Después de exponer estas evidencias experimentales, vamos a describir el modelo de Drude-Sommerfeld para el tratamiento de los metales simples.

En este modelo se supone que únicamente los electrones dan lugar a las propiedades físicas del metal. En este sentido, los «iones» del metal sirven únicamente para neutralizar la carga de los electrones. Como veremos, ésta se supone uniforme en ausencia de campos externos, y por lo tanto el modelo supone que también la carga positiva está extendida de manera uniforme en todo el metal. Así, en ausencia de campos externos hay neutralidad **local** de carga y, en todos los casos, hay neutralidad **total** de carga.

Ahora la pregunta que surge es: si el metal se considera como un gas de electrones (libres e independientes) neutralizado por la carga positiva de los iones, ¿cuál es el parámetro que nos permite distinguir un metal de otro? La respuesta es que, de igual manera que en la teoría cinética clásica de un gas, el único parámetro posible es la densidad de los electrones.

Sea Z_c el número de electrones que cada átomo que forma parte del cristal cede al gas de electrones. Este número será $Z_c = Z - (\text{electrones ligados fuertemente al núcleo})$. Nosotros vamos a suponer que los electrones cedidos son los electrones de valencia de cada átomo, que son los que están menos ligados al núcleo. Esta suposición es bastante fuerte, porque en realidad no sabemos qué es lo que significa «ligados fuertemente»; pero se verá más adelante que es muy razonable en base a los resultados experimentales.

La densidad de electrones por cm^3 es

$$n = \frac{N}{V} = N_A \frac{Z_c \rho_m}{A}$$

⁹ Salvo una incertidumbre del orden de $k_B T$, que es aproximadamente $1/40 \text{ eV}$ a temperatura ambiente.

siendo N_A el número de Avogadro, ρ_m la densidad (en gr/cm^3) y A la masa atómica (en gr) del elemento. Esta densidad es del orden de $10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$.

Si definimos un *volumen medio* por electrón (una esfera de radio r_0) se tendrá

$$\frac{1}{n} = \frac{V}{N} = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \quad \Rightarrow \quad r_0 = \left[\frac{3}{4\pi n} \right]^{1/3} \quad r_s \equiv \frac{r_0}{a_0}$$

siendo $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0,529 \text{ \AA}$ el radio de la órbita del orbital 1s del átomo de hidrógeno (*radio de Bohr*).

Los valores que toma el parámetro r_s en los distintos metales va desde $r_s \simeq 2$ (Al) a $r_s \simeq 6$ (Cs), pasando por $r_s \simeq 4$ para el Na. Muchos metales tienen valores de r_s entre 2 y 3.

Las densidades de electrones en los metales son, pues, más de 1000 veces mayores que las de un gas clásico en condiciones normales de presión y temperatura.

Los **supuestos básicos** del modelo de Drude-Sommerfeld son:

1. Se desprecia la interacción electrón-electrón (esto es, estamos en una aproximación de *electrones independientes*) y también la interacción entre iones y electrones (aproximación de *electrones libres*). Entre colisiones, la dinámica de los electrones está regida por las leyes de movimiento de Newton bajo los campos externos (sin incluir, claro está, los efectos de los iones ni de los electrones del metal).
2. Existe **algún** mecanismo de colisión (*scattering*) de los electrones con los iones, que permite termalizar el sistema.
El análogo en la teoría cinética de los gases sería la colisión electrón-electrón, pero veremos posteriormente que la importancia de estas colisiones es pequeña en comparación con otros mecanismos de interacción.
3. La probabilidad de que un electrón colisione durante un intervalo dt es dt/τ , donde τ es el **tiempo de relajación**,¹⁰ que es independiente de la posición $\mathbf{r}$ y de la velocidad $\mathbf{v}$ de los electrones.
Si elegimos al azar un electrón, transcurrirá en promedio un tiempo τ para que colisione y ha transcurrido en promedio el mismo tiempo τ desde que lo hizo la última vez.
4. El equilibrio térmico de los electrones del sistema se consigue mediante las colisiones (ya que no hay interacciones electrón-electrón ni electrón-ión), en las que el electrón se «olvida» de toda su vida anterior. De esa forma, la dirección de salida de los electrones después de la colisión es aleatoria y la magnitud de velocidad inmediatamente después de la colisión depende solo de la temperatura local, $|\mathbf{v}|(T)$.

4.3. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN UN METAL

Si sometemos al metal a un campo eléctrico $\mathbf{E}$, y si $\mathbf{j}$ es la densidad de corriente que atraviesa (debido a la presencia del campo) el metal, se define la resistividad ρ mediante

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$$

(en el model de DS la resistividad ρ es un escalar ya que no hay direcciones privilegiadas).

Si se tiene un conjunto de n electrones por unidad de volumen que se mueven todos con velocidad v , la densidad de corriente es $j = -nev$. En un metal, considerado como un gas de electrones, cada electrón lleva una velocidad distinta. En ausencia de campo externo v tiene un promedio nulo (esto

¹⁰ Recibe el nombre también de *tiempo de colisión* o *tiempo libre medio*.

es, $\mathbf{v}_m(\mathbf{E} = 0) = 0$). Si $\mathbf{v}_0$ es la velocidad de salida de un electrón de una colisión cuando $t = 0$, la velocidad de dicho electrón posteriormente es

$$\mathbf{v}_e(t) = \mathbf{v}_0 - \frac{e\mathbf{E}t}{m}$$

y la velocidad promediada será

$$\mathbf{v}_m = \langle \mathbf{v}_e \rangle = \langle \mathbf{v}_0 \rangle - \frac{e\mathbf{E}}{m} \langle t \rangle = -\frac{e\mathbf{E}}{m} \tau.$$

Esta es la **velocidad de arrastre** de los electrones por el campo eléctrico. Por lo tanto (a campo magnético nulo),

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m} \mathbf{E} = \frac{\mathbf{E}}{\rho} = \sigma \mathbf{E}.$$

De aquí se deduce que

$$\tau = \frac{m}{\rho ne^2}$$

y usando los datos experimentales de ρ para evaluar el valor de τ dentro del modelo de Drude-Sommerfeld se obtiene $\tau \sim 10^{-14} - 10^{-15}$ s.

- A partir del valor de τ (que se ha evaluado usando los valores de ρ_{exp}) se puede también calcular el valor del **camino libre medio**, $l = v_m \tau$.

a) Si calculamos de manera clásica la velocidad media de los electrones (mediante el uso del teorema de equipartición, $\frac{1}{2}mv_m^2 = \frac{3}{2}k_B T$) se obtiene un valor de l a temperatura ambiente entre 1 y 10 Å, que concuerda de manera cualitativa con el modelo de DS si se pensara que el mecanismo de colisión de los electrones es con los iones del metal.

b) Sin embargo, si la velocidad media se calcula mediante una estadística cuántica¹¹ se obtienen caminos libres medios del orden de $l \geq 10^3$ Å a temperaturas muy bajas.

Además, experimentalmente se han obtenido, con muestras especialmente preparadas y a T muy bajas, unos valores de hasta $l \simeq 10^8$ Å (esto es, 1 cm). En ambos casos, los resultados reflejan una clara diferencia con la visión original de Drude (y, por tanto, de su interpretación de τ) acerca de que las colisiones ocurren entre los electrones y **hay que concluir que éstas son debidas a otros mecanismos**.

Para obviar la dificultad de interpretación de τ y, por ende, de l , vamos a olvidarnos de su significado y solamente compararemos con resultados experimentales siempre que obtengamos expresiones en las que no aparezcan **ni** el tiempo de relajación τ **ni** el camino libre medio l .

Un par de comentarios importantes: validez de las aproximaciones clásica o cuántica (en la dinámica y en la estadística de un sistema físico).

1.- Desde un punto de vista de la **estadística de los electrones**, para que la aproximación clásica sea válida, la incertidumbre en la posición de un electrón ha de ser menor que el volumen medio por electrón,

$$(\Delta x)^3 \lesssim \frac{1}{n}.$$

¹¹ Una visión necesariamente muy sencilla se ha visto en la discusión de la distribución de Fermi-Dirac en la asignatura *Fundamentos de Física III*, y se verá más formalmente en la asignatura *Mecánica Estadística*.

Como $\Delta x \cdot \Delta p \simeq h$ y dado que en el modelo de DS solo hay energía cinética, la incertidumbre en $\mathbf{p}$ nos va a dar una contribución a la energía del orden de $(\Delta p)^2/2m$ y por tanto

$$\Delta x \simeq \frac{h}{\sqrt{2m\langle E_c \rangle}} \quad \Rightarrow \quad \frac{h^3}{(2m\langle E_c \rangle)^{3/2}} \lesssim \frac{1}{n} \quad \Rightarrow \quad \langle E_c \rangle \gtrsim \frac{h^2}{2m} n^{2/3}.$$

En la aproximación clásica, $\langle E_c \rangle \simeq k_B T$ por cada grado de libertad. En conclusión,

$$T \gtrsim 10^{-10} n^{2/3}$$

es la condición de validez de la aproximación clásica para un gas de densidad n .

– **Metales:** $n \simeq 10^{22} - 10^{23}$ y la $T \gtrsim 10^5$ K. La temperatura ambiente es del orden de 10^2 K, de manera que la aproximación clásica **no** es aplicable.

– **Semiconductores:** $n \simeq 10^{12} - 10^{14}$ y la $T \gtrsim 0,01 - 0,1$ K y por tanto **sí** puede utilizarse la aproximación clásica.

Esta discusión solamente se refiere al *aspecto estadístico* de la aproximación clásica. Esto se debe a que calculamos el número de partículas en un determinado volumen, y eso es lo mismo que decir el número de partículas en la celda unidad del espacio fásico. Hemos comparado la distancia interpartículas r_0 con la longitud de de Broglie λ_B de los electrones.

2.- Por otra parte, para ver si la **dinámica de los electrones** puede ser descrita por la aproximación clásica, debemos comparar el recorrido libre medio l con λ_B . La incertidumbre en la posición del electrón influye en dónde colisiona exactamente, pero **no** en la dinámica **entre** colisiones.

Utilizando una estadística cuántica, se sabe que (véase de nuevo la nota a pie de página anterior) $\lambda_B \simeq 1 - 10$ Å, mientras que $l \simeq 100$ Å a temperatura ambiente. Tenemos pues que $\lambda_B \ll l$, por lo que los electrones se mueven libremente entre colisiones y podremos utilizar una discusión clásica de la dinámica de los electrones. Dicho de otra manera, vemos que la precisión necesaria en la posición del electrón ($\lambda_B \ll l$) no lleva a una incertidumbre inaceptable en el momento lineal del electrón.¹²

Por consiguiente, vamos a seguir adelante en la descripción de los metales simples mediante una aproximación clásica para la dinámica de los electrones (Drude), pero utilizando una estadística cuántica para la función de distribución (Sommerfeld).¹³

Otros comentarios:

– El límite clásico se puede describir formalmente como el límite en el que la acción mecánica S es mucho mayor que $\hbar$. En nuestro caso, dado que la función de Lagrange de una partícula libre es $L = \frac{1}{2}mv_0^2$, se tiene que

$$S = \int_0^\tau L dt \simeq \frac{1}{2}mv_0^2\tau = \frac{1}{2}pl.$$

La longitud de onda de de Broglie es $\lambda_B = h/p$, por lo que entonces nos queda $S = \frac{1}{2}hl/\lambda_B$ y si se cumple que $l \gg \lambda_B$ resulta que $S \gg \hbar$.

– En el caso de un campo externo con longitud de onda λ , el argumento es similar, aunque ahora la velocidad de arrastre inducida por el campo ($\sim eEt/m$ si es un campo

¹² Sin embargo, sí hay que ser cuidadosos con la longitud de onda de los campos que se inducen en el sistema.

¹³ Para esta distribución cuántica, la velocidad típica de los electrones es v_F y su momento $\hbar k_F$. Por tanto, $\lambda_B = h/(\hbar k_F) = 2\pi/k_F \sim 1 - 10$ Å.

eléctrico) es mucho menor que la velocidad «propia» de los electrones ($v_0 \sim v_F$). De esta manera podemos cambiar τ por $\tau\lambda/l$ en la expresión anterior y se llega también a $\lambda_B \ll (\lambda/l)l = \lambda$.

4.4. DINÁMICA DE LOS ELECTRONES

Supongamos un electrón con momento $\mathbf{p}(t)$, sometido a una fuerza $\mathbf{F}(t)$. Transcurrido un intervalo de tiempo dt , el electrón tendrá una probabilidad de no haber colisionado igual a $1 - dt/\tau$ y, si no ha colisionado, un momento lineal igual a $\mathbf{p}(t + dt) = \mathbf{p}(t) + \mathbf{F}(t)dt$ (si solamente consideramos hasta primer orden en dt).

La contribución al cambio de momento de los electrones que no han colisionado («nc») en ese intervalo de tiempo es

$$\mathbf{p}_m^{nc}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\mathbf{p}_m(t) + \mathbf{F}_m(t)dt) = \mathbf{p}_m(t) + \mathbf{F}_m(t)dt - \frac{dt}{\tau}\mathbf{p}_m(t), \quad (4.1)$$

donde se han indicado los valores medios mediante subíndices «m».

Por otra parte, los electrones que sí han colisionado son $(dt/\tau \times \text{número total de electrones})$ y la contribución de cada uno de ellos a la variación de $\mathbf{p}$ es igual a $\mathbf{F}_m(t)dt$, pues la dirección de salida después de la colisión es aleatoria. Esto indica que su contribución total es de segundo orden en dt y podemos despreciarla si estamos considerando las cosas hasta orden dt .

En resumen, haciendo el límite de la expresión anterior (4.1) cuando $dt \rightarrow 0$,

$$\frac{d\mathbf{p}_m(t)}{dt} = \mathbf{F}_m(t) - \frac{1}{\tau}\mathbf{p}_m(t).$$

Como vemos, las colisiones introducen un término de amortiguamiento (el segundo del miembro derecho de la igualdad) que depende directamente de τ .

4.5. EFECTO HALL

Vamos a aplicar la ecuación de movimiento de los electrones al estudio del efecto Hall. Para ello se utiliza el montaje experimental siguiente.

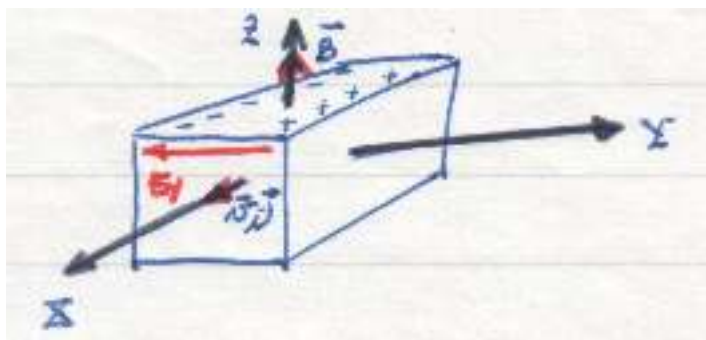
Se hace circular una corriente $\mathbf{j}$ en la dirección OX y se somete el metal a un campo magnético $\mathbf{B}$. Sobre los electrones actúa una fuerza de Lorentz $-\frac{e}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ y, dado que $-\mathbf{v}$ es del mismo sentido que $\mathbf{j}$, esta fuerza sigue el eje OY negativo. Esto produce una acumulación de carga negativa en esa parte y, por contra, una de carga positiva en el lado contrario. En consecuencia, aparecerá un campo eléctrico a lo largo del eje OY que, en el equilibrio, obligará a que la corriente solo fluya en la dirección OX.

Llamando E_y a este campo que equilibra la fuerza de Lorentz, se tiene

$$-e\mathbf{E}_y = -\frac{e}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

y se define el coeficiente Hall mediante la expresión

$$R_H \equiv \frac{E_y}{j_x B}.$$



Hay que fijarse que el signo del coeficiente R_H nos da el signo de la carga de los portadores en el metal. En el caso de electrones (que es el que discutimos), $E_y < 0$ y $R_H < 0$. Si los portadores fueran positivos, $E_y > 0$ y $R_H > 0$.

Vamos a calcular R_H en función del único parámetro del metal, su densidad n . La ecuación de movimiento (promediada; a partir de ahora eliminamos los subíndices m) de un electrón será

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \times \mathbf{B}\right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}$$

En el estado estacionario no hay dependencia temporal de las $\mathbf{j}$ ni las $\mathbf{p}$, y

$$\frac{dp_x}{dt} = 0 = -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau}$$

$$\frac{dp_y}{dt} = 0 = -eE_y - \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau}$$

siendo $\omega_c = eB/(mc)$ la frecuencia ciclotrónica de los electrones libres en un campo magnético.

Multiplicando por $-ne\tau/m$ y sabiendo que $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v} = -ne\mathbf{p}/m$ nos queda

$$\begin{aligned}\sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y\end{aligned}$$

En el equilibrio, sabemos que E_y compensa el sistema de forma que sea $j_y = 0$, por lo que

$$\begin{aligned}\sigma_0 E_x &= j_x \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x\end{aligned}$$

y obtenemos

$$R_H = -\frac{1}{nce}.$$

Así, pues, la medida del coeficiente de Hall puede ilustrar la validez del modelo que utilizamos ya que depende únicamente de la densidad de electrones en el metal.

Utilizando campos del orden de 10^4 gauss, a temperaturas muy bajas y con muestras muy puras, se obtienen los resultados experimentales de la tabla.

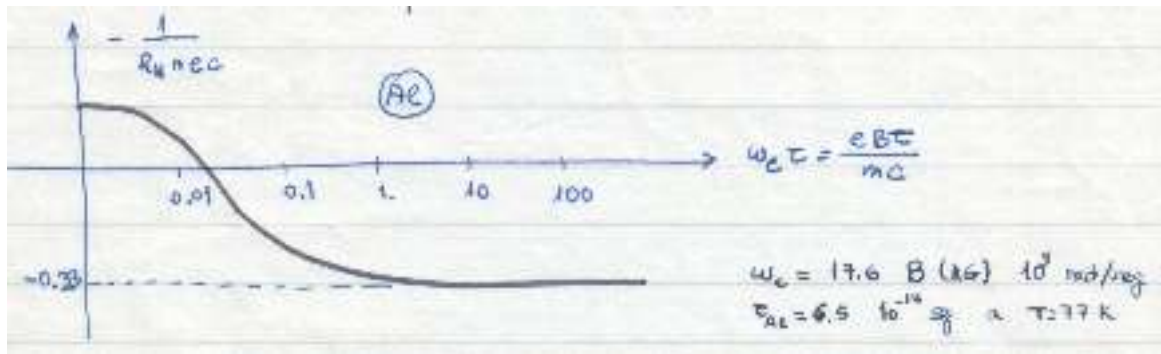
Con esos resultados, podemos concluir que el valor de n así obtenido es aproximadamente el que tendría un gas de electrones libres en el que cada átomo cediese un electrón para formar dicho gas. Esto indica que la densidad de los portadores de este gas es efectivamente muy alta, lo que explica la excelente conductividad de estos metales.

Sin embargo, los **resultados experimentales** son más complejos, encontrándose que:

- R_H depende del valor del módulo del campo magnético.
- R_H también depende de la temperatura T , y del tratamiento al que se ha sometido la muestra.
- El signo de R_H puede variar según varía el campo magnético. En la figura se presentan los resultados para el Al, que muestran cómo varía el coeficiente Hall al aumentar B .

	$-1/(R_H n e c)$
Li	0.8
Na	1.2
K	1.1
Rb	1.0
Mg	-0.4
Al	-0.3
Ag	1.3
Au	1.5

TABLA de $-1/(R_H n e c)$

FIGURA R_H para el Al

y sugieren la presencia de un portador positivo por átomo.

Nota: la **magnetoresistencia transversal** se define como

$$\rho_M(B) = \frac{E_x}{j_x}.$$

En nuestro caso $\rho_M(B) = \text{cte} = 1/\sigma_0$ y no depende del valor de B . Esto es lo que observó Hall. Sin embargo, haciendo medidas cuidadosas se encuentra que $\rho_M(B)$ sí varía con B en muchos metales, y a veces de forma dramática.

4.6. RESPUESTA A UN CAMPO ELECTROMAGNÉTICO

Sometamos el metal a un CEM cuyo campo eléctrico oscilante sea

$$\mathbf{E}(t) = \Re[\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}]$$

de forma que la ecuación de movimiento es

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}.$$

Buscamos una solución estacionaria

$$\mathbf{p}(t) = \Re[\mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}]$$

a esta ec. de movimiento. Sustituyendo,

$$-i\omega\mathbf{p}(\omega) = -e\mathbf{E}(\omega) - \frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p}(\omega) = \frac{-e\mathbf{E}(\omega)}{1/\tau - i\omega}$$

Si la corriente inducida es

$$\mathbf{j}(t) = \Re[\mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t}]$$

nos queda

$$\mathbf{j}(\omega) = -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} = \frac{-ne^2/m}{1/\tau - i\omega}\mathbf{E}(\omega) = \frac{-ne^2\tau/m}{1 - i\omega\tau}\mathbf{E}(\omega)$$

con lo que la conductividad compleja es

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \sigma_0$$

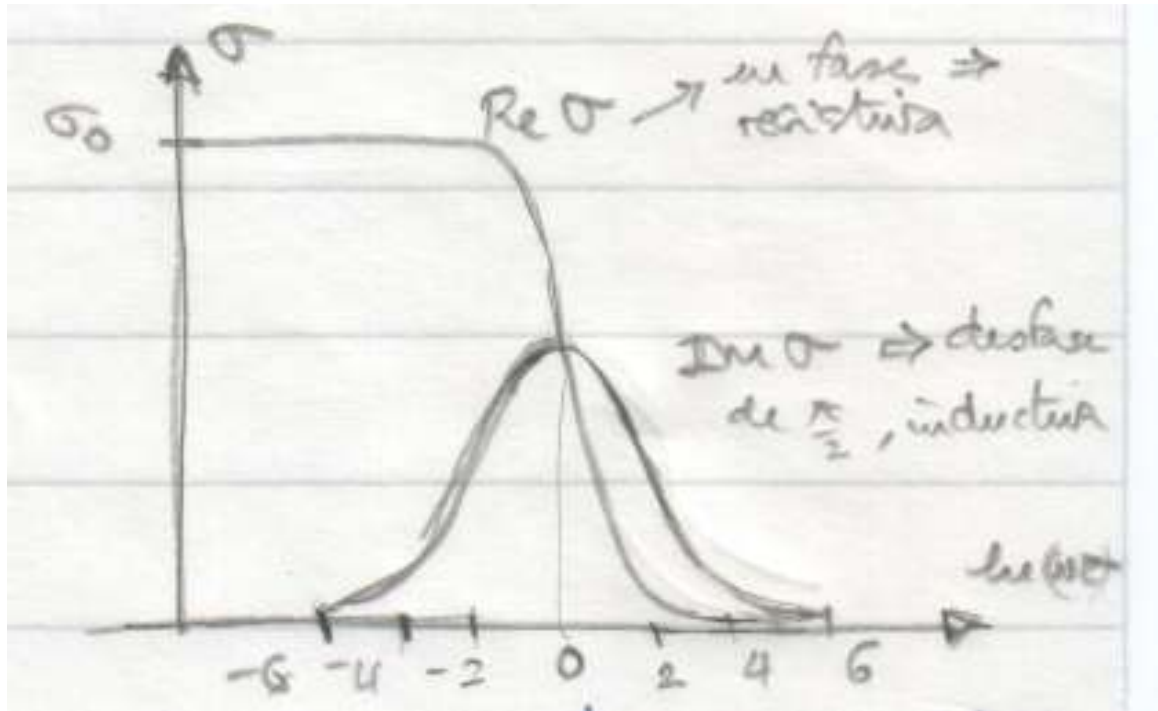


FIGURA: Conductividad $\sigma(\omega)$ compleja

Notas:

a) Hemos omitido el CM. Esto es debido a que entre el efecto eléctrico y el magnético hay siempre un factor v/c . Incluso para una corriente tan grande como $j = 1 \text{ A/mm}^2$, la velocidad solamente es $v \simeq 0,1 \text{ cm/s}$, de manera que la razón v/c es del orden de 10^{-10}

Nota: si $\tau \sim 10^{-14} \text{ s}$ y $E \sim 10^4 \text{ volt/m}$, entonces la velocidad de arrastre es $eE\tau/m \sim 10 \text{ m/s} = 10^3 \text{ cm/s}$.

b) Deberíamos haber incluido la variación temporal del CE. Sin embargo, $\lambda \gg l$ para la radiación visible (cuyas longitudes de onda están en el rango $\lambda \sim 10^3 - 10^4 \text{ Å}$) y por tanto el periodo de variación temporal del CE es $\ll \tau$. Esto indica que la fuerza que actúa sobre el electrón en el punto $\mathbf{r}$ es $e\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$. Esto también implica que la densidad de corriente en $\mathbf{r}$ está determinada por $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{respuesta local})$$

4.6.1. Propagación de una OEM

Supongamos ahora que la OEM transversal que incide sobre el metal se transmite, pero **no se produce carga inducida**.¹⁴

Las ec. de Maxwell en este caso son¹⁵

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 & \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} & \nabla \times \mathbf{H} &= -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{aligned}$$

y buscamos una solución oscilatoria, en la que los vectores $\mathbf{j}$, $\mathbf{E}$ y $\mathbf{H}$ son proporcionales a $e^{-i\omega t}$.

La ecuación de ondas se obtiene como

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \left[\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{E} \right]$$

¹⁴ Esto es, si la carga en un punto $\mathbf{r}$ la escribimos como $n(\mathbf{r}, t) = n_0 + \delta n(\mathbf{r}, t)$, entonces $\delta n(\mathbf{r}, t) = 0$.

¹⁵ Estamos suponiendo que $\epsilon = \mu = 1$. En el caso general, $\nabla \times \mathbf{H} = (-4\pi i/c) \mathbf{j} + (\epsilon/c) \partial \mathbf{E} / \partial t$

o

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right) \mathbf{E}$$

que es la oc. de ondas de una OEM,

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}, \quad (4.2)$$

con¹⁶

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega}$$

Como $\sigma(\omega)/\omega = \sigma_0/(\omega(1 - i\omega\tau))$, si se cumple que $\omega\tau \gg 1$ se tiene que

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi\sigma_0}{\omega^2\tau}.$$

Sustituyendo $\sigma_0 = ne^2\tau/m$ nos queda

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

con $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m$ la llamada *frecuencia de plasma*.

¿Y qué significado tiene esta ω_p ? Si el CE es una onda plana $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$ se cumple que $\nabla^2 \mathbf{E} = -k^2 \mathbf{E}$ y por lo tanto que $k^2 c^2 = \omega^2 \varepsilon(\omega)$.

Por consiguiente,

si $\varepsilon(\omega) < 0 \Rightarrow k^2 < 0 \Rightarrow$ exponencial real $\Rightarrow$ no hay penetración

si $\varepsilon(\omega) > 0 \Rightarrow k^2 > 0 \Rightarrow$ exponencial imaginaria pura $\Rightarrow$ hay penetración

por lo que

si $\omega > \omega_p$ la solución es oscilatoria, la OEM se propaga en el metal

si $\omega < \omega_p$ la solución es evanescente, y la OEM se refleja

Todo esto, claro está, será válido si la suposición $\omega\tau \gg 1$ es cierta para $\omega = \omega_p$. El valor de ω_p es del orden de 10 eV (aunque depende del metal en cuestión), que corresponde a un periodo $T \simeq 3 \times 10^{-16}$ s. Y dado que τ es del orden de 10^{-14} s, vemos que sí es cierto que se cumple que $\omega_p\tau \gg 1$ de una manera genérica.

En conclusión, según el modelo de DS los metales presentan una transición de la opacidad a la transparencia para frecuencias de la OEM del orden de ω_p .

Eso es un resultado experimental bien conocido: los metales alcalinos se tornan transparentes en el ultravioleta. Para el montaje experimental se utilizan películas delgadas de metal.

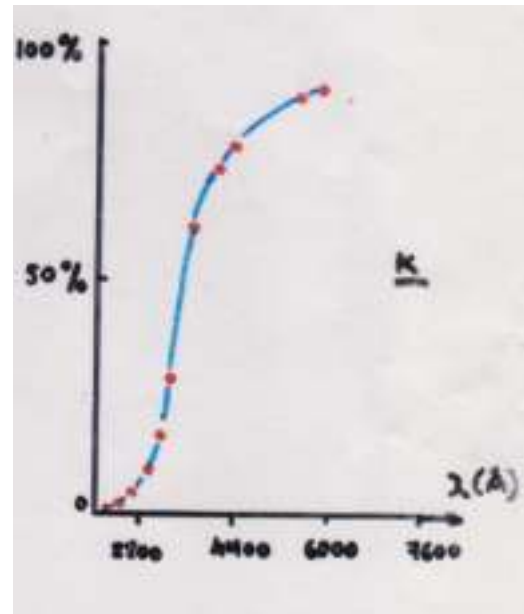
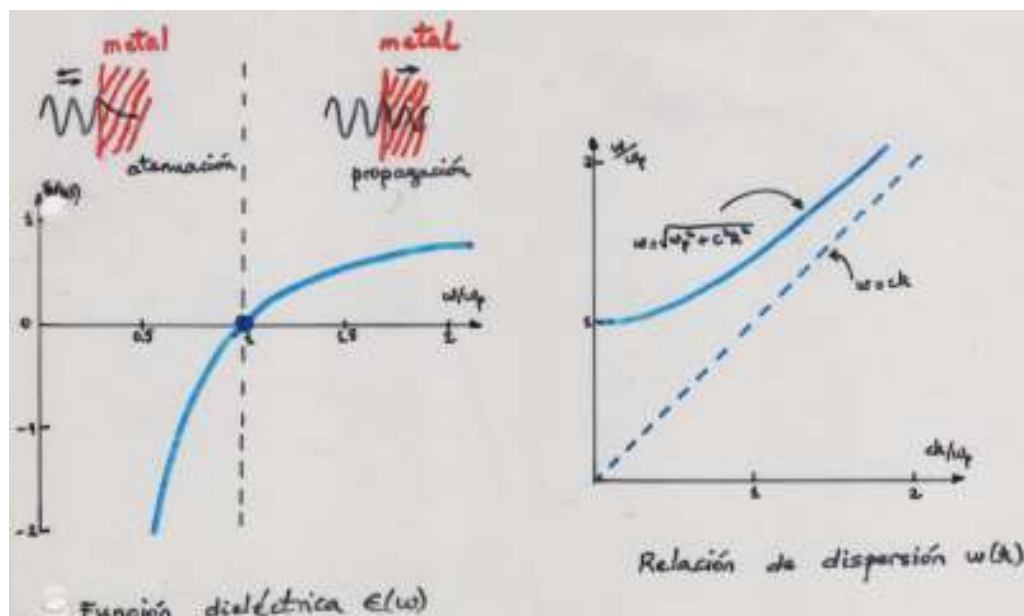


FIGURA: Reflectividad del K

¹⁶ En el caso más general, sería $\varepsilon(\omega) = \varepsilon + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega}$

FIGURA: Función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$

La comparación entre los resultados experimentales y el valor teórico de ω_p , calculado a partir de la densidad n para distintos metales, se muestra en la tabla.

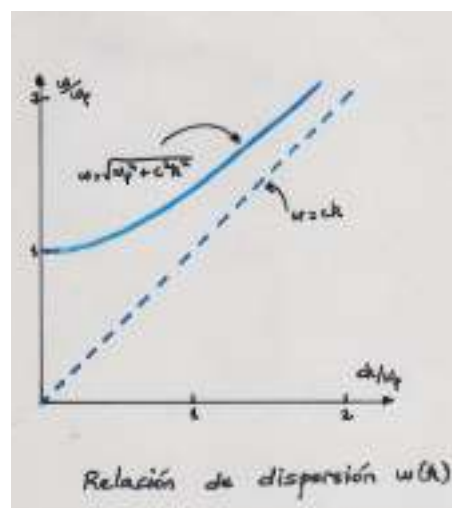
($\times 10^3 \text{ \AA}$)	Li	Na	K	Rb	Cs
λ_{teo}	1.5	2.0	2.8	3.1	3.5
λ_{exp}	2.0	2.1	3.1	3.6	4.4

Valores de λ_T y λ_{exp} de los metales alcalinos.

Como es de esperar, el gas de electrones es dispersivo para la transmisión de la OEM y la relación de dispersión no es lineal (véase la ecuación (4.2)). En efecto, si $\omega\tau \gg 1$, y la relación de dispersión nos queda $c^2k^2 = \omega^2\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)$, esto es,

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2k^2,$$

como se muestra en la figura.

FIGURA: relación de dispersión $\omega(k)$.

4.6.2. Ondas de densidad de carga

Vamos a plantear ahora otra posibilidad: si la carga inducida en el metal no es nula,¹⁷

- ¿cuál es la ecuación de movimiento de la carga?,
- ¿es posible la existencia de oscilaciones longitudinales de carga automantenidas, extendidas en todo el metal y que se comporten como $e^{i\omega t}$?

¹⁷ Esto es, $n(\mathbf{r}, t) = n_0 + \delta n(\mathbf{r}, t) \neq n_0$.

Supongamos que sí pueden existir estas oscilaciones, La ecuación de continuidad de la carga es

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial}{\partial t}(\delta n) \quad \Rightarrow \quad \nabla \cdot \mathbf{j}(\omega) = i\omega \delta n(\mathbf{r}, \omega)$$

y la ley de Gauss nos dice que

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi \delta n(\mathbf{r}, \omega).$$

Puesto que $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\omega)$ se obtiene de manera directa

$$\nabla \cdot \mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega) \nabla \cdot \mathbf{E}(\omega) = 4\pi\sigma(\omega) \delta n(\mathbf{r}, \omega).$$

Igualando, la condición para que en el gas de electrones se produzcan oscilaciones de carga temporales (esto es, que varíen como $e^{i\omega t}$) debe ser que

$$1 + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} = 0.$$

Recordando que $\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi i\sigma(\omega)/\omega$, esta condición resulta ser idéntica a que $\varepsilon(\omega) = 0$. Esto significa que, en el caso en que $\omega\tau \gg 1$ para las frecuencias de interés, la condición anterior nos hace concluir que se producen oscilaciones en la carga del sistema¹⁸ si su frecuencia es ω_p (se debe cumplir que $\omega_p\tau \gg 1$).

Ahora bien, la definición de función dieléctrica nos permite escribir $V^{tot} = V^{ext}/\varepsilon$, donde V^{ext} es el potencial externo que sufre el gas de electrones y V^{tot} es el potencial que actúa sobre los electrones.¹⁹ Pero si $\varepsilon(\omega) = 0$, estamos en un caso para el que el potencial que sufren los electrones puede ser distinto de cero aunque sea nulo V^{ext} .

Esto nos está diciendo que si se produce una oscilación de carga en el gas de electrones²⁰ esta oscilación se automantiene, pues no necesita campo externo para mantenerse.

¿Cómo es posible excitar estas vibraciones de carga de frecuencia ω_p ?²¹ Ya veremos más adelante que los electrones del sistema no pueden excitarlas, debido a que se precisa mucha energía para ello ($\simeq 10$ eV). Sin embargo, es factible excitarlas experimentalmente mediante el bombardeo de electrones rápidos sobre capas delgadas de metal. Y esto se debe a que los electrones del haz que bombardea la capa metálica interactúan fuertemente con los electrones del metal y, ya que su energía es alta, es posible que perturben la densidad de carga local de manera que exciten esas oscilaciones.

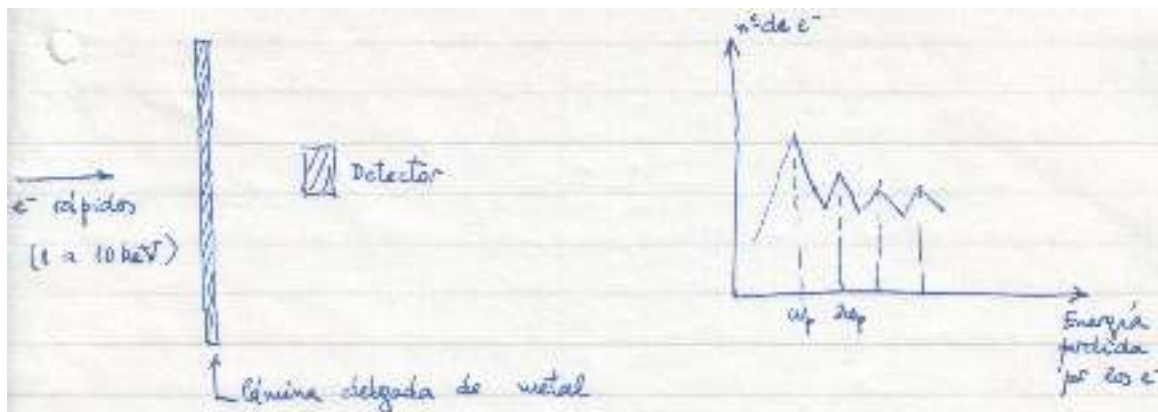


FIGURA: Excitación de plasmones

¹⁸ Se suelen llamar *ondas de densidad de carga*.

¹⁹ Estos potenciales no coinciden, ya que los electrones están cargados y reaccionan frente al potencial exterior, y esta reacción la notan a su vez el resto de los electrones.

²⁰ También recibe el nombre de *oscilación de plasma*, por similitud.

²¹ Estas oscilaciones reciben el nombre de *plasmones*.

El estudio del espectro de energías que pierden los electrones que atraviesan el metal permite asociar los picos de dicho espectro con la excitación de oscilaciones de carga en la lámina. En efecto, aparecen varios picos consecutivos, con una separación energética bien definida entre ellos correspondiente a ω_p , la altura de los picos va disminuyendo (ya que es más probable excitar una oscilación de carga que dos...), etc.

En la tabla se presenta una comparación entre los resultados de la teoría y los experimentales.

(eV)	Li	Na	K	Mg	Al
ω_p^{exp}	7.1	5.8	3.8	10.6	15.3
ω_p^{teo}	8.0	6.0	4.3	10.9	15.8

Valores de ω_p de algunos metales.

- Desde un punto de vista clásico, y con ánimo de dar una idea intuitiva de cómo se producen las oscilaciones anteriores, podemos estudiar una posible manera de justificar este movimiento de carga con una frecuencia ω_p . Si un metal se perturba de tal manera que la carga se ha desplazado una pequeña distancia δ respecto a la distribución de carga positiva de los iones (véase la figura), aparece una densidad superficial de carga

$$\sigma = ne \delta$$

Esta densidad superficial produce un campo eléctrico $E = 4\pi\sigma = 4\pi ne \delta$. La ecuación de movimiento de todos los electrones sin colisiones²² es

$$Nm \frac{d^2\delta}{dt^2} = -Ne|4\pi\sigma| = -4\pi ne^2 N \delta$$

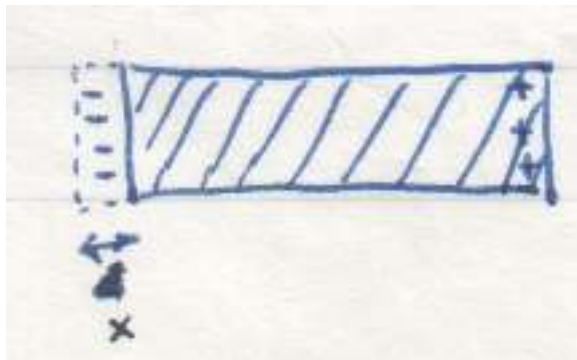
que es la ec. de un movimiento armónico simple de frecuencia $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m$, coincidiendo con el cálculo anterior.

- NOTA: Como se ha visto, la frecuencia ω_p tiene dos significados:
 - es la frecuencia de corte para la transmisión de las ondas electromagnéticas *transversales* en el metal.
 - es la frecuencia a la que se producen oscilaciones *longitudinales* de carga en el metal en su conjunto.

4.7. PROPIEDADES TÉRMICAS

Para estudiar estas propiedades, y de acuerdo con los comentarios que ya se han hecho en la sección 4.3, utilizaremos la distribución de Fermi-Dirac (FD) para describir la estadística de los electrones.²³

Para dar una idea intuitiva de cuán diferente es la distribución de FD de la distribución clásica de Maxwell-Boltzmann, a temperatura ambiente, y en el rango de densidades metálicas, presentamos la siguiente gráfica para ambas distribuciones.



²² No considerar las colisiones es lógico, pues sabemos que $\omega_p \tau \gg 1$.

²³ Una introducción somera a esta distribución se ha debido ver en la asignatura *Fundamentos de Física III*, y se estudiará en detalle en la asignatura *Mecánica Estadística*.

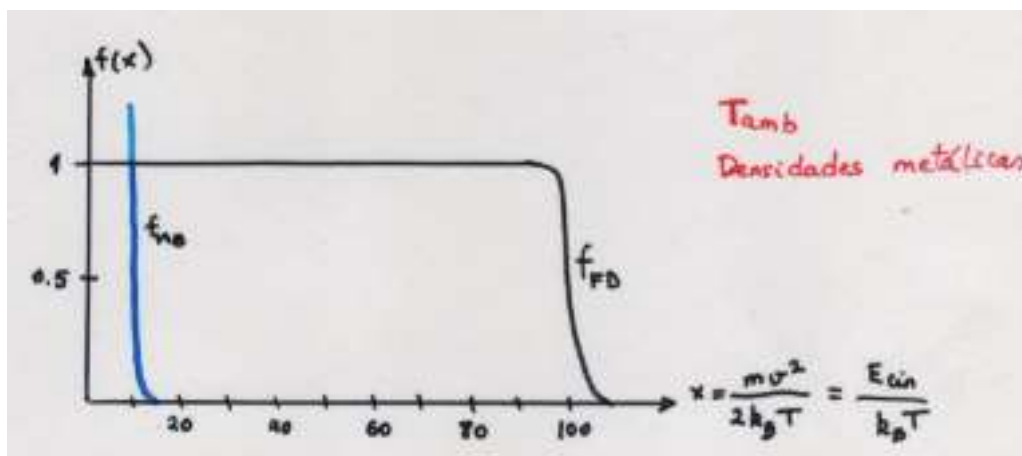


FIGURA (FD y MB)

- Continuamos suponiendo que los electrones son libres e independientes, y aplicamos *condiciones de contorno periódicas o cíclicas* (o de Born – von Karman)²⁴ a un conjunto de N electrones en un cubo de volumen L^3 . Por consiguiente, debemos resolver la ES y las condiciones de contorno (c.c.)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r})$$

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z)$$

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$

donde ε es la energía del electrón descrito por la función de onda ψ . Las c.c. que hemos impuesto permiten tratar a los electrones como si fueran ondas viajeras en todo el espacio, sin que se reflejen en la superficie del cubo.

Las soluciones a la ES y las c.c. son

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad \Rightarrow \quad k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad n_i \in \mathbb{Z}.$$

Por lo tanto, solamente algunos vectores del espacio recíproco están permitidos por las c.c. para ser vectores $\mathbf{k}$ que puedan caracterizar la función de onda $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (esta función de onda es autoestado del operador momento $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ con autovalor $\hbar\mathbf{k}$).

El volumen del espacio recíproco asociado a cada uno de estos $\mathbf{k}$ permitidos es $(2\pi)^3/L^3$, de modo que si el volumen del espacio recíproco que nos interesa es mucho mayor que ese volumen $(2\pi)^3/L^3$ podremos considerar nuestro conjunto de vectores $\mathbf{k}$ permitidos como cuasi-continuo.

Y esto es lo que ocurre en un metal de tamaño macroscópico. Tenemos entonces del orden de 10^{22} vectores $\mathbf{k}$ permitidos (pues los electrones son fermiones y solamente se puede ocupar doblemente cada estado, por el principio de exclusión de Pauli), por lo que podremos aproximar por un continuo: en un volumen Ω del espacio recíproco hay $\Omega/(2\pi/L)^3$ estados permitidos. Dicho de otro modo, la **densidad de vectores $\mathbf{k}$ permitidos** en el espacio recíproco es

$$\frac{L^3}{8\pi^3} = \frac{V}{8\pi^3}.$$

²⁴ Salvo que se estén estudiando propiedades de la superficie del sistema, debemos tener claro que las c.c. que se impongan sobre la superficie del cubo han de tener muy poca importancia al describir una partícula que esté en el interior del cubo. Esto es debido a que la fracción de partículas próximas a la superficie es del orden de $\lambda L^2/L^3 = \lambda/L$, siendo λ la longitud de onda de de Broglie de las partículas. Como $\lambda \ll L$ en un sistema macroscópico, esta fracción es despreciable.

Como los electrones no interactúan, el estado fundamental del sistema se construye colocando en cada nivel monoeléctrico un único electrón (si bien para cada $\mathbf{k}$ habrá dos electrones, por la degeneración del espín). Cuando el número de electrones N es grande la región del espacio $\mathbf{k}$ que llenarán los electrones será prácticamente una esfera, ya que la energía de los electrones es proporcional a k^2 . Esta esfera de estados $\mathbf{k}$ ocupados recibe el nombre de **esfera de Fermi**, y su radio k_F está definido por la condición de que en el volumen $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ haya un total de $N/2$ niveles $\mathbf{k}$ permitidos. Por tanto,

$$\frac{4}{3}\pi k_F^3 \frac{V}{8\pi^3} = \frac{N}{2} \quad \Rightarrow \quad k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V} = 3\pi^2 n.$$

NOTAS:

– La nomenclatura acerca de la esfera de Fermi es un poco aburrida: esfera de Fermi, superficie (de la esfera) de Fermi, energía de Fermi ε_F , k de Fermi, k_F , velocidad de Fermi, $v_F, \dots$

– Como la *distancia interelectrónica* r_0 se define como $\frac{4}{3}\pi r_0^3 = \frac{1}{n}$, se tienen los valores

$$k_F = \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_0} = \frac{1,92}{r_0} \quad \Rightarrow \quad k_F = \frac{3,63}{r_s} \text{ \AA}^{-1}$$

$$v_F = \frac{4,20}{r_s} 10^8 \text{ cm/s} \simeq 1\% c \quad (\text{estamos a } T = 0 \text{ K; clásicamente, } \langle v \rangle_{300 \text{ K}} \sim 10^7 \text{ cm/s})$$

$$\varepsilon_F = \frac{50,1}{r_s^2} 10^8 \text{ eV} \sim 1,5 - 15 \text{ eV} \quad (\text{del orden de energías de ligadura atómicas})$$

$$T_F \sim 10^5 \text{ K}$$

- La **energía total del sistema en el estado fundamental** es puramente cinética,

$$E_{\text{total}} = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Cambiado la sumatoria por una integral (como antes se ha comentado)

$$\sum_{k < k_F} \dots = \frac{1}{\Delta \mathbf{k}} \sum_{k < k_F} \dots \Delta \mathbf{k} \simeq \frac{V}{8\pi^3} \int_0^{k_F} \dots d\mathbf{k}$$

podemos evaluar la energía total como

$$E_{\text{total}} = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2V}{8\pi^3} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m}.$$

Entonces, el valor medio de la energía por electrón es

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E_{\text{total}}}{N} = \frac{3\pi^2}{k_F^3} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \sim 1 - 10 \text{ eV}.$$

Como comparación, recuerde que la energía cinética de una partícula de un gas ideal clásico es $\frac{3}{2}k_B T$, lo que nos da un valor del orden de 1/40 eV a temperatura ambiente.²⁵

- Nos vamos a centrar ahora en el **calor específico del gas de electrones**. Aquí no vamos a entrar en el detalle del cálculo²⁶ sino que solamente discutiremos el resultado. Lo importante es tener en cuenta que la energía de Fermi ($\varepsilon_F \sim 10$ eV) es mucho mayor que la energía térmica del sistema a temperatura ambiente ($k_B T \simeq 1/40$ eV), y, si se hace el cálculo de manera exacta, se obtiene el siguiente valor para el calor específico electrónico,

$$c_{\text{elect}} = \left(\frac{\pi^2}{2} n k_B \right) \frac{T}{T_F}.$$

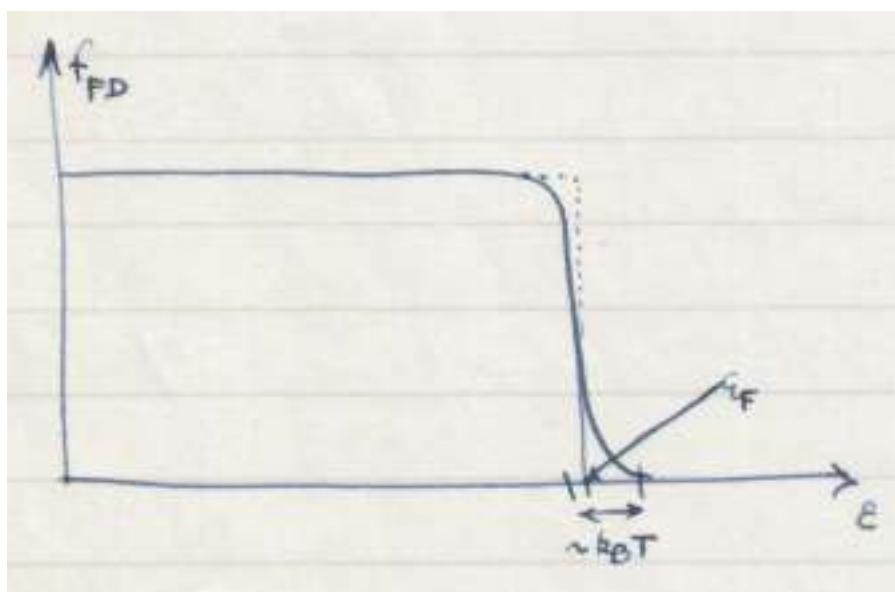
Podemos ahora hacer **varios comentarios**:

- (a) Si comparamos con el calor específico de un **gas clásico**, obtenemos

$$\left. \begin{aligned} c_v(\text{clásico}) &= \frac{3}{2} n k_B \\ c_{\text{elect}} &= \left(\frac{\pi^2}{2} n k_B \right) \frac{T}{T_F} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{c_{\text{elect}}}{c_v} \simeq \frac{T}{T_F} \frac{1}{T_{\text{amb}}} \simeq 10^{-2}.$$

Este resultado explica el porqué a temperatura ambiente no se observa contribución al calor específico de los grados de libertad electrónicos.²⁷

- (b) El que c_{elect} sea **proporcional a la temperatura T** es una consecuencia directa de la estadística de FD que estamos usando. En efecto, a temperaturas $k_B T \ll \varepsilon_F$, la distribución $F_{FD}(T)$ de FD se diferencia de la $F_{FD}(T=0)$ solamente en un rango pequeño de energías (del orden de $k_B T$) alrededor de la energía de Fermi. Como consecuencia, el número de electrones que pueden excitarse térmicamente es también de ese orden de magnitud.



²⁵ Y, como consecuencia, el calor específico constante es igual a $c_v = \frac{3}{2} n k_B$.

²⁶ Eso será estudiado en detalle en la asignatura *Mecánica Estadística*.

²⁷ Recuerde que el $c_v(\text{clásico})$ está asociado a los modos de vibración de la red, que sí siguen una relación clásica (constante) a altas temperaturas

Además, la energía térmica que adquieren los electrones que pueden ser excitados a $T \neq 0$ K es del orden de $k_B T$, mucho más pequeña que la ε_F . Por lo tanto, el incremento de energía vendrá dado por

$$\Delta E \simeq \mathcal{D}(\varepsilon_F) \times \underbrace{k_B T}_{\text{num elect pueden excitarse}} \times \underbrace{k_B T}_{\text{energía adquirida/elect}},$$

por lo que una estimación directa del calor específico nos da

$$C_{\text{elect}} \simeq 2\mathcal{D}(\varepsilon_F)k_B^2 T \implies c_v^{\text{elect}} \simeq 3nk_B \frac{T}{T_F},$$

lineal en la temperatura T (y como vemos, cercano al valor exacto antes citado).

(c) Para comparar este resultado con las medidas experimentales hay que tener en cuenta:

– a temperaturas suficientemente bajas ($T \ll \Theta_{\text{Debye}}$),²⁸ la contribución al calor específico de la vibraciones de la red es proporcional a T^3 .

– la contribución electrónica para $T \ll T_F$ resulta ser proporcional a T .

Luego, si $C_v = \gamma T + AT^3$, entonces $c_v/T = \gamma + AT^2$ y se puede obtener el valor de γ extrapolando los valores de C_v/T para temperaturas T muy pequeñas.

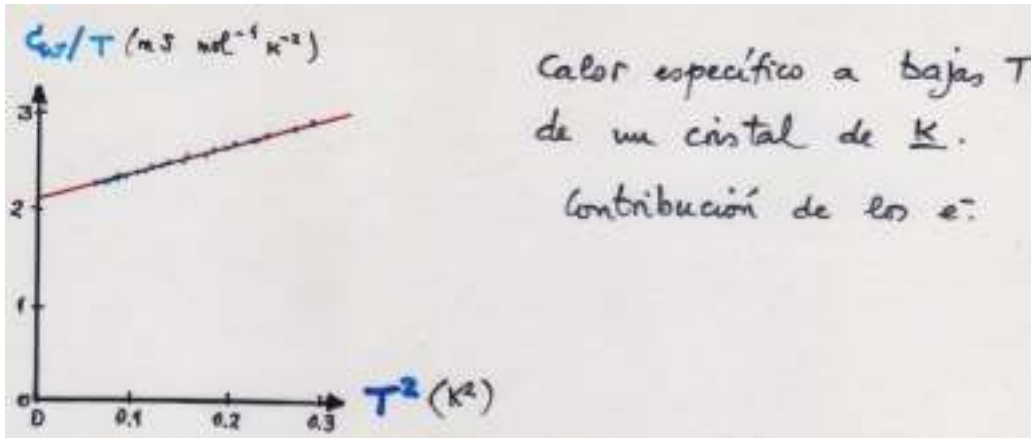


FIGURA: Ajuste experimental de γ

$(10^{-4} \text{ cal/mol/K}^2)$	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Al	Mn
γ^{teo}	1.8	2.6	4.0	4.6	5.3	1.2	2.2	1.5
γ^{exp}	4.2	3.5	4.7	5.8	7.7	1.6	3.0	40
Θ_{Debye} (K)	344	158	91	56	38	343	428	410

Valores de γ (teo y exp) y Θ_{Debye} para algunos metales.

²⁸ Los valores típicos para sólidos de la llamada *temperatura de Debye* Θ_{Debye} están entre 300 y 600 K. Véase la tabla de más abajo.

- La utilización de la distribución de FD para la estadística de los electrones influye decisivamente en todas aquellas predicciones en las que se utiliza la distribución de las velocidades, lo que nos dice (si τ es independiente de $\mathbf{v}$) que afecta de manera directa a las magnitudes físicas que dependan de la velocidad media v_m y del camino libre medio l .

En efecto, tenemos que preguntarnos acerca de cuál es la velocidad media de los electrones que pueden excitarse en un sistema descrito por la distribución de FD. Evidentemente, por las condiciones que impone la distribución de FD, solamente se pueden excitar aquellos electrones cuya energía sea cercana a ε_F , salvo incertidumbre del orden de $k_B T$. Dado que $k_B T \simeq (10^{-3} - 10^{-4}) \varepsilon_F$, se tiene que **la velocidad media de estos electrones será muy aproximadamente v_F** .

Por otra parte, ya vimos que el tiempo de relajación τ se podía obtener de las medidas de la resistividad, mediante $\tau = 0,22 r_s^3 10^{-14} / \rho$ (en segundos, si ρ se expresa en $\mu\Omega\text{-cm}$). Como $v_F = 4,2/r_s \times 10^8 \text{ cm/s}$, nos queda un camino libre medio

$$l = v_F \tau = 92 r_s^2 \frac{1}{\rho} \text{ \AA}.$$

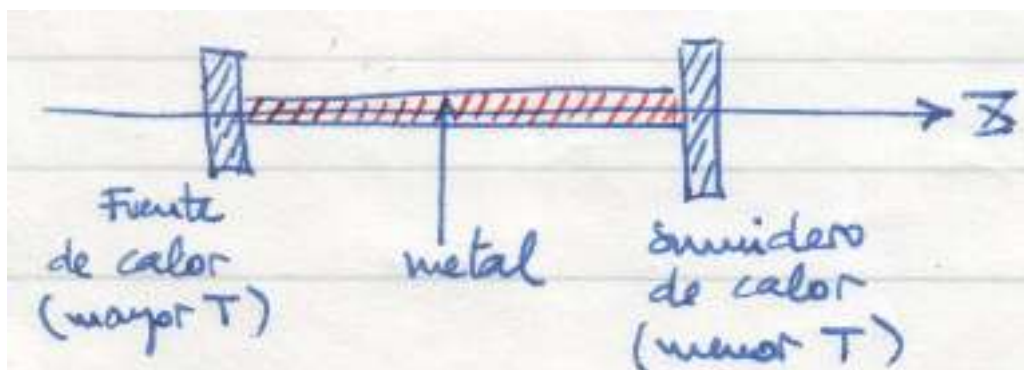
A temperatura ambiente, $\rho \sim 1 - 20 \mu\Omega\text{-cm}$ y concluimos que el camino libre medio que se evalúa a partir de las medidas de la resistividad es del orden de $l \simeq 100 - 1000 \text{ \AA}$ para $T \simeq T_{\text{amb}}$. Este es el valor de l tan grande que ha comentado en la sección (4.3).

4.8. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE UN METAL. EFECTO SEEBECK

Es conocido que los metales conducen el calor mucho mejor que los aislantes. Esto sugiere que los electrones (que son los portadores de carga) son también los portadores de esta energía térmica.

El modelo de DS permite justificar el porqué se transporta energía de las zonas de mayor temperatura a las zonas con menor temperatura. En efecto, la velocidad de salida de los electrones después de una colisión depende solamente de la temperatura local del lugar de la colisión. Por tanto, los electrones saldrán con mayor energía de aquellas colisiones que ocurran en puntos más calientes, lo que producirá un flujo neto de energía desde las regiones de mayor temperatura a las de menor temperatura.

El montaje experimental es



Se sabe (*ley de Fourier*) que el flujo de energía por unidad de área (esto es, la corriente de calor) es proporcional al gradiente de temperatura si éste es suficientemente pequeño,

$$\mathbf{Q} = -\kappa \nabla T,$$

siendo κ la *conductividad térmica* del material.

Consideremos un plano con $x = \text{cte}$. Los electrones que atraviesan el plano desde la derecha vienen con menor energía que los que lo atraviesan desde la izquierda. En ambos casos, el electrón habrá

colisionado en promedio en un tiempo anterior al actual, t_{actual} , igual a $t_{\text{actual}} - \tau$. Cada electrón habrá recorrido un espacio $v_x \tau$ antes de atravesar el plano, y su energía será $\varepsilon(T(x \pm v_x \tau))$.²⁹

El flujo de partículas que atraviesa el plano de izquierda a derecha es $(1/2)nv_x$, mientras que el flujo que atraviesa el plano de derecha a izquierda es $(1/2)nv_x$, pues en promedio viajará el mismo número de electrones hacia ambos lados.³⁰ El flujo de energía a través del plano será

$$\frac{1}{2}nv_x \left[\varepsilon(T(x - v_x \tau)) - \varepsilon(T(x + v_x \tau)) \right]$$

Si la variación de la temperatura en la distancia $v_x \tau$ es pequeña, este flujo de energía se puede escribir como

$$\frac{1}{2}nv_x \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} (-2v_x \tau) = -v_x^2 \tau n \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx}$$

y la conductividad térmica es

$$\kappa = \frac{1}{3}v_m^2 \tau c_v$$

donde hemos usado que $n(d\varepsilon/dT) = (1/V)(d(N\varepsilon)/dT) = c_v$.

Si dividimos esta conductividad térmica por la conductividad eléctrica obtenemos el **número de Lorentz**,

$$L \equiv \frac{\kappa}{\sigma_0 T} = \frac{\frac{1}{3}v_m^2 \tau c_v}{\frac{ne^2 \tau}{m} T}.$$

Si usamos que $v_m^2 \simeq v_F^2 = 2\varepsilon_F/m$ y que $c_v = (\pi^2/2)(k_B T/\varepsilon_F) nk_B$ entonces llegamos a

$$L \equiv \frac{\kappa}{\sigma_0 T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} = 2,44 \times 10^{-8} \text{ watt} - \Omega/\text{K}^2$$

Este resultado es independiente de los parámetros del metal³¹ y depende solamente de constantes fundamentales.

Este número de Lorentz está muy de acuerdo con los datos experimentales de $\kappa/(\sigma_0 T)$ obtenidos a temperaturas altas ($T \simeq 273 - 373$ K; los valores experimentales de L están entre 2 y $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ watt} - \Omega/\text{K}^2$).

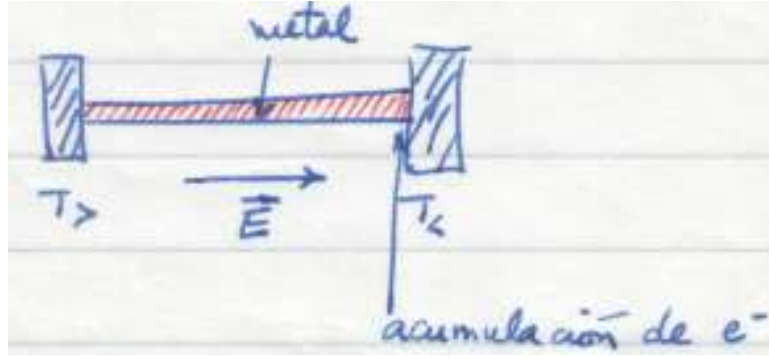
Nota: el valor experimental de L desciende para temperaturas muy bajas, debido a que los tiempos de relajación eléctrico y térmico dejan de ser iguales. Esto se verá más en detalle cuando se estudie la dependencia de la resistividad térmica con T .

Aquí hemos pasado por alto algo que el modelo de Drude-Sommerfeld apunta: dada la diferente velocidad de salida de los electrones después de una colisión, es claro que habrá una acumulación de electrones en la parte más fría del metal. Esta acumulación cesará de aumentar en el momento en que el campo eléctrico producido por esa acumulación neutralice el efecto anterior. Este fenómeno se observa experimentalmente y se denomina **efecto Seebeck**.

²⁹ Hemos llamado v_x a la velocidad media de los electrones en la dirección X; evidentemente, $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = (1/3)v_m^2$.

³⁰ Estamos suponiendo que el sistema está en equilibrio.

³¹ En concreto, es independiente de la densidad, que es el único parámetro de los metales en el modelo de DS.



El campo que aparece es opuesto al gradiente de temperatura y se llama *campo termoeléctrico*. En estado estacionario, la velocidad de arrastre del campo termoeléctrico y la *velocidad térmica* (por así llamarla) han de anularse. Esta última velocidad puede evaluarse como el valor medio de las velocidades hacia la izquierda y la derecha.

La **velocidad térmica** será en ese caso

$$v_x^0 = \frac{1}{2} [v(x - v_x \tau) - v(x + v_x \tau)] = -\tau v_x \frac{dv_x}{dx} = -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2} v_x^2 \right)$$

siempre y cuando la T varíe poco en la distancia $2\tau v_x$. En tres dimensiones esto se puede escribir como

$$\mathbf{v}_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} \nabla T.$$

Esto es, la velocidad térmica es proporcional al gradiente de la temperatura.

Por otra parte, la velocidad de arrastre del campo termoeléctrico es proporcional al campo eléctrico,

$$\mathbf{v}_E = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}$$

y como hemos dicho que debe cumplirse que $\mathbf{v}_Q + \mathbf{v}_E = 0$, la relación entre el campo eléctrico y el gradiente de temperatura (coeficiente de Seebeck o potencia termoeléctrica) es

$$Q \equiv \frac{\mathbf{E}}{\nabla T} = -\frac{1}{3e} \frac{d}{dT} \left(\frac{mv^2}{2} \right) = -\frac{c_v}{3ne}.$$

Sustituyendo c_v en Q ,

$$Q = -\frac{1}{3ne} \frac{\pi^2 k_B T}{2 \varepsilon_F} n k_B = -\frac{\pi^2}{6} k_B^2 \frac{T}{e \varepsilon_F} = -1,42 \frac{k_B T}{\varepsilon_F} 10^{-4} \text{ volt/K}$$

Como a temperatura ambiente $k_B T \simeq 10^{-2} \varepsilon_F$, tendremos que $|Q| \simeq \mu\text{voltio/K}$. Experimentalmente se encuentra que $|Q| \simeq \mu\text{voltio/K}$, aunque en algunos casos resulta que el signo de Q es positivo.³²

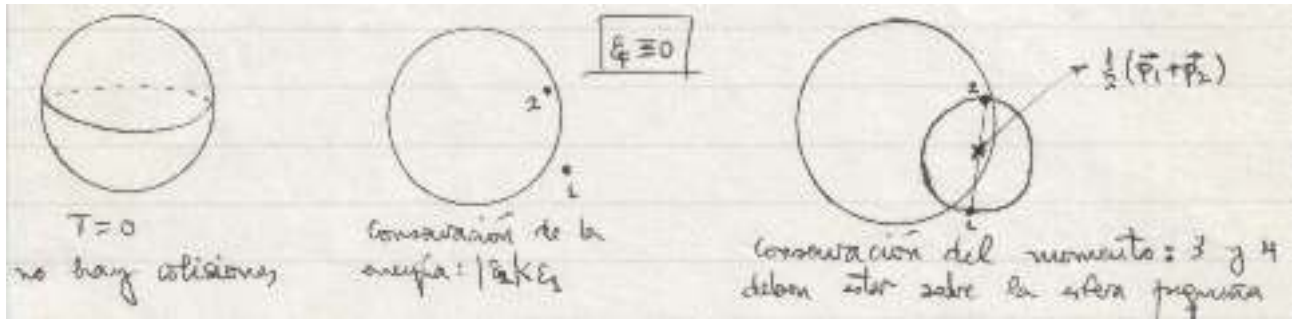
4.9. COLISIONES ELECTRÓN-ELECTRÓN EN EL GAS DE ELECTRONES

Como estamos viendo, los electrones de conducción en metales (que se encuentran separados, en promedio, una distancia de 1 a 3 Å) viajan sin colisionar largas distancias. Así, a T_{amb} el camino libre medio de los electrones es mucho mayor que esa separación, $l \sim 10^4$ Å, y se ha llegado a observar valores $l \sim 10^8$ Å en muestras especialmente preparadas a 1 K.

El factor que más importancia tiene en el hecho de que los electrones no colisionen, a pesar de su fuerte interacción coulombiana, es el principio de Pauli. Si, por comodidad en la discusión, definimos el cero de energías en la energía de Fermi, a una temperatura T solo hay electrones excitados (con energía por encima del nivel de energía cero) en un rango del orden de $\varepsilon_1 \sim k_B T$.³³

³² Esto vuelve a plantear dudas sobre el signo de los portadores de carga en los metales (recuerde que, a veces, también se encuentra que $R_H > 0$).

³³ Si hay un campo exterior que perturba el sistema electrónico, el rango de energías será el de la interacción con dicho campo.



Supongamos que tenemos un electrón 1 excitado por encima de $\varepsilon \equiv 0$. Es claro que si colisiona con otro electrón 2 (cuya $\varepsilon_2 < 0$), la energía de los electrones 3 y 4 resultantes de la colisión³⁴ ha de ser en ambos casos mayor que cero, ya que todos los estados de menor energía (con $\varepsilon < 0$) están ocupados.

En ese tipo de colisión,

– para que se verifique la **conservación de la energía** ($\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4$) tiene que cumplirse que $|\varepsilon_2| < \varepsilon_1$ (véase la figura), de forma que solamente una fracción de electrones del orden de $\varepsilon_1/\varepsilon_F$ puede colisionar con el electrón 1.

– además, ha de **conservarse el momento lineal total**, lo que significa que solo algunos estados 3 y 4 verifican tal condición (los momentos $\mathbf{p}_3$ y $\mathbf{p}_4$ han de estar sobre la esfera pequeña de la figura). Y eso introduce de manera automática otro factor $\varepsilon_1/\varepsilon_F$.

Por consiguiente, la sección eficaz efectiva de estos procesos electrón–electrón es aproximadamente

$$S_{\text{el-el}} \simeq \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 S_0 \quad (4.3)$$

donde S_0 es la sección eficaz teórica de la interacción electrón–electrón apantallada.

a) Comportamiento a temperaturas altas ($T \sim T_{\text{amb}}$).

El valor calculado para metales típicos es $S_0 \sim 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$. Como $k_B T_{\text{amb}}/\varepsilon_F \sim 10^{-2}$,

$$S_{\text{el-el}}^{\text{amb}} \sim 10^{-19} \text{ cm}^2 \implies l_{\text{el-el}}^{\text{amb}} \sim \frac{1}{n S} \sim 10^4 \text{ \AA} \gtrsim 10 \underbrace{l_{\text{el-phon}}}_{10^2-10^3 \text{ \AA}}$$

Este camino libre medio es unas diez veces mayor que el de las colisiones electrón–fonón, de forma que **a temperatura ambiente T_{amb} los procesos de colisión de los electrones están dominados por las colisiones con los fonones.**

b) Comportamiento a temperaturas bajas ($T \rightarrow 0$).

A bajas temperaturas ($T \sim T_{\text{He líquido}}$) se han observado en In y en Al resistividades proporcionales a T^2 , consistentes con la ecuación (4.3). Por otra parte, se han medido caminos libres medios en el In de hasta unos 30 cm, lo que es conforme con lo que hemos dicho en el apartado (4.3) acerca de los grandes caminos libres medios que se pueden obtener al bajar la temperatura.

³⁴ Recuerde que estamos hablando de estados energéticos de los electrones, que abreviamos diciendo *electrones*.

CAPÍTULO 5

BANDAS DE ELECTRONES. ELECTRONES EN UN POTENCIAL PERIÓDICO DÉBIL Y MÉTODO DE LIGADURAS FUERTES

El teorema de Bloch (3.44) nos dice que la energía de un electrón en un potencial periódico verifica que

$$\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \quad \forall \mathbf{G} \in \text{RR}, \quad (5.1)$$

esto es, tiene la simetría de la RR.

Sabemos también que esta relación $\varepsilon(\mathbf{k})$ se puede representar de distintas maneras (los llamados *esquemas de zona*) y ahora vamos a estar interesados en el *esquema de zona reducida*.

5.1. BANDAS DE ELECTRONES LIBRES

Si el potencial cristalino tiende a cero, se tiene un conjunto de electrones libres, de los que estamos interesados en representar la función $\varepsilon(\mathbf{k})$ en la PZB.

- Para empezar, pensemos en un sistema de **una dimensión**.

Para dibujar las bandas de energía en el esquema de zona reducida podemos seguir dos caminos.

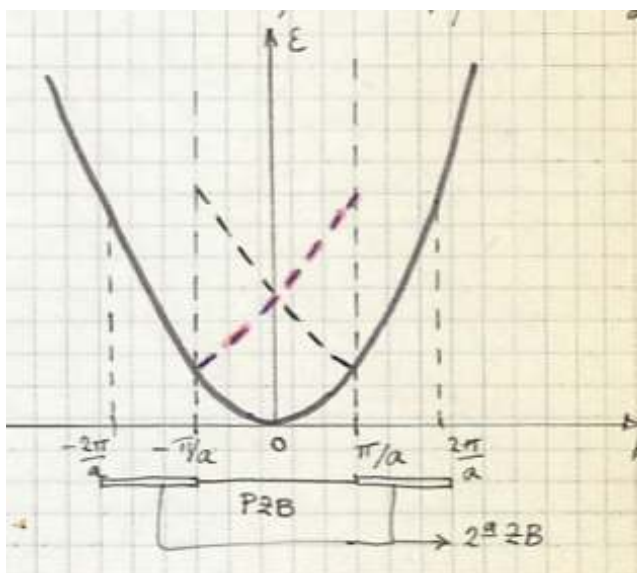
A) Dibujamos la parábola $\varepsilon(\mathbf{k})$ centrada en el origen del ER, esto es, para $\mathbf{k} = \mathbf{G} = 0$. La primera banda está representada en esta aproximación por la parábola contenida en la PZB, esto es, para $|\mathbf{k}| \leq \frac{\pi}{a}$.

Cuando $|\mathbf{k}| > \frac{\pi}{a}$ se tiene que el vector $\mathbf{k} \notin \text{PZB}$ y, si queremos describir las bandas reducidas a la PZB, podemos tener en cuenta que $\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon(\mathbf{k})$, $\forall \mathbf{G} \in \text{RR}$.

Así, si sumamos un vector $G_1 = \frac{2\pi}{a}$ (el más pequeño de la RR) a los vectores k situados en el intervalo $(-\frac{2\pi}{a}, -\frac{\pi}{a})$, lo que hacemos es trasladar la función $\varepsilon(\mathbf{k})$ desde la segunda ZB a la PZB, obteniendo la banda correspondiente a la línea discontinua en la figura.

Si ahora restamos el vector $G_1 = \frac{2\pi}{a}$ (o sumamos $G'_1 = -\frac{2\pi}{a}$) a los vectores k situados en el intervalo $(\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a})$, trasladamos la función $\varepsilon(\mathbf{k})$ desde la segunda ZB a la PZB, y obtenemos la banda representada por una línea roja discontinua en la figura.

Esta construcción la haríamos para todos los vectores de la RR, y así obtendríamos la estructura de bandas **reducida a la PZB**.



B) Por otra parte, podemos dibujar $\varepsilon(\mathbf{k})$ en todos los puntos $\mathbf{G}$ de la RR. Dado que $\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon(\mathbf{k})$, $\forall \mathbf{G} \in \text{RR}$, se tiene que todas las relaciones $\varepsilon(\mathbf{k})$ son iguales, doquiera que esté centrada la relación que consideremos.

En esta situación, la banda centrada en el origen del ER, esto es, en $\mathbf{G} = 0$ contribuye con una banda de energías $\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / (2m)$ con $k \in \text{PZB}$.

Para $|k| > \frac{\pi}{a}$ los vectores k no están en la PZB y, por tanto, la energía asociada a esos vectores no forma parte de la PZB o primera banda.

La parábola centrada en G_1 contribuye con una banda de energía $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 (k + G_1)^2}{2m}$, con $k \in \text{PZB}$ y denotada por 2^+ mientras que en la parábola centrada en $-G_1$ contribuye con una banda de energías $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 (k - G_1)^2}{2m}$ con $k \in \text{PZB}$ y denotada por 2^- .¹

Por lo tanto, los dos caminos (A) y (B) nos llevan a obtener las mismas bandas.

- En **tres dimensiones** la situación es parecida.

Por mayor comodidad, escogemos unidades en las que $\hbar^2 / 2m = 1$.

Queremos dibujar las bandas de energía de electrones libres de una red cúbica simple, a lo largo de la dirección k_x .

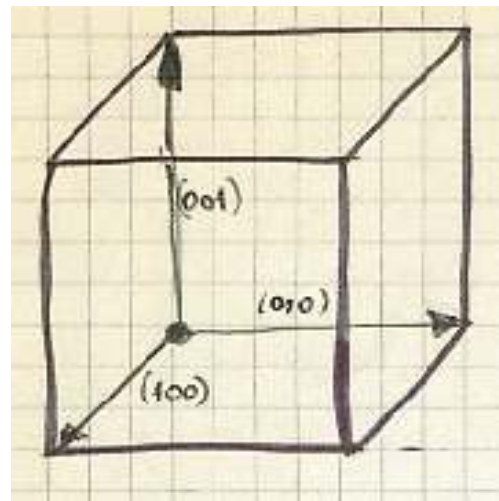
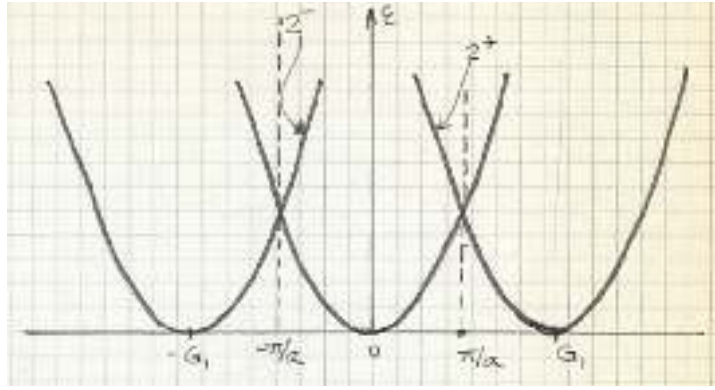
Si consideremos un electrón de vector $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, con $\mathbf{k} \in \text{PZB}$ y $\mathbf{G} \in \text{RR}$, se tiene que

$$\varepsilon(k_x, k_y, k_z) = \varepsilon(K_x, K_y, K_z) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2] \quad (5.2)$$

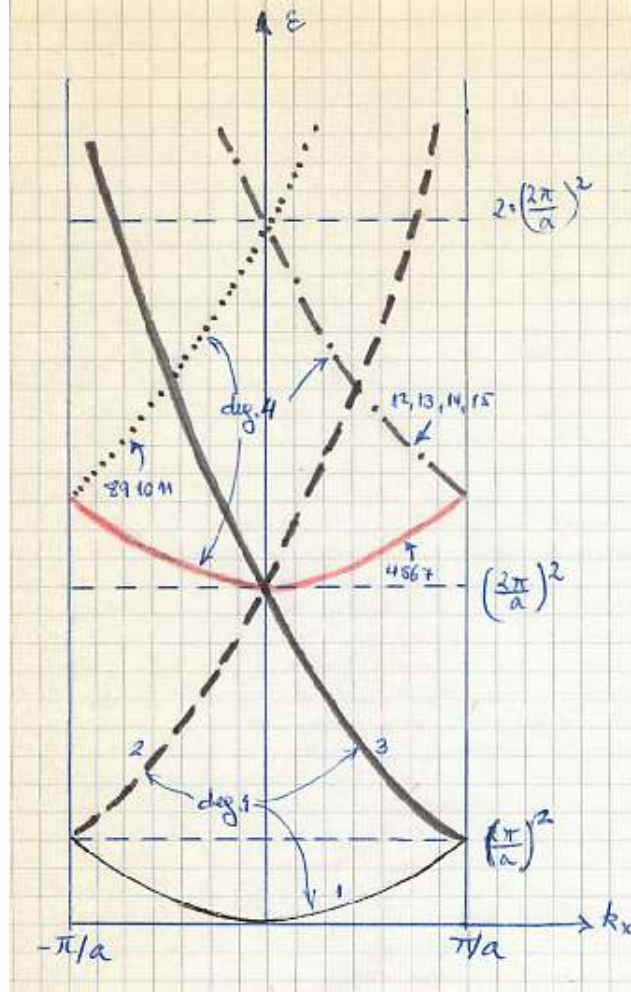
Como la RR de una SC es otra SC, se tiene que a lo largo de k_x la PZB será la comprendida entre $-\frac{\pi}{a}$ y $\frac{\pi}{a}$, siendo a el parámetro de la red de la SC.

Por tanto, la primera banda la obtendremos variando k en la PZB, $\varepsilon(k_x, 0, 0) = k_x^2$.

Los vectores de la RR más pequeños paralelos a k_x son $\frac{2\pi}{a} (\pm 100)$, que dan lugar a las energías $\varepsilon(k_x, 0, 0) = (k_x \pm \frac{2\pi}{a})^2$ (bandas 2 y 3 de la figura inferior) que son iguales a la banda de la segunda zona en el caso unidimensional. Nótese que la degeneración de estas bandas es 1 ya que sólo hay un vector $\mathbf{G}$ que nos da lugar a estas bandas: el vector $k + G$ da lugar a la banda 3 y el $k - G$ a la banda 2.



¹ Nótese que en este caso 2^- los vectores k van desde $-\pi/a$ hasta π/a , mientras que en el caso anterior (el 2^+) van de un π/a hasta $-\pi/a$. Dado que en un caso se suma G_1 y en el otro se resta, la banda de energía es la misma, aunque no la relación $\varepsilon(k)$.



Por otra parte, de acuerdo con la ecuación (5.2), los cuatro vectores perpendiculares a k_x más cortos dan lugar a la misma banda (en este caso, por tanto, con una degeneración 4):

$$\left. \begin{array}{cc} \frac{2\pi}{a}(010) & \frac{2\pi}{a}(0\bar{1}0) \\ \frac{2\pi}{a}(001) & \frac{2\pi}{a}(00\bar{1}) \end{array} \right\} \quad \varepsilon(k_x, 0, 0) = k_x^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad \text{Bandas 4, 5, 6, 7} \quad (5.3)$$

Para los vectores $\mathbf{G}$ siguientes la energía es también la misma (degeneración 4),

$$\left. \begin{array}{cc} \frac{2\pi}{a}(110) & \frac{2\pi}{a}(101) \\ \frac{2\pi}{a}(1\bar{1}0) & \frac{2\pi}{a}(10\bar{1}) \end{array} \right\} \quad \varepsilon(k_x, 0, 0) = \left(k_x + \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad \text{Bandas 8, 9, 10, 11} \quad (5.4)$$

e igualmente para

$$\left. \begin{array}{cc} \frac{2\pi}{a}(\bar{1}10) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1}0\bar{1}0) \\ \frac{2\pi}{a}(\bar{1}\bar{1}0) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1}0\bar{1}) \end{array} \right\} \quad \varepsilon(k_x, 0, 0) = \left(k_x - \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad \text{Bandas 12, 13, 14, 15 (degeneración 4)} \quad (5.5)$$

Todo esto está representado en la figura, donde se especifica también la degeneración de cada banda.

Si representáramos $\varepsilon(\mathbf{k})$, siendo $\mathbf{k}$ un vector de dos dimensiones, las parábolas se convierten en paraboloides y, claramente, hay puntos de a PZB en los que hay degeneración en las bandas de energía (de hecho, en nuestro caso hay bandas paraboloides con degeneración múltiple en todos los puntos).

- Estas son las bandas de electrones libres. Y ahora surge ahora una pregunta. La degeneración que tienen las bandas en esos puntos, ¿es algo intrínseco a la física del problema o aparece simplemente por la aproximaciones utilizadas al describir los estados electrónicos?

Para intentar dar una respuesta a esta pregunta, vamos a introducir una perturbación pequeña en el sistema de electrones libres que hemos estudiado. Si suponemos que el potencial cristalino que actúa sobre los electrones es pequeño (más adelante veremos si esto es plausible o no, y en qué casos lo es), ¿cuáles son las bandas de energía de los electrones supuestos independientes, pero ya no libres?

5.2. BANDAS DE ELECTRONES CUASI-LIBRES

Vamos a tratar ahora, pues, la estructura de bandas de electrones sometidos a un potencial débil. Dado que se supone que el potencial cristalino es periódico, escribimos²

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} \neq 0} U(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (5.6)$$

Por otra parte, los electrones Bloch tienen una función de onda³

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}}. \quad (5.7)$$

Sustituyendo esta función Bloch en la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r})$$

obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}'} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} U(\mathbf{G}) \sum_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} \\ = \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}}, \end{aligned}$$

que es una ecuación algebraica equivalente.

Como estamos sumando sobre todos los vectores $\mathbf{G}'$ de la RR, en el segundo sumando podemos sustituir $\sum_{\mathbf{G}'}$ por una suma $\sum_{\mathbf{G}''}$ sobre todos los vectores $\mathbf{G}''$ de la RR, con $\mathbf{G}'' = \mathbf{G} + \mathbf{G}'$. Entonces queda el sumatorio $\sum_{\mathbf{G}''} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}'' - \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}'') \cdot \mathbf{r}}$ y dado que $\mathbf{G} = \mathbf{G}'' - \mathbf{G}'$ nos queda finalmente el segundo sumando como

$$\sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}''} U(\mathbf{G}'' - \mathbf{G}') \sum_{\mathbf{G}''} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}'' - \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}'') \cdot \mathbf{r}}$$

² En la suma no hemos incluido $\mathbf{G} = 0$ ya que representa el valor medio, que solamente sirve para fijar el origen de las energías y eso no tiene importancia en la discusión.

³ Aquí $u_{\mathbf{k}}(0)$ representa la contribución a $\Psi_{\mathbf{k}}$ de la onda plana $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, que es la función de onda del electrón si estuviera libre. Si la perturbación es pequeña podríamos suponer que $u_{\mathbf{k}}(0) \approx 1$ y que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \ll u_{\mathbf{k}}(0)$, para todo $\mathbf{k}$.

Pero el índice del sumatorio es mudo, por lo que podemos cambiar finalmente $\sum_{\mathbf{G}''}$ por una $\sum_{\mathbf{G}'}$ y encontramos que

$$\sum_{\mathbf{G}'} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'} U(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} = \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} \quad (5.8)$$

Dado que las exponenciales son funciones linealmente independientes, podemos igualar término a término los términos que aparecen a ambos lados de la igualdad con la misma exponencial $e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}}$ y obtenemos

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - \varepsilon(\mathbf{k}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') + \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'} U(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = 0 \quad \forall \mathbf{G}' \in \text{RR} \quad (5.9)$$

$$\text{o alternativamente} \quad [\varepsilon^0(\mathbf{k} + \mathbf{G}') - \varepsilon(\mathbf{k})] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} U(\mathbf{G}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) = 0 \quad \forall \mathbf{G}' \in \text{RR}.$$

donde hay tantas ecuaciones para $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$ como $\mathbf{G}'$ haya en la RR.

La ecuación (5.9) recibe a veces el nombre de **ecuación central** y es exacta, en el sentido de que constituye un conjunto infinito de ecuaciones algebraicas, conjunto que es enteramente equivalente a la ecuación diferencial de Schrödinger de la que hemos partido.

Para sistemas metálicos, en los que cabe esperar que la perturbación inducida por la red pueda ser pequeña, se tendrá que $u_{\mathbf{k}}(0) \simeq 1$ y que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \ll u_{\mathbf{k}}(0)$, para todo vector $\mathbf{k}$. Además, en una primera aproximación podemos escribir la energía como

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \simeq \varepsilon^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (5.10)$$

esto es, la energía de un electrón libre.

Por otra parte, hay que hacer notar que los coeficientes $U(\mathbf{G}')$ del potencial cristalino disminuyen su valor con rapidez al aumentar el módulo de $\mathbf{G}$.⁴ Eso nos permitirá aproximar las ecuaciones (5.9) considerando solamente aquellos $U(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$ que sean de valor apreciable para cada $\mathbf{G}'$.

Valores de los coeficientes $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$

Como primer paso para calcular $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$ tomamos $u_{\mathbf{k}}(0) = 1$ en el conjunto de ecuaciones (5.9). Los demás $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ que aparecen en la sumatoria los suponemos nulos (recordemos que siempre aparecen multiplicados por $U(\mathbf{G}' - \mathbf{G})$). Entonces, despejando de (5.9), obtenemos la expresión

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \simeq \frac{U(\mathbf{G}')}{\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - \varepsilon^0(\mathbf{k})} = \frac{U(\mathbf{G}')}{\frac{\hbar^2}{2m} [(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - k^2]}, \quad (5.11)$$

que nos da los valores de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$ para $\mathbf{G}' \neq 0$.

Y si se cumple que $|\mathbf{k} + \mathbf{G}'| \gg k$, vemos que efectivamente se verifica que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$ es pequeño, como suponíamos. Pero si para un determinado $\mathbf{G}'$ resulta que $(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \simeq k^2$, el valor de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$ dado por (5.9) ya no es pequeño y la suposición anterior no es válida.

Por consiguiente, **los coeficientes $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$ que toman un valor apreciable son $u_{\mathbf{k}}(0)$ y los $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$ correspondientes a los vectores de la red recíproca $\mathbf{G}'$ que verifiquen $(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \simeq k^2$, esto es, tales que $\mathbf{k}$ esté cercano a los planos de Bragg asociados a esos $\mathbf{G}'$.**

⁴ Así, en el caso de un potencial coulombiano, por ejemplo, tenemos un comportamiento $U(\mathbf{G}) \propto 1/G^2$.

Nota: Una manera de interpretar el porqué de esto es la siguiente. Una onda plana introducida en el cristal se ve difractada por los planos cristalinos asociados a $\mathbf{G}'$ siempre que se cumpla que $(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \simeq k^2$.

Esto significa que un electrón Bloch incluye **todas** las difracciones inducidas por la red ya que

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}},$$

con $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \neq 0, \forall \mathbf{G}'$: si *mezclamos* la onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ con todas las difractadas $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}$ obtenemos la función Bloch.

Es por esto que el electrón Bloch es un estado estacionario del hamiltoniano Bloch, pues incluye **todas** las difracciones *posibles* con la red cristalina.

Valores de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ para $\mathbf{k}$ cercano a una frontera de la zona de Brillouin

La condición anterior nos dice que **no** serán pequeños aquellos $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}')$ que verifiquen $(\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \simeq k^2$ (esto es, que el vector $\mathbf{k}$ esté cercano al planos de Bragg asociado a $\mathbf{G}'$). Quedan, pues, por calcular los coeficientes y la energía de los electrones cuyo vector $\mathbf{k}$ esté situado cerca de una frontera de zona de Brillouin, ya que los demás ya están evaluados a través de la ecuación (5.11).

Supongamos que $\mathbf{k}$ está sobre una FZB definida por el plano bisector de $\mathbf{G} \in \text{RR}$. Entonces tanto $u_{\mathbf{k}}(0)$ como $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ van a ser suficientemente grandes y la ecuación (5.11) no va a ser válida para dichos coeficientes.⁵

Por tanto, hay que plantear las dos ecuaciones centrales, ecuación (5.9), una para $u_{\mathbf{k}}(0)$ y otra para $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$, y suponiendo nulos el resto de los coeficientes.⁶ En el sumatorio $\sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}} U(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ solamente pueden aparecer $u_{\mathbf{k}}(0)$ y $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$, y hay que cumplir la desigualdad.

Por consiguiente, las infinitas ecuaciones centrales nos quedan reducidas a las dos siguientes:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}' = 0 & \implies \left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \varepsilon(\mathbf{k}) \right] u(0) + U(-\mathbf{G}) u(\mathbf{G}) = 0 \\ \mathbf{G}' = \mathbf{G} & \implies \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon(\mathbf{k}) \right] u(\mathbf{G}) + U(\mathbf{G}) u(0) = 0. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Como $U(\mathbf{r})$ es real, entonces se cumple que $U(\mathbf{G}) = U^*(-\mathbf{G})$.

Para que (5.12) tenga soluciones no triviales, el determinante de los coeficientes se debe anular, esto es:

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \varepsilon(\mathbf{k}) & U^* \\ U & \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0.$$

En consecuencia, se debe cumplir que

$$\varepsilon^2(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m} \left[(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + k^2 \right] \varepsilon(\mathbf{k}) + \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 k^2 - |U|^2 \right] = 0$$

⁵ Notar que si $\mathbf{k}$ está no solamente sobre una FZB sino en varias FZB, p. e. en un vértice de una ZB, el número de coeficientes distintos de cero (además de $u_{\mathbf{k}}(0)$) ha de ser igual al número de planos de Bragg.

⁶ Esto quiere decir que en el desarrollo de la función Bloch $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ se consideran distintos de cero solamente $u_{\mathbf{k}}(0)$ y $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$, mientras que si $\mathbf{k}$ está sobre varias FZB hay que considerar todos los $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ correspondientes a dichos planos de Bragg.

y obtenemos dos soluciones,

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{2m} [(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + k^2] \pm \sqrt{\frac{1}{4} [((\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - k^2)^2 \left(\frac{\hbar}{2m}\right)^2 + |U|^2]}$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} (\varepsilon^0(\mathbf{k}) + \varepsilon^0(\mathbf{k} + \mathbf{G})) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (\varepsilon^0(\mathbf{k}) - \varepsilon^0(\mathbf{k} + \mathbf{G}))^2 + |U|^2}.$$

Estas dos raíces describen dos bandas respectivas de energía.

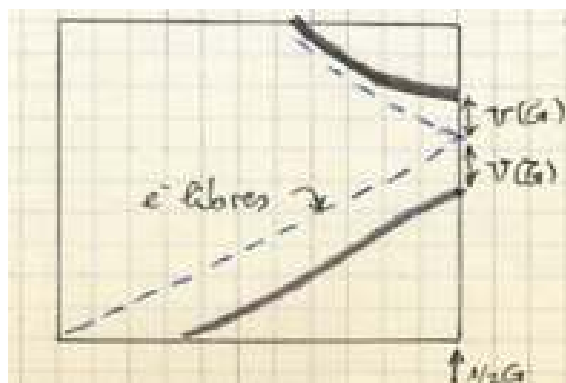
Sabemos que los electrones libres tienen bandas de energías degeneradas y vemos ahora que, por efecto del potencial cristalino, $\varepsilon(\mathbf{k})$ tiene dos soluciones y la banda degenerada rompe su degeneración en la FZB que hemos considerado.⁷

- Vamos a ver, en una dimensión, qué pasa con las bandas de electrones cuasilibres.

- Cerca de $k = 0$ la diferencia entre energías no perturbadas $\varepsilon(k) + \varepsilon^0(k + G)$ es muy grande en comparación con $|U|$, de modo que $\varepsilon(k) \simeq \varepsilon^0(k)$ y la energía del electrón Bloch es prácticamente la de un electrón libre.⁸

- Por otra parte, para $k = \frac{1}{2}G$ (en una dimensión) se obtiene

$$\varepsilon^\pm(k) = \varepsilon^0(k) \pm |U|.$$



Obtenemos, pues, que desaparece la degeneración de la banda de electrones libres en la FZB, donde la energía tenía el valor $\varepsilon^0(k)$, rompiéndose en una solución $\varepsilon^0(k) + |U|$ y en otra $\varepsilon^0(k) - |U|$.

Por consiguiente, cuando consideramos un potencial cristalino débil, los vectores $\mathbf{k}$ que satisfacen la condición de Bragg tienen rota (salvo por alguna otra simetría) la degeneración de las bandas de energía de electrones libres, resultando que la separación entre los niveles energéticos es proporcional a la correspondiente componente Fourier del potencial cristalino.

Nota: Como es sabido, los metales alcalinos (Li, Na, K, ...) cristalizan en la red BCC. Supuesto un comportamiento de electrones libres, el valor de k_F es menor que k_{PZB} ⁹ lo que significa que en general no habrá ningún electrón en el metal que verifique que $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \simeq k^2$.

Por lo tanto, si el potencial cristalino es pequeño, estos metales se comportarán como gases de electrones libres, lo que justifica el que el modelo de Drude-Sommerfeld describa con razonable precisión alguna de sus propiedades.

5.3. RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA DE BANDAS Y LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Supongamos que estamos estudiando un cristal en el que los elementos de la base que forma la estructura cristalina son iguales (el cristal está formado por un mismo tipo de átomos).

⁷ Como ya se ha comentado antes, si $\mathbf{k}$ está en varias FZB, el número de coeficientes $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ distintos de cero (además de $u_{\mathbf{k}}(0)$) es igual al número de planos de Bragg, y como consecuencia aparecerá dicho número (más uno) de soluciones $\varepsilon(\mathbf{k})$.

⁸ En tres dimensiones, en las proximidades de $\mathbf{k} = 0$ la diferencia entre energías no perturbadas $\varepsilon(\mathbf{k}) + \varepsilon^0(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ es también muy grande en comparación con $|U|$, de modo que $\varepsilon(\mathbf{k}) \simeq \varepsilon^0(\mathbf{k})$ y la energía del electrón Bloch es prácticamente la de un electrón libre.

⁹ Recuerde que el número efectivo de electrones por átomo para cristales BCC para que la esfera de Fermi sea tangente a la PZB es aproximadamente 1.5, mientras que los metales alcalinos solamente ceden 1 electrón/átomo al gas de electrones libres.

En ese caso, en el factor de estructura, $S_{\mathbf{G}} = S_{\mathbf{G}} = \sum_{j=1}^s f_j(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \sigma_j}$, se pueden sacar los factores de forma $f_j(\mathbf{G})$ como factor común y definir el **factor de estructura geométrico** $S_{\mathbf{G}}$,

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_{j=1}^s e^{-i\mathbf{G} \cdot \sigma_j}.$$

El potencial cristalino en este caso es

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_j V_{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \sigma_j)$$

por lo que su componente Fourier la podemos escribir como

$$U_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega} \int_{CP} d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{R}} \sum_j V_{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \sigma_j) = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{todo el espacio}} d\mathbf{r} \sum_j V_{\text{at}}(\mathbf{r} - \sigma_j).$$

Si llamamos $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \sigma_j$ nos queda

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{G}} &= \sum_j \frac{1}{\Omega} \int_{CP} d\mathbf{r}' e^{i\sigma_j \cdot \mathbf{G}} V_{\text{at}}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}'} = \frac{1}{\Omega} \left(\sum_j e^{i\sigma_j \cdot \mathbf{G}} \right) \int_{\text{todo el espacio}} d\mathbf{r} V_{\text{at}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{\Omega} S_{\mathbf{G}}^* V_{\text{at}, \mathbf{G}}. \end{aligned}$$

Por lo tanto, **cuando el factor geométrico de estructura se anula para un vector determinado $\mathbf{G}$ de la RR también lo hace la componente del potencial cristalino correspondiente a ese vector $\mathbf{G}$ de la red recíproca**. Eso nos indica que si encontramos que no hay picos de difracción de rayos X para determinados planos de Bragg de nuestro cristal, podemos afirmar que las componentes Fourier del potencial cristalino (y por tanto los *gaps* de energía asociado a esos planos) son nulas.

Estos resultados ayudan también a entender mejor las **razones por las que el modelo de DS es capaz de explicar con sorprendente éxito determinadas propiedades de los metales simples**.

Sabemos que el momento que gana un electrón entre colisiones es, en promedio, $\Delta k = eE\tau/\hbar \sim 10^7 \text{ m}^{-1} = 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, donde hemos considerado que $\tau \sim 10^{-12} \text{ s}$ y que $E \sim 100 \text{ volt/cm}$. Como la PZB tiene un tamaño del orden de $\pi/a \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, pues $a \sim 3 - 4 \text{ \AA}$, resulta que el electrón recorre entre dos colisiones un espacio (en el ER) mucho menor que el tamaño de la PZB: los electrones no llegan a «enterarse» de la existencia de planos de Bragg y se comportan como electrones libres entre colisiones.

Por otra parte, la interacción electrón-ión es muy fuerte si la separación es pequeña. Pero los electrones de conducción no pueden acercarse a las cercanías de los iones porque el principio de exclusión de Pauli no se lo «permite» (los estados electrónicos de energía más baja de los iones están ocupados por los electrones que están ligados a ellos, de manera que si los electrones de conducción se acercan mucho a los iones la energía total del sistema aumenta enormemente). Por consiguiente, el promedio de dicha interacción electrón-ión puede ser mucho menor de lo que en principio podríamos esperar.

Otra manera de ver este asunto es pensar en que la movilidad de los electrones de conducción «apantalla» rápidamente el potencial creado por los iones positivos de la red, con el resultado de que el potencial cristalino efectivo que finalmente actúa sobre los electrones de conducción queda disminuido («apantallado») y su efecto global es mucho menos notable que si los electrones de conducción no fuera tan móviles.

En resumen:

- Para entender el porqué de que la aproximación de electrones libres pueda dar lugar a resultados

aceptables, tenemos dos argumentos.

– El primero es que la necesidad de utilizar una estadística cuántica para los electrones de conducción (debido esencialmente a su densidad, mucho más alta que en un gas clásico) hace que la sección eficaz efectiva de los procesos electrón–electrón sea mucho menor que la debida a la pura interacción coulombiana entre ellos, pues toma el valor

$$S_{\text{el-el}} \simeq \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 S_0$$

donde S_0 es la sección eficaz teórica de la interacción coulombiana electrón–electrón.

– Además, los electrones se comportan como electrones libres bajo el efecto del potencial cristalino, ya que el recorrido libre medio entre dos colisiones (en el espacio recíproco), al ser mucho menor que el tamaño de la PZB, hace que los electrones no «noten» la existencia de la red (esto es, del efecto de los planos de Bragg) y se comportan como electrones libres.

• Por otro lado, para una posible mejora de la descripción de los electrones dentro de la *aproximación monoeléctronica* tenemos la posibilidad de tomar en consideración la interacción entre los electrones, con lo que estaríamos yendo más allá de la aproximación de electrones independientes.

5.4. EL MÉTODO DE LIGADURAS FUERTES (O ELECTRONES FUERTEMENTE LIGADOS)

Supongamos un conjunto de átomos cuya separación sea grande en comparación con el volumen de estos átomos: los electrones estarán en niveles atómicos localizados alrededor de los puntos del espacio en los que están los átomos (supondremos que estos puntos forman una red).

Pero si disminuimos la separación entre los átomos (o la constante de la red), los niveles de energía de los electrones dejarán de coincidir con los niveles atómicos en cuanto que la distancia interatómica sea comparable al alcance de las funciones de onda atómicas, pues ya que el electrón interactuará con los átomos y electrones vecinos.

Queremos ahora acercarnos al problema de cómo describir los electrones de un sólido de una manera alternativa a la aproximación de electrones cuasi-libres. En el nuevo procedimiento, usaremos un enfoque más cercano a la manera en que se construyen las funciones de onda de las moléculas a partir de las funciones de onda atómicas.

5.4.1. Introducción. Bosquejo de una descripción de una molécula sencilla.

Siguiendo con estas ideas, vamos a describir primeramente un modelo que estudia los niveles de energía de la molécula de hidrógeno ionizada H_2^+ (véase la figura).

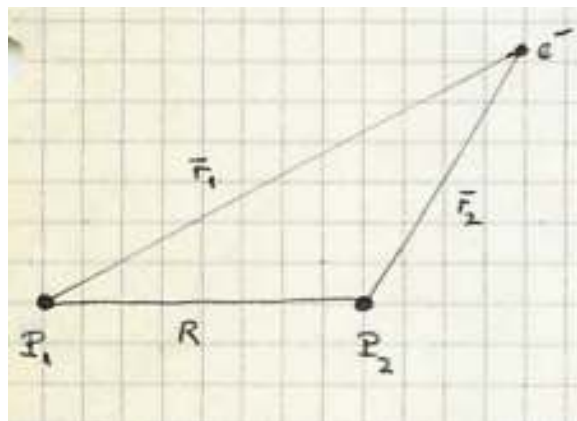
La función de onda hidrogenoide del electrón alrededor del protón P_i es

$$\varphi_i = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_i/a_0} \quad (5.13)$$

con a_0 el radio de Bohr.

Una posible aproximación a la función de onda exacta ψ del electrón en la molécula H_2^+ consiste en elegir una familia de funciones de onda combinación lineal de los orbitales atómicos (CLOA) dados por la ecuación (5.13). Esto es,

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2,$$



con parámetros o coeficientes c_1 y c_2 variables. De esa familia de funciones, se escogería la función de onda óptima (es decir, la de menor energía).¹⁰

El hamiltoniano del sistema es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R}.$$

Si llamamos $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ a las integrales de solapamiento entre las funciones de onda φ_i y $H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$ a los elementos de matriz del hamiltoniano, al sustituir en la ec. de Schrödinger y multiplicar por $\langle \varphi_i |$ se obtiene

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 = 0$$

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 = 0.$$

Por normalización, tenemos que $S_{11} = S_{22} = 1$, y por simetría que $S_{12} = S_{21} = S$. Haciendo los cálculos necesarios obtenemos

$$S = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_0^2} \right] e^{-R/a_0}$$

$$H_{11} = H_{22} = -E_H + \frac{e^2}{R} - C$$

$$H_{12} = H_{21} = -E_H S + \frac{e^2 S}{R} - A.$$

Aquí,

$$C = \left\langle \varphi_1 \left| \frac{e^2}{r_2} \right| \varphi_1 \right\rangle = E_H \frac{2a_0}{R} \left[1 - e^{-2R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \right]$$

$$A = \left\langle \varphi_1 \left| \frac{e^2}{r_2} \right| \varphi_2 \right\rangle = 2E_H e^{-R/a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right)$$

siendo E_H la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno.

Si llamamos $E \equiv \varepsilon E_H$, $A \equiv \Delta E_H$ y $C \equiv \Gamma E_H$, el determinante de los coeficientes nos queda

$$\begin{vmatrix} -1 + \frac{2a_0}{R} - \Gamma - \varepsilon & \left(-1 + \frac{2a_0}{R} \right) S - \Delta - \varepsilon S \\ \left(-1 + \frac{2a_0}{R} \right) S - \Delta - \varepsilon S & -1 + \frac{2a_0}{R} - \Gamma - S \end{vmatrix} = 0$$

cuya solución es

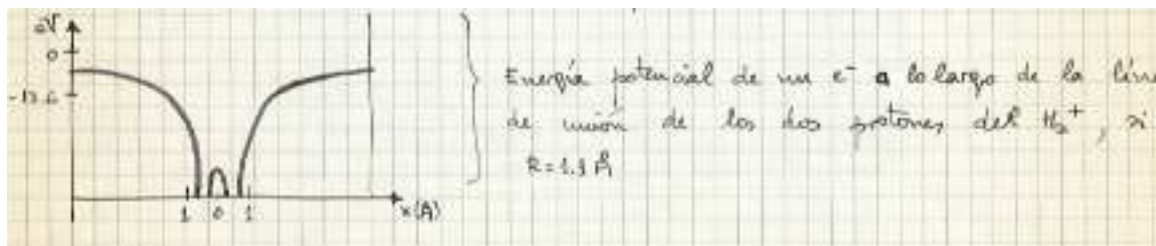
$$\varepsilon_{\pm} = -1 + \frac{2a_0}{R} \pm \frac{\Delta \mp \Gamma}{1 \mp S}$$

Por consiguiente, el nivel atómico único del átomo de hidrógeno ($\varepsilon = -1$) se ha desdoblado al considerar la molécula de hidrógeno ionizada H_2^{+11} al haber obtenido dos soluciones $\varepsilon_{\pm}$ para los niveles de la molécula.

¹⁰ Esencialmente, es un procedimiento variacional de los que se han descrito en la asignatura *Física Cuántica II*.

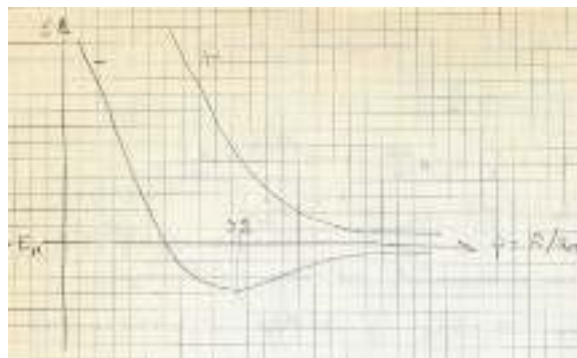
¹¹ Es importante hacer notar que, como los elementos de matriz H_{ij} no alcanzan ningún mínimo, el enlace molecular es en principio debido al solapamiento S (para una discusión más detallada, véase el tema *Moléculas* de la asignatura *Física Cuántica II*).

También conviene recordar que se ha utilizado la *aproximación de Born-Oppenheimer*, que supone que el hamiltoniano del sistema es el de un electrón sujeto a interacción con dos protones **fijos** (esto es, que la «velocidad» del electrón es mucho mayor que la de los protones)



El desdoblamiento de un nivel atómico (como el que acabamos de ver para el nivel fundamental del átomo de hidrógeno) se verifica siempre que la distancia que separa los núcleos de los átomos sea lo suficientemente pequeña para que exista solapamiento entre las funciones de onda de los electrones de los mismos.¹²

La diferencia entre las energías del nivel desdoblado con energía más baja y el nivel desdoblado con energía mayor depende de R (véase la figura para el H_2^+), ya que es la distancia entre los núcleos la que define el solapamiento de las funciones de onda, **pero, para una distancia R fija, no depende significativamente del número de átomos que haya en el sistema**: un nivel atómico determinado se desdoblará en seis niveles en un sistema constituido por seis átomos, pero la anchura total de ese desdoblamiento apenas variará si el sistema es de ocho o diez átomos separados la misma distancia R .



Energías de los niveles de la molécula H_2^+ .

5.4.2. Aproximación (o método) de *ligaduras fuertes*

Así las cosas, vamos a hora a presentar un método de cálculo de la estructura de bandas de los sólidos que de alguna manera recoge las ideas que hemos expuesto. Hemos visto que podríamos considerar un metal como un conjunto de electrones cuasilibres, perturbados únicamente por un potencial periódico débil. Ahora bien, si adoptamos el punto de vista contrario, en el que se hace hincapié en el aspecto atomístico de un sólido cristalino, podríamos considerarlo (sea metal o aislante; mejor esto último) como un conjunto de átomos neutros que interactúan débilmente, estando los electrones ligados fuertemente a los iones.

Hay que destacar que este método de ligaduras fuertes se utiliza especialmente como un método para parametrizar las bandas de energía, de manera que puedan realizarse cálculos de propiedades electrónicas sin la necesidad de acudir a procedimientos más sofisticados para conocer las relaciones de dispersión de las bandas, $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

- La aproximación que aquí se plantea es una aproximación que considera importante el aspecto atomístico de los sólidos y supone que la interacción entre los electrones se basa principalmente en el solapamiento de las funciones de onda de los electrones *asociados* a aquellos iones que son vecinos próximos.¹³ Por lo tanto, es un método válido cuando se verifican dos condiciones:

1. El solapamiento de las funciones de onda es suficientemente grande como para modificar la idea de átomos aislados.
2. Este solapamiento es suficientemente débil para no abandonar la descripción atomística o localizada de los electrones del sólido.

¹² Más en concreto, entre las funciones de onda asociadas al nivel atómico que estamos estudiando.

¹³ Nota importante: aquí solamente se hará el tratamiento del método para el caso de los cristales de Bravais.

Estas dos condiciones justifican el uso de la aproximación para calcular la estructura de bandas de energía en el caso de metales con capas d parcialmente llenas¹⁴ y de aislantes en general.

- Sin embargo, es difícil explicar el comportamiento de los electrones Bloch en las zonas interiónicas del sólido con una aproximación de ligaduras fuertes. Esto se debe a que en estas zonas el potencial cristalino está por debajo de los niveles atómicos de energía y, además, su variación es muy lenta en comparación con la del potencial atómico. ¿Cómo es posible describir unos electrones de valencia con funciones de onda localizadas? Como se verá más adelante, la respuesta a esta paradoja está en las funciones Wannier.

- En el **método de ligaduras fuertes** se supone primeramente que **en las cercanías de cada punto de la red** el hamiltoniano periódico $\hat{H}$ puede aproximarse por el hamiltoniano $\hat{H}_{at}$ de un átomo localizado en dicho punto de la red.

También se supone que el espectro de $\hat{H}_{at}$ sea localizado, esto es, que si $\hat{H}_{at}\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n$ se verifica que la autofunción φ_n toma valores despreciables a distancias mayores que la constante de la red.

Eso nos permite escribir el hamiltoniano cristalino como

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \Delta U(\mathbf{r}),$$

donde $\Delta U(\mathbf{r})$ es un potencial que contiene las correcciones necesarias para que el potencial total tenga la periodicidad de la red.¹⁵

Buscaremos una solución Bloch a la ecuación de Schrödinger para $\hat{H}$ de la forma¹⁶

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

siendo $\phi(\mathbf{r})$ una función parecida a la función $\varphi_n(\mathbf{r})$ y que incluye los distintos niveles n que tiene el hamiltoniano $\hat{H}_{at}$. Así,

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \varphi_n(\mathbf{r})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_n b_n \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (5.14)$$

La ES a resolver es

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \left(\hat{H}_{at} + \Delta U(\mathbf{r}) \right) \left[\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_n b_n \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] = \varepsilon(\mathbf{k}) \left(\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_n b_n \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right) \\ &= \varepsilon(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Multiplicando por $\varphi_m^*(\mathbf{r})$ e integrando

$$\left(\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_m \right) \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

¹⁴ Nótese que las capas d suelen estar muy localizadas alrededor del ión a las que están asociadas. Compare, por ejemplo, en el caso de las funciones de onda hidrogenoides los *alcances* que tienen las funciones de onda s y d .

¹⁵ Es claro que si $\varphi_n(\mathbf{r})$ es un autovalor de $\hat{H}_{at}$ también lo será del hamiltoniano $\hat{H}$ si se cumple que $\Delta U(\mathbf{r}) = 0$ cuando $\varphi_n(\mathbf{r}) \neq 0$. Esta condición es poco física, pero es aproximada en aquellos casos en los que el modelo de ligaduras fuertes es aplicable.

¹⁶ Verifíquese que es una función Bloch.

donde se ha utilizado que $\langle \varphi(\mathbf{r}) | \hat{H}_{at} | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_m \langle \varphi_m | \psi_{\mathbf{k}} \rangle$.

Si ahora usamos la expresión de $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, y recordamos que $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn}$, obtenemos

$$\begin{aligned} (\varepsilon(k) - \varepsilon_m) b_m = & - (\varepsilon(k) - \varepsilon_m) \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \left(\int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \\ & + \sum_n b_n \left(\int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) \right) \\ & + \sum_n b_n \left(\sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Esta es una ecuación **algebraica**, equivalente a la ES, supuestos un $\Delta U(r)$ adecuado y sumas infinitas $\sum_n$ y $\sum_{\mathbf{R}}$.

Ahora bien, ¿cuáles son las b_n que deben estar en el desarrollo (5.14) para que sea tratable el resolver la ecuación algebraica (5.15) dentro de las limitaciones del modelo?

En (5.15) tenemos *integrales de solapamiento* $\int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ que supondremos mucho menores que la unidad, ya que el modelo presupone funciones de onda atómicas muy localizadas. Por ello, el primero y tercer sumando del miembro derecho de (5.15) se pueden considerar pequeños.

También el segundo sumando de (5.15) es pequeño, ya que hemos supuesto que $\Delta U(\mathbf{r})$ lo es cuando $\varphi_n(\mathbf{r}) \neq 0$.

Si despreciamos todos esos términos como una primera aproximación, nos queda que

$$(\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_m) b_m \simeq 0 \quad \forall m \in \text{espectro de } \hat{H}_{at}$$

Esto quiere decir que si

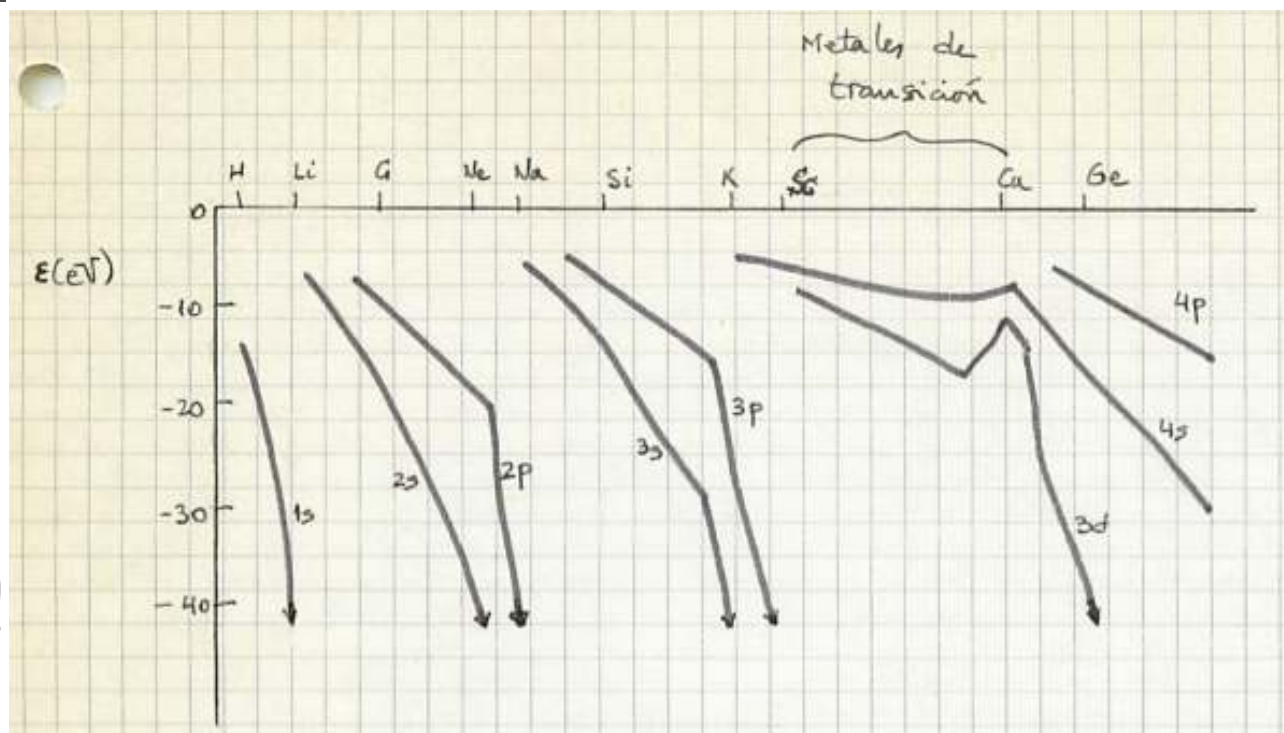
$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) \simeq \varepsilon_m & \implies \text{en general } b_m \neq 0, \quad m \in \text{espectro de } \hat{H}_{at} \\ \varepsilon(\mathbf{k}) \not\simeq \varepsilon_m & \implies b_m \simeq 0. \end{aligned}$$

y, por lo tanto, cuando la energía $\varepsilon(\mathbf{k})$ del electrón Bloch está próxima a la ε_n de un orbital atómico, sólo el coeficiente b_n es apreciable.

Esto nos hace pensar que, para dar valores menos cualitativos a esta discusión, en la suma (5.14) va a ser conveniente considerar todas aquellas funciones de onda $\varphi_n(\mathbf{r})$ que tengan una energía atómica cercana a la $\varepsilon(\mathbf{k})$ que estamos considerando (y, por tanto, a las ε_m).

- Así, si estamos interesados en la banda de energías proveniente de los electrones s de los átomos de un cristal, entonces podemos considerar solamente una ecuación, con $b_s \neq 0$.
- Para las bandas p habrá tres ecuaciones, con $b_{p_x} \neq 0$, $b_{p_y} \neq 0$ y $b_{p_z} \neq 0$.
- Para los niveles d habría en principio cinco ecuaciones, pero en general su tratamiento es más complicado porque suele ser habitual la existencia de niveles s de energía similar, por lo que (de acuerdo con la discusión que acabamos de tener) es necesario *hibridizar* o *mezclar* todos ellos.

En este punto, y como referencia, conviene recordar cómo varían los niveles energéticos de los átomos según varía el valor de Z , el número atómico. Esto nos permitirá discutir qué niveles atómicos deben entrar en el cálculo de bandas de un material determinado.



En general, una forma de simplificar mucho los cálculos del método TB es suponer que las funciones de onda atómicas tienen un alcance suficientemente pequeño para que solo sean distintos de cero los términos que provienen de los vecinos más próximos (esto es, con el $\mathbf{R}$ más pequeño). Esta aproximación se suele llamar **aproximación de primeros vecinos**.

Ejemplo: Banda s formada por un único orbital atómico

De la ecuación (5.15), con $\phi(\mathbf{r}) = b_s \varphi_s(\mathbf{r})$ podemos obtener una relación para la energía

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R}} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{1 + \sum_{\mathbf{R}} \alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}$$

siendo

$$\begin{aligned} \beta &= - \int d\mathbf{r} \Delta U(\mathbf{r}) |\phi(\mathbf{r})|^2 \\ \alpha(\mathbf{R}) &= \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (\text{solapamiento}) \\ \gamma(\mathbf{R}) &= - \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \end{aligned}$$

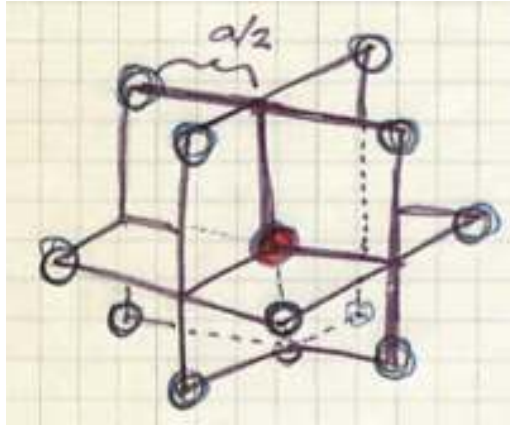
Como se supone que $\alpha(\mathbf{R})$ es pequeño frente a uno, según las condiciones de aplicación del método, nos queda

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - \beta - \sum_{\mathbf{R}} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \simeq \varepsilon_s - \beta - \sum_{\text{MC}} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}},$$

donde MC indica *vecinos más cercanos*.

Sabemos que $\phi(\mathbf{r})$ es un orbital s , por lo que es una función real que solamente depende de $|\mathbf{r}|$. Además, dada la simetría de inversión de la red de Bravais, $\Delta U(-\mathbf{r}) = \Delta U(\mathbf{r})$ y de esto resulta que $\gamma(-\mathbf{R}) = \gamma(\mathbf{R})$. Todo ello nos permite escribir

$$\varepsilon(k) \simeq \varepsilon_s - \beta - \sum_{\text{MC}} \gamma(\mathbf{R}) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}).$$



- Apliquemos ahora este resultado al caso de una **red FCC**, que tiene doce vecinos más próximos, situados en (véase la figura)

$$\mathbf{R} = \frac{a}{2} (\pm 1, \pm 1, 0); \quad \frac{a}{2} (\pm 1, 0, \pm 1); \quad \frac{a}{2} (0, \pm 1, \pm 1).$$

Si escribimos $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, tendremos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = \frac{a}{2} (\pm k_i \pm k_j)$, $(i, j) = \{(x, y); (y, z); (z, x)\}$. Como $\phi(\mathbf{r})$ depende solo de $|\mathbf{r}|$ y $\Delta(U(x, y, z))$ tiene toda la simetría de la red, $\gamma(\mathbf{R}) = \gamma$, $\forall \mathbf{R} \in \text{MC}$ y

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \simeq \varepsilon_s - \beta - 4\gamma \left[\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right]$$

siendo $\gamma = - \int d\mathbf{r} \phi^*(x, y, z) \Delta U(x, y, x) \phi(x - \frac{a}{2}, y - \frac{a}{2}, z)$.

Por consiguiente, hemos obtenido los **resultados generales**:

- (a) La anchura de la banda es proporcional a γ (de hecho, es 12γ). Por tanto, las bandas de ligaduras fuertes son bandas estrechas, y cuanto menor sea el solapamiento más estrecha es la banda.
- (b) Para $ka \rightarrow 0$ se tiene que

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \simeq \varepsilon_s - \beta - 12\gamma + \gamma k^2 a^2,$$

de forma que la forma de la banda de energía es independiente de la dirección de $\mathbf{k}$ y las superficies equienergéticas son esféricas. Esto era de esperar, ya que si $k \rightarrow 0$ el electrón no *siente* la red cristalina y la relación de dispersión ha de ser cuadrática en k .

5.4.3. Comentarios acerca del metodo de ligaduras fuertes

1. Una característica general del método es la relación entre la anchura de las bandas y las *integrales de solapamiento*

$$\gamma_{ij}(\mathbf{R}) = - \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

de forma que si los parámetros $\gamma_{ij}(\mathbf{R})$ son pequeños también lo son las anchuras de las bandas. En general, al aumentar la energía de un nivel atómico aumenta su extensión espacial y, por tanto, disminuye la fiabilidad del método para bandas de energía más elevada. Esto es particularmente cierto en metales.

2. La función de onda de ligaduras fuertes, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_n b_n \varphi_n(\mathbf{r})$, está construida con orbitales atómicos $\varphi_n(\mathbf{r})$ localizados. A pesar de ello, un electrón Bloch tiene la misma probabilidad de estar en cualquier celda del cristal, ya que su función de onda cambia solamente

en una fase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ cuando se desplaza una distancia $\mathbf{R}$.

Una indicación más para ver que los orbitales de ligaduras fuertes tienen un carácter itinerante es que sabemos que $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = (1/\hbar) \partial\varepsilon/\partial\mathbf{k}$ y que si existe solapamiento la banda $\varepsilon(\mathbf{k})$ no es constante en la PZB. Esto nos dice que si existe solapamiento de las funciones de onda de los electrones éstos son capaces de «moverse» por todo el cristal. Al disminuir el solapamiento, la velocidad es menor pero no se llega a eliminar el «movimiento».

3. Si el sólido no es un cristal de Bravais, la aproximación de ligaduras fuertes es más difícil de hacer. Una manera de tratar entonces el problema es considerar la base como una molécula y utilizar los orbitales moleculares correspondientes para construir la función de onda Bloch.
4. En los elementos más pesados, el acoplamiento espín-órbita (véase la asignatura de *Física Cuántica II*) es importante para determinar los niveles atómicos y debe incluirse en el tratamiento de ligaduras fuertes. Así, podríamos introducir en $\Delta U(\mathbf{r})$ esa interacción y utilizar combinaciones lineales de orbitales y de funciones de espín. Los coeficientes de estas combinaciones lineales van a depender también de $\mathbf{k}$.
5. Ocurre a veces que la aproximación de electrones independientes falla cuando da lugar a bandas parcialmente llenas que provienen de niveles atómicos bien localizados, cuyas integrales de solapamiento son pequeñas (p. e., los niveles de las capas d y f de los metales). Este fallo parece impedir el paso continuo, sugerido por el método de ligaduras fuertes, desde un estado metálico al atómico a medida que aumentamos la distancia interatómica. Y, en efecto, un cálculo más completo, que va más allá de la aproximación de electrones independientes, predice que para cierto valor del parámetro de la red la conductividad salta abruptamente a cero, y el material se vuelve aislante. Esta transición se llama **transición Mott** y ha sido observada en ciertos óxidos de metales de transición, que se vuelven súbitamente aislantes por encima de cierta temperatura.

5.5. FUNCIONES DE WANNIER

Vamos a demostrar ahora que la base del método de ligaduras fuertes es válida. Para ello hay que hacer notar que una función de onda Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, para un $\mathbf{r}$ fijo, tiene la periodicidad de la red recíproca. Por consiguiente,

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}}, \quad (5.16)$$

donde las funciones (de) Wannier f_n son los coeficientes de Fourier del desarrollo, esto es,

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_{\text{PZB}}} \int_{\text{PZB}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (5.17)$$

Ahora bien, $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ permanece inalterada si se desplazan en (5.17) tanto $\mathbf{r}$ como $\mathbf{R}$ una distancia $\mathbf{R}_0 \in \text{RD}$ y por tanto

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

(estas funciones solo dependen de la distancia existente entre el punto $\mathbf{r}$ donde calculamos la función y un punto $\mathbf{R}$ de la red directa).

Como las *funciones Wannier* $f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ son ortogonales¹⁷, y cualquier función Bloch puede expresarse como combinación lineal de ellas, forman un conjunto ortogonal completo cuando $n \in \mathbb{N}$ y $\mathbf{R} \in \text{RB}$.

¹⁷ Las FW de distinto n y $\mathbf{R}$ son ortogonales entre sí.

La similitud¹⁸ de la forma de las FW y las funciones de onda del método de TB hace confiar en que las FW sean también funciones localizadas. Sin embargo, si la banda **no** es una banda de TB suficientemente estrecha, cuando intentamos describir el electrón Bloch con FW éstas no tienen apenas parecido con las funciones de onda electrónicas de los átomos aislados.

Las FW pueden constituir, por lo tanto, una base útil cuando estamos interesados en describir propiedades electrónicas en las que tienen importancia la localización de los electrones y justifican la utilización del método de TB en determinadas circunstancias.

• Como ejemplo, vamos a aplicar estas FW al estudio de la ES de un electrón en una red perturbada por un potencial H_1 que varíe lentamente.¹⁹ La ES a resolver es

$$\hat{H}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\hat{H}_0 + \hat{H}_1)\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

donde $\hat{H}_0$ es el hamiltoniano del cristal ideal. Dado que las fW constituyen una base para desarrollar las FB del cristal ideal,

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \quad (5.18)$$

parece adecuado sugerir que la fB $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ del sistema perturbado puede escribirse como

$$\psi_{n\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})\eta_n(\mathbf{R}), \quad (5.19)$$

donde η_n es una función moduladora que no conocemos, aunque supondremos que varía lentamente con $\mathbf{R}$.

Sustituyendo en la ES anterior, multiplicando por $f_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ e integrando,

$$\sum_{\mathbf{R}} \int d\mathbf{r} \left[f_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) (\hat{H}_0 + \hat{H}_1 - \varepsilon_n) f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \eta_n(\mathbf{R}) \right] = 0.$$

Si $\hat{H}_1$ varía lentamente en la celda unidad,

$$\sum_{\mathbf{R}} \int d\mathbf{r} \left[f_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \hat{H}_0 f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \eta_n(\mathbf{R}) \right] + \hat{H}_1(\mathbf{R}') \eta_n(\mathbf{R}') = \varepsilon_n \eta_n(\mathbf{R}'). \quad (5.20)$$

Se sabe que la relación de dispersión

$$\varepsilon^0(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \hat{H}_0(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^0(\mathbf{r})$$

es periódica en la RR y se puede desarrollar en serie de Fourier:

$$\varepsilon^0(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}''} A(\mathbf{R}'') e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \quad \text{con} \quad A(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon^0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}.$$

Esto hace que el primer término de (5.20) pueda reducirse a

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \eta_n(\mathbf{R}) \varepsilon^0(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \eta_n(\mathbf{R}) A(\mathbf{R}' - \mathbf{R})$$

¹⁸ Sustituyendo en (5.16) se obtiene

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) e^{i\mathbf{R}_0\cdot\mathbf{k}},$$

similar a la manera de cómo obtenemos la función Bloch a partir de orbitales atómicos en el método de ligaduras fuertes.

¹⁹ Puede ser, por ejemplo, un campo externo que tenga una longitud de onda λ mucho más grande que el parámetro de la red.

y se convierta en

$$\sum_{\mathbf{R}} A(\mathbf{R}) \eta_n(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) + \hat{H}_1(\mathbf{R}') \eta_n(\mathbf{R}') = \varepsilon_n \eta_n(\mathbf{R}')$$

La variación de η_n con su argumento es lenta y se puede desarrollar

$$\eta_n(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \simeq \eta_n(\mathbf{R}') - \nabla \eta_n(\mathbf{R}') \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \simeq \left[e^{-(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \cdot \nabla} \right] \eta_n(\mathbf{R}')$$

con lo que queda

$$\left[\sum_{\mathbf{R}} A(\mathbf{R}) e^{-(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \cdot \nabla} + \hat{H}_1(\mathbf{R}') \right] \eta_n(\mathbf{R}') = \varepsilon_n \eta_n(\mathbf{R}')$$

y, cambiando a variables continuas,

$$\left[\varepsilon^0(i\nabla) + \hat{H}_1(\mathbf{r}) \right] \eta_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \eta_n(\mathbf{r}). \quad (5.21)$$

Esta ecuación es similar a la ES, cambiando $\mathbf{k}$ por $i\nabla$, y en ella aparece como potencial el potencial perturbador $\hat{H}_1$.

Todo lo anterior significa que el problema ha quedado resuelto mediante la solución (5.19), $\psi_{n\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r})$, en términos de soluciones no perturbadas,²⁰ moduladas por las funciones $\eta_n(\mathbf{R})$ que vienen determinadas por (5.21).

Debe notarse que ahora se tratan las *envolventes* $\eta_n(\mathbf{r})$ como funciones continuas de $\mathbf{r}$ (ya no solamente están definidas para los puntos de la RD) y que, como se ve en (5.21), su integración es muy similar a la integración de la ecuación diferencial de la función de onda de un electrón.

²⁰ Son las funciones Wannier $f_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$

CAPÍTULO 6

DINÁMICA DE LOS ELECTRONES

6.1. PROPIEDADES GENERALES DE LA FUNCIÓN $\varepsilon_N(\mathbf{K})$

- La función $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ es continua y diferenciable en la PZB.

Desarrollemos la función $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ para un punto $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ de la PZB cercano al punto $\mathbf{k}$, utilizando como funciones base el conjunto

$$\chi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r}) \equiv e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

Dada la ortogonalidad de las $\chi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r})$,¹ podemos escribir

$$\psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r}) = \sum_m B_{nm}(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \chi_m(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \sum_m B_{nm}(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Supongamos que la función $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ no sea degenerada en el punto k . Aplicando el hamiltoniano a la función Bloch $\psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r})$ tenemos $\hat{H}\psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r})$.

Por tanto,

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r}) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \left(e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \sum_m B_{nm}(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right) \\ &= e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \sum_m B_{nm} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{im} \mathbf{g} \cdot \nabla + \frac{\hbar^2 g^2}{2m} \right] \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ &= e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \sum_m B_{nm} \left[\varepsilon_m(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2}{im} \mathbf{g} \cdot \nabla + \frac{\hbar^2 g^2}{2m} \right] \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ &= \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r}) \end{aligned}$$

Multipliquemos ahora por $e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \psi_{m'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ las dos líneas de las últimas igualdades anteriores. La penúltima da

$$\sum_m B_{nm} \left[\varepsilon_m(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2}{im} \mathbf{g} \cdot \nabla + \frac{\hbar^2 g^2}{2m} \right] \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_{m'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

¹ Este conjunto es ortogonal, pues

$$\begin{aligned} \int \chi_{n'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{g}') \chi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}'') d\mathbf{r} &= \int e^{i(\mathbf{g}'' - \mathbf{g}') \cdot \mathbf{r}} \psi_{n'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int e^{i(\mathbf{g}'' - \mathbf{g}') \cdot \mathbf{r}} u_{n'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Ahora bien, las funciones u tienen la periodicidad de la red y se pueden desarrollar en serie de Fourier. Esto nos indica que también el producto $u_{n'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ tiene la periodicidad de la red y se puede escribir

$$u_{n'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}}^{n'n} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}.$$

Luego

$$\int \chi_{n'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{g}') \chi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}'') d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}}^{n'n} \int e^{i(\mathbf{g}'' - \mathbf{g}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = V \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}}^{n'n} \delta_{\mathbf{g}'', \mathbf{k}' + \mathbf{G}}$$

siendo V el volumen del cristal.

Ahora bien, si $\mathbf{G} \neq 0$ se tiene que tanto $\mathbf{g}'$ como $\mathbf{g}''$ tienen módulo mucho menor que $\mathbf{G}$. Por lo tanto, solamente es posible escoger $\mathbf{G} = 0$ en la sumatoria y, finalmente, nos queda

$$\int \chi_{n'}^*(\mathbf{k} + \mathbf{g}') \chi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}'') d\mathbf{r} = V A_0^{n'n} \delta_{\mathbf{g}'', \mathbf{g}'} = \delta_{\mathbf{g}'', \mathbf{g}'} \int u_{n'}^* u_n d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{g}'', \mathbf{g}'} \int \psi_{n'}^* \psi_n d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{g}'', \mathbf{g}'} \delta_{n, n'}$$

que es lo que se quería demostrar.

y la última se escribe como

$$\begin{aligned}\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g})\psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{r})\psi_{m'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} &= \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \left[e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \sum_m B_{nm}(\mathbf{k} + \mathbf{g})\psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right] \psi_{m'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \sum_m B_{nm}(\mathbf{k} + \mathbf{g})\psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r})\psi_{m'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})\end{aligned}$$

Si integramos ambas partes sobre $d\mathbf{r}$ en todo el espacio nos queda

$$\begin{aligned}\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g})B_{nm'}(\mathbf{k} + \mathbf{g}) &= \left[\varepsilon_m(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 g^2}{2m} \right] B_{nm'} + \sum_m B_{nm} \frac{\hbar}{m} \mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{m'm} \\ &= \left[\varepsilon_m(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 g^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{mm} \right] B_{nm'} + \sum_{m \neq m'} B_{nm} \frac{\hbar}{m} \mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{m'm}\end{aligned}$$

Luego

$$\left(\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) - \varepsilon_{m'}(\mathbf{k}) \right) B_{nm'} = \frac{\hbar^2 g^2}{2m} B_{nm'} + \sum_m B_{nm} \frac{\hbar}{m} \mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{m'm}. \quad (6.1)$$

Esta ecuación es formalmente idéntica a la obtenida en teoría de perturbaciones (recuerde los contenidos de la asignatura *Física Cuántica II*) si la expresamos como

$$\left(\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) - \varepsilon_{m'}(\mathbf{k}) \right) B_{nm'} = \sum_m V_{m'm} B_{nm},$$

siendo

$$\begin{aligned}V_{m'm'} &= \frac{\hbar^2 g^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{m'm'} \\ V_{m'm} &= \frac{\hbar}{m} \mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{m'm} \quad m' = m.\end{aligned}$$

Por consiguiente, la solución a la ecuación (6.1) la podemos obtener formalmente mediante teoría de perturbaciones, teniendo en cuenta el término perturbador V_{nm} . Escribimos pues directamente que

$$\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) + \frac{\hbar}{m} \mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{nn} + \frac{\hbar^2 g^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{nm}|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})} \quad (6.2)$$

siendo

$$\mathbf{p}_{nm} = -i\hbar \int \psi_m^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \nabla \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\tau$$

el elemento (n, m) de matriz del operador momento.

Por lo tanto, $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ es continua si es una función no degenerada en $\mathbf{k}$; es evidente si se hace $\mathbf{g} \rightarrow 0$ en (6.2).

• Tensor de *masa efectiva*.

Si desarrollamos $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g})$ para $|\mathbf{g}|$ suficientemente pequeño se tiene que

$$\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) + \mathbf{g} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} g_\alpha g_\beta. \quad (6.3)$$

Reescribamos los términos de orden 2 en $\mathbf{g}$ del anterior desarrollo (6.2) de perturbaciones para $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{g})$ como²

$$\frac{\hbar^2 g^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{nm}|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha\beta} g_\alpha g_\beta \delta_{\alpha\beta} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{\sum_{\alpha\beta} g_\alpha g_\beta p_{nm}^\alpha p_{mn}^\beta}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})}.$$

Por otra parte, el término de segundo orden de (6.3) es

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} g_\alpha g_\beta.$$

Igualando ahora ambos términos se obtiene que

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \frac{\hbar^2}{2m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{p_{nm}^\alpha p_{mn}^\beta}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})}.$$

Pero $\mathbf{p}$ es un operador hermítico (esto es, cumple que $p_{nm}^\alpha = p_{mn}^\alpha$, etc.) y nos queda

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{p_{nm}^\alpha p_{mn}^\beta + p_{nm}^\beta p_{mn}^\alpha}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})}. \quad (6.4)$$

Como para un electrón libre no aparecería el segundo sumando en el miembro de la derecha de (6.4), podemos interpretar dicha ecuación diciendo que el electrón Bloch lleva incorporada en sus propiedades (esto es, en su función de onda) la interacción con la red cristalina. El miembro derecho de esta ecuación recibe el nombre de **tensor de masa efectiva** ya que sustituye a la masa escalar del electrón libre.

- En la tabla siguiente se presenta un cuadro comparativo entre los electrones libres y los electrones Bloch.

Comparativa entre electrones libres y electrones Bloch		
	Electrones libres	Electrones Bloch
Función de onda	$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$	$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$
Números cuánticos (sin espín)	$\mathbf{k}$ ($\hbar\mathbf{k}$ =momento), siendo $\mathbf{k}$ un vector del ER que verifica las c.c. de Born-vonKarman	$\mathbf{k}, n$, $\hbar\mathbf{k}$ =momento cristalino; n =índice de banda
Autovalor de H	$\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$	$\varepsilon_n(\mathbf{k})$, con $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$
Velocidad	$\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m = (1/\hbar)\partial\varepsilon/\partial\mathbf{k}$	$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = (1/\hbar)\partial\varepsilon_n(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k}$
$(1/\hbar^2)(\partial^2 \varepsilon_n / \partial k_\alpha \partial k_\beta)$	$\frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta}$	$\frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{p_{nm}^\alpha p_{mn}^\beta + p_{nm}^\beta p_{mn}^\alpha}{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})}$

² Aquí se usa que

$$|\mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{nm}|^2 = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{nm})(\mathbf{g} \cdot \mathbf{p}_{nm})^* = \left(\sum_{\alpha} g_{\alpha} p_{nm}^{\alpha} \right) \left(\sum_{\alpha} g_{\alpha} p_{mn}^{\beta} \right).$$

6.2. FENÓMENOS DE TRANSPORTE

En estas condiciones queremos estudiar fenómenos de transporte asociados a la dinámica de los electrones Bloch. Convendría, sin embargo, responder antes de nada a un par de cuestiones previas.

■ ¿Cuál es la naturaleza de las colisiones?

Drude supuso que los electrones colisionan con los iones fijos y pesados, pero esta suposición no está de acuerdo con los grandes recorridos medios medidos en metales.

Por otra parte, la teoría de Bloch excluye las colisiones, ya que las funciones de ondas Bloch son soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger, ecuación que incluye el potencial (periódico) de los iones. Si un nivel Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}$ tiene una velocidad media no nula **no** podemos afirmar que las *colisiones* con los iones disminuyen esa velocidad, ya que **todas** las interacciones del electrón con (la distribución periódica de) los iones se han tenido en cuenta en la ecuación de Schrödinger de la que $\psi_{n\mathbf{k}}$ es solución, de forma que la conductividad de un cristal perfecto ha de ser infinita.

La razón de que los metales tengan una resistencia eléctrica estriba en que existen impurezas, vacantes, y otras imperfecciones que limitan la conducción: a temperaturas muy bajas estas son las causas de la resistencia. Además, a temperaturas finitas existen vibraciones de la red que modifican la periodicidad perfecta de la misma, y como las distorsiones respecto a una red ideal dependen de la temperatura, así lo hace la resistencia.

Por consiguiente, sin saber *cómo* es el mecanismo de colisión, intentaremos sacar consecuencias del hecho de que tal mecanismo existe y lo describiremos mediante una *aproximación del tiempo de relajación* τ .³

■ ¿Cómo se mueven los electrones Bloch entre colisiones?

Vamos a estudiar, para responder a esta pregunta, un modelo semiclásico de dinámica de electrones. La justificación de este modelo es realmente difícil, pero se puede argumentar *a posteriori* que el modelo resuelve con éxito muchos de los misterios o anomalías de la teoría de electrones libres.

Sabemos que la velocidad media de un electrón en un nivel Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}$ es

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (6.5)$$

Construyamos ahora un paquete de onda de niveles Bloch,⁴

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{i\varepsilon_n(\mathbf{k}')t/\hbar}$$

con $g(\mathbf{k}') \simeq 0$ si $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| > \Delta k$ y siendo Δk pequeño en comparación con el tamaño de la ZB. Por tanto, $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ variará poco en todo el rango del sumatorio. Este paquete de ondas será una buena descripción de un electrón si no es necesario especificar su posición en más detalle que la extensión del paquete de ondas. Como Δk es pequeño en comparación con las dimensiones de la ZB, entonces (dado que la extensión del paquete de ondas en el espacio es del orden de $\Delta R \simeq 1/\Delta k$) resulta ser mucho mayor que el parámetro de la red a .

La fórmula de la velocidad dada por (6.5) es formalmente la misma que la de *velocidad de grupo* de un paquete de ondas.

El modelo semiclásico va a tratar entonces con paquetes de ondas cuya extensión es mucho mayor que a , sometidos a campos externos cuyas longitudes de onda son, a su vez, mucho mayores que la extensión ΔR de los paquetes. El problema es que, sin embargo, el potencial periódico de la red varía en distancias pequeñas comparadas con la extensión ΔR y por lo tanto no podemos tratarlo

³ Puede repasar lo que se ha tratado sobre esto en la asignatura de *Termodinámica II*

⁴ Recuerde el significado de *paquete de onda* de las asignaturas de Física Cuántica.

clásicamente: el modelo semiclásico va a tratar los campos externos de manera clásica, pero no así el potencial de los iones. **La predicción del movimiento del vector de posición $\mathbf{r}$ y del vector de onda $\mathbf{k}$ de cada electrón se hace en el modelo semiclásico en base únicamente de la estructura de bandas $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ del metal.**

Por tanto, se puede utilizar el modelo para dos cosas:

- calcular propiedades de transporte a partir de la estructura de bandas (calculada previamente) de un metal.
- deducir las características de la estructura de bandas de un metal a resultados de las propiedades de transporte observadas.

6.3. MODELO SEMICLÁSICO (ENTRE COLISIONES)

- Una vez que se han respondido a las preguntas anteriores, proponemos el modelo semiclásico para la dinámica de los electrones Bloch basado en los siguientes puntos:

1. El índice de banda n es una constante de movimiento, de forma que el modelo semiclásico ignora la posibilidad de *transiciones interbandas* debidas a los campos externos que tratamos con este modelo.

Nota 1: En el equilibrio, las bandas con energías muy superiores a $\varepsilon_F + k_B T$ se hallan desocupadas. De este modo, solo hay que considerar portadores en aquellas bandas de energía cuya energía sea menor que $\varepsilon_n(\mathbf{k}) \leq \varepsilon_F + mk_B T$ con un valor pequeño de m . Además, como se demostrará que las bandas llenas son inertes a campos externos, solamente son necesarias un número pequeño de bandas para describir las propiedades de transporte de un sólido.

Nota 2: En este modelo los campos externos **no** producen transiciones interbandas, por lo que no sirve para estudiar fenómenos como la absorción óptica, donde sí se presentan estas transiciones (en ese caso, los campos externos **no** son de longitud de onda larga).

2. Las ecuaciones de movimiento para $\mathbf{r}$ y $\mathbf{k}$ son (en el caso de un CEM)

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (6.6)$$

$$\hbar \frac{d}{dt}\mathbf{k} = -e \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \right] = \mathbf{F}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (6.7)$$

Nótese que la ecuación (6.7) es distinta a la usual $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}_{\text{total}}$, ya que por una parte $\mathbf{F}_{\text{total}} = \mathbf{F}_{\text{ext}} - \nabla U(\mathbf{r}) \neq \mathbf{F}_{\text{ext}}$ y $\hbar \mathbf{k}$ **no** es el momento lineal; pero es razonable que así sea ya que un electrón Bloch incluye en su función de onda el efecto de la red cristalina (por lo que cabe esperar que la variación de $\mathbf{k}$ sea únicamente debida al campo externo y no al total).

La cuestión importante es que esta ecuación es rigurosa: no se refiere, pues, a un valor medio de $\mathbf{k}$, promediado en un paquete de ondas, sino que se refiere a cualquier estado con un valor de $\mathbf{k}$ reducido, que permanece como tal estado bajo la acción del campo externo, con un valor determinado (y dependiente del tiempo) de $\mathbf{k}$ reducido.

Demostración unidimensional (Kroemer, AJP, 1985)

Supongamos un cristal unidimensional. Sea una fB $|nk\rangle$ y $\hat{T}_R$ el operador de traslación correspondiente a un vector $R \in \text{RD}$,

$$\hat{T}_R |nk\rangle = e^{ikR} |nk\rangle. \quad (6.8)$$

Llamamos $\hat{H}_0$ al hamiltoniano de Bloch del sistema, y F_{ext} a una fuerza externa uniforme que actúa sobre los electrones del cristal.

Se cumple que

$$\begin{aligned} [\hat{H}_0, \hat{T}_R] &= 0 \\ [\hat{H}_0 - F_{\text{ext}}x, \hat{T}_R] &= F_{\text{ext}}R\hat{T}_R. \end{aligned} \quad (6.9)$$

La derivada temporal del valor medio de $\hat{T}_R$ es

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{T}_R\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{T}_R]\rangle = \frac{i}{\hbar}F_{\text{ext}}R\langle\hat{T}_R\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle\hat{T}_R\rangle = T_0 e^{ik(t)R} \quad (6.10)$$

siempre que

$$\hbar \frac{d}{dt}(k(t)) = F_{\text{ext}}.$$

Por tanto, el valor medio $\langle\hat{T}_R\rangle$ tiene una expresión parecida⁵ al autovalor de $\hat{T}_R$, sustituyendo el valor $k(t)$ a k y apareciendo T_0 . Este valor medio $\langle\hat{T}_R\rangle$ no es solamente el del estado $|nk\rangle$ sino también el de **cualquier** estado electrónico posible,⁶ que siempre se puede escribir como una combinación lineal de $|nk\rangle$,

$$|\psi\rangle = \sum_{nk} a_{nk}|nk\rangle.$$

Por tanto, el valor $k(t)$ para un instante dado puede entenderse como el promedio de los k que aparecen en $|\psi\rangle$ en dicho instante. Pero $e^{ikR} \in \mathbb{C}$ y $|e^{ikR}| = 1$, por lo que el valor medio estará dentro del círculo complejo de radio unidad y **solamente** estará *sobre* la circunferencia unidad si **todos** los k que aparecen en la suma que define $|\psi\rangle$ tienen el mismo valor reducido.

En resumen, si partimos de un estado con un vector k bien definido (esto es, un estado $|nk\rangle$) el valor de k evoluciona en el tiempo como un estado con un vector $k(t)$ bien definido que verifica que

$$\hbar \frac{dk(t)}{dt} = F_{\text{ext}}$$

bajo la acción de un campo externo uniforme.

3. **Parte cuántica del modelo.** Los *números cuánticos* $(n, \mathbf{r}, \mathbf{k})$ y $(n, \mathbf{r}, \mathbf{k} + \mathbf{G})$ son equivalentes para la descripción del mismo electrón. Todos los $\mathbf{k}$ de una banda están en una única celda primitiva del ER. En equilibrio térmico a temperatura T , **la ocupación de un estado electrónico de energía $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ en la banda n** con vectores de onda en un elemento de volumen $d\mathbf{k}$ es

$$f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) = \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} = \frac{d\mathbf{k}/(4\pi^3)}{e^{[\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu]/k_B T} + 1}.$$

Sin embargo, por simplicidad, usaremos por distribución de equilibrio la misma que a $T = 0\text{K}$. Por tanto, para $\varepsilon_n(k) < \varepsilon_F$ se tiene que $f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) = 1$ y para $\varepsilon_n(\mathbf{k}) > \varepsilon_F$, $f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) = 0$. Esto es debido a que para los metales los efectos de que la temperatura no sea nula suelen tener una influencia despreciable en las propiedades que vamos a discutir.

⁵ Sin la presencia de F_{ext} toma el valor e^{ikR} .

⁶ En efecto, la ecuación (6.8) se cumple para cualquier n y k , por lo que la ecuación (6.9) también se verifica para el estado $|\psi\rangle$.

• Las bandas llenas son inertes

La densidad de niveles en una banda llena (con energía menor que ε_F) es $d\mathbf{k}/4\pi^3$, que no es más que la condición 3 del modelo semiclásico a $T = 0$ K y con $\varepsilon_n(\mathbf{k}) < \varepsilon_F$. Por tanto, en una región $d\mathbf{r}$ hay $d\mathbf{r} d\mathbf{k}/4\pi^3$ electrones con su vector de onda en $d\mathbf{k}$. Así, pues, tenemos una descripción semiclásica de una banda llena diciendo que la densidad de electrones en el espacio fásico $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ es $1/4\pi^3$.

De igual manera que en el espacio fásico clásico $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, tenemos un teorema de Liouville que dice que: sea una región Ω_t del espacio fásico definida, en el tiempo t , por un conjunto de vectores $\mathbf{r}$ y $\mathbf{k}$. Si llamamos $\mathbf{r}'$ y $\mathbf{k}'$ a los vectores en los que, a tiempo t' , han evolucionado cada uno de los vectores $\mathbf{r}$ y $\mathbf{k}$, el volumen de $\Omega_{t'}$ de estos vectores en el espacio fásico es igual al volumen de Ω_t .

Esto quiere decir que la densidad de electrones $1/4\pi^3$ de una banda llena se conserva en el tiempo, de forma que el movimiento semiclásico **entre colisiones** no altera la configuración de una banda llena.

Ahora bien, la densidad de corriente eléctrica y de corriente de energía son

$$\mathbf{j} = (-e) \int_{CP} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \quad \mathbf{j}_\varepsilon = \int_{CP} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \varepsilon(\mathbf{k}) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{2} \int_{CP} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon^2(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$$

y, dado que la integral sobre una CP del gradiente de una función periódica es cero, ambas corrientes son nulas.

En resumen, **solamente los electrones de bandas parcialmente llenas contribuyen a los fenómenos de transporte**, y el número de «electrones de conducción» es igual al número de electrones en estas bandas.⁷

• Masa efectiva. Dinámica de estados cercanos a un máximo de una banda

Cerca del máximo de la BV, la energía se puede desarrollar como

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \simeq \varepsilon(\mathbf{k}_0) - A(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 \quad A > 0, \quad (6.11)$$

donde $\mathbf{k}_0$ corresponde a dicho máximo. Si el punto $\mathbf{k}_0$ tiene una simetría suficientemente alta (esto es, es un punto de la ZB de simetría alta) y si definimos la *masa efectiva* m^* (< 0) mediante la relación $\hbar^2/2m^* = -A$ tenemos que

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \simeq (\mathbf{k} \simeq \mathbf{k}_0) \simeq + \frac{\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{m^*} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{a} = \frac{d}{dt} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{m^*} \frac{d}{dt} \mathbf{k}$$

lo que nos dice que la aceleración es paralela a $d\mathbf{k}/dt$.

La **aproximación de masa efectiva** nos permite establecer una relación directa entre la variación de la velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ en el tiempo con la fuerza externa, $\mathbf{F}_{\text{ext}}$, aún en el caso en que la relación de dispersión $\varepsilon(\mathbf{k})$ no sea parabólica como en (6.11).

En efecto, en principio la dinámica semiclásica de un electrón Bloch viene determinada por

$$v(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \quad \text{velocidad de grupo del paquete de ondas que representa un electrón}$$

$$\hbar d\mathbf{k}/dt = \mathbf{F}_{\text{ext}} \quad \mathbf{F}_{\text{ext}} \text{ es la fuerza externa sobre el cristal}$$

pero **no hay relación entre la velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ y $\mathbf{k}$.**

• a) Sea una **banda parabólica**, y supongamos una masa efectiva m^* escalar. Definimos

$$m^* \delta \mathbf{v} \equiv \hbar \delta \mathbf{k} \quad \Rightarrow \quad m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_{\text{ext}},$$

⁷ Por consiguiente, un sólido con un número par de electrones por CP **puede** tener unas cuantas bandas llenas y el resto vacías, de forma que es un aislante eléctrico y térmico (al menos, en lo relativo a transporte térmico por electrones). Esta es una condición necesaria para que el cristal sea un aislante, pero no es en absoluto una condición suficiente.

siendo $1/m^* \equiv (1/\hbar^2) \partial^2 \varepsilon / \partial k^2$ un parámetro definido por la curvatura local de la banda.⁸

• b) En un **caso más general**, la *aproximación de masa efectiva* hace que m^* no sea un escalar, sino un tensor. Por consiguiente, $\delta \mathbf{v}$ no es paralela a $\delta \mathbf{k}$, sino que cumple la relación

$$\delta v_i = \hbar \sum_j \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} \delta k_j \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_j \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_{\text{ext},j}.$$

6.4. RELACIÓN ENTRE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y LA SUPERFICIE DE FERMI

Supongamos un metal bajo el efecto de un campo eléctrico y consideremos el metal como un gas de electrones libres en la aproximación del tiempo de colisión. En el estado estacionario, la velocidad de arrastre asociada a la corriente eléctrica que induce ese campo⁹ se corresponde con un cambio en el vector de onda de cada electrón de la esfera de Fermi, $\delta \mathbf{k}$, que podemos evaluar como $\delta \mathbf{k} = (m/\hbar) \mathbf{v} = -(e\tau/\hbar) \mathbf{E}$. Por consiguiente, el sistema tendrá una función de distribución para los electrones tal que su esfera de Fermi estará rigidamente desplazada por este valor de $\delta \mathbf{k}$.¹⁰

Si tomamos en cuenta las colisiones, la ecuación de movimiento (6.7) se puede reescribir dentro de la aproximación del tiempo de relajación como¹¹

$$\hbar \left(\frac{d\mathbf{k}}{dt} + \frac{\delta \mathbf{k}}{\tau} \right) = e\mathbf{E},$$

De esta manera, $\delta \mathbf{k}$ es el equivalente (en el ER) a la *velocidad de arrastre* del campo eléctrico, en el sentido de que $\delta \mathbf{k}$ es el desplazamiento de la superficie de Fermi con respecto a su posición en equilibrio térmico cuando $\mathbf{E} = 0$.

Calcularemos ahora la conductividad eléctrica asociada a esta perturbación de la superficie de Fermi, sin utilizar el concepto de masa efectiva.

Consideremos un elemento de área $d\mathbf{S}_F$ de la superficie de Fermi, que se desplaza una distancia $\delta \mathbf{k} = e\mathbf{E}\tau/\hbar$ bajo la acción del CE.¹²

Todos los electrones que están en el volumen $d\mathbf{S}_F \cdot \delta \mathbf{k}$ tienen aproximadamente una velocidad $\mathbf{v}_F$ y llevan una corriente

$$d\mathbf{j} = \frac{2}{(2\pi^3)} e \mathbf{v}_F (d\mathbf{S}_F \cdot \delta \mathbf{k})$$

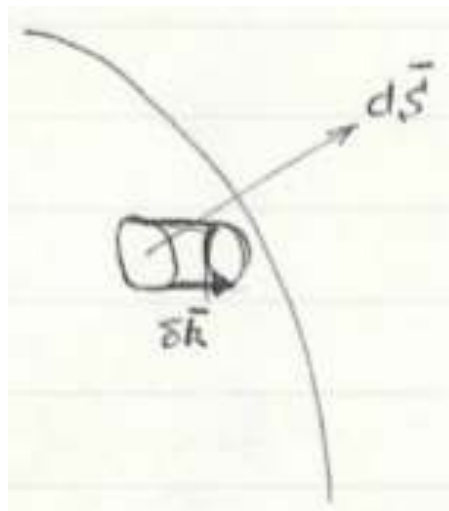


FIGURA Desplazamiento de la esfera de Fermi

⁸ En un semiconductor, cerca del tope de la BV se obtiene $m_{BV}^* < 0$, mientras que en las proximidades del mínimo de la BC tendremos $m_{BC}^* > 0$.

⁹ Que viene dada por $\mathbf{v} = -(e\tau/m)\mathbf{E}$

¹⁰ Como siempre, el que la temperatura no sea nula y que, por consiguiente, la función distribución de electrones no sea exactamente una esfera de Fermi (pues tiene una zona alrededor de ε_F , de anchura aproximada $k_B T$, en la que hay tanto estados ocupados como desocupados) no es relevante pues sabemos que $k_B T / \varepsilon_F \ll 1$ (aproximadamente 3/1000 a temperatura ambiente). Como ya se vió, para corrientes del orden de 10^7 A/m² la velocidad de arrastre en un metal se puede estimar como de 1 cm/s, que es $10^{-8} v_F$. El desplazamiento de la esfera de Fermi es, pues, realmente pequeño y mucho menor también que el «desenfoque» debido a la energía térmica.

¹¹ Esto se hace reescribiendo la ecuación de movimiento de manera análoga a la ecuación para la velocidad en el modelo de DS,

$$m^* \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} \right) = e\mathbf{E}.$$

¹² Obviamente, este desplazamiento variará sobre la superficie si el tiempo de relajación varía con $\mathbf{k}$, esto es, si $\tau(\mathbf{k})$.

y la corriente total del sistema se obtiene integrando sobre la superficie de Fermi (SF)¹³

$$\begin{aligned}\mathbf{j} &= \frac{1}{4\pi^3} \int_{\text{SF}} e d\mathbf{S}_F (\mathbf{v}_F \cdot \delta\mathbf{k}) \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int_{\text{SF}} \tau d\mathbf{S}_F (\mathbf{v}_F \cdot \mathbf{E}) \\ &= \frac{e^2 E}{4\pi^3\hbar} \int_{\text{SF}} \tau \mathbf{v}_F \cdot \hat{\mathbf{E}} d\mathbf{S}_F \equiv \sigma \mathbf{E}\end{aligned}$$

donde se ha usado que $\mathbf{v}_F = (1/\hbar)\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$,¹⁴ y se ha definido una conductividad escalar efectiva $\sigma_{ef} = |\mathbf{j}|/|\mathbf{E}|$ (dependiente de la dirección de $\mathbf{E}$)

$$\sigma_{efec} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \left| \int_{\text{SF}} \tau \mathbf{v}_F \cdot \hat{\mathbf{E}} d\mathbf{S}_F \right|.$$

Suponiendo que τ es constante, y que los electrones tienen la velocidad de Fermi, esta conductividad se puede escribir como

$$\sigma_{efec} = \left(\frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \right) l_{elec} S_F^{efec},$$

donde l_{elec} es el camino libre medio promediado en la esfera de Fermi y S_F^{efec} es el área efectiva o libre de la SF. En consecuencia, en un metal donde la superficie de Fermi esté restringida por el contacto con planos de la ZB,¹⁵ la conductividad viene determinada por el área libre de la SF, más que por el número total de electrones.

Así, en los elementos pentavalentes como el arsénico, antimonio o bismuto, que por su estructura cristalina tienen una superficie de Fermi se ve muy reducida (frente a la esfera de Fermi de electrones libres) presentan conductividades eléctricas y térmicas comparativamente bajas (son *semimetales*).

6.5. CRÍTICA Y DISCUSIÓN DE LA APROXIMACIÓN DE ELECTRONES INDEPENDIENTES

A primera vista, la idea de describir un metal como un conjunto de electrones cuasilibres, o incluso como un sistema de electrones Bloch (independientes), parece una aproximación excesivamente optimista. Así, haciendo unas estimaciones sencillas, si hablamos de órdenes de magnitud, la energía cinética de los electrones es del orden de la ε_F de un gas de electrones libres,¹⁶ mientras que la interacción con la red es del orden de la interacción de un electrón con un ión positivo a una distancia del orden de Å. La interacción entre electrones también puede considerarse del orden de una interacción coulombiana de dos electrones separados por una distancia similar. Y todas estas energías son del orden de pocos eV, de manera que parece poco serio despreciar cualquiera de ellas frente a las otras.

- La energía de interacción entre electrones es muy difícil de tratar, ya que su alcance es infinito. Sin embargo, este largo alcance de la interacción tiene efectos macroscópicos, de forma que si no hay neutralidad *local* de carga los efectos podrán observarse a gran escala. Esto puede simplificar el tratamiento del problema.

En efecto, recordando las oscilaciones de carga (plasmones), de las que se habló al tratar del modelo de DS, si suponemos que los electrones en movimiento colectivo no sufren colisiones en una de sus

¹³ Recuérdese que la distribución de equilibrio con $E = 0$ no da lugar a corriente.

¹⁴ Por tanto, $\mathbf{v}_F$ es paralela a $d\mathbf{S}_F$ y puede hacerse el intercambio de vectores que se ha hecho.

¹⁵ Esto quiere decir que la red cristalina (o el potencial periódico de la red) hace que la superficie de Fermi efectiva sea muy distinta de la esfera de Fermi de electrones libres.

¹⁶ Esto viene determinado esencialmente por la estadística cuántica, que rige las propiedades estadísticas de los electrones.

oscilaciones, podemos escribir

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi(n - n_0)$$

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e\mathbf{E}$$

donde $\mathbf{v}$ es la velocidad de arrastre debida al campo $\mathbf{E}$

y por la ecuación de continuidad,

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (n\mathbf{v}) = 0 \quad \Rightarrow \quad n - n_0 \ll n_0 \quad (\text{linealización}) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial n}{\partial t} + n_0 \nabla \cdot \mathbf{v} = 0.$$

Derivando de nuevo, y usando la ecuación de movimiento,

$$\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} = -n_0 \frac{\partial}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{v} = -\frac{4\pi n_0 e^2}{m} (n - n_0)$$

y esto nos indica que la densidad ρ realiza un movimiento oscilatorio armónico respecto a ρ_0 . La frecuencia de ese movimiento es

$$\omega_p = \frac{4\pi n_0 e^2}{m} \simeq 10^{16} \text{ s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \hbar\omega_p \simeq 10 \text{ eV}$$

(nótese que este valor de ω_p es coherente con no haber incluido las colisiones en la discusión).

Es evidente que con ese valor tan grande de $\hbar\omega_p$ es difícil excitar térmicamente plasmones y el sistema de electrones estará en su estado fundamental y no aparecerán movimientos de la carga electrónica con una longitud de onda muy larga.

El tratamiento ha sido, evidentemente, aproximado pero ilustra el efecto de que cualquier perturbación de la carga electrónica respecto al equilibrio con una longitud de onda muy grande provocaría una oscilación de gran alcance que oscilaría con una frecuencia ω_p .¹⁷

- El cociente v_F/ω_p es proporcional a $n^{-1/6}$ (ya que $v_F \propto n^{1/3}$ y $\omega_p \propto n^{1/2}$). Entonces, si n es suficientemente grande los electrones podrían llegar a apantallar el potencial de los iones positivos; de esa manera, resulta posible que aparezcan estados electrónicos deslocalizados en el cristal (en ese momento el sólido se convertiría, por así decirlo, en un metal). Esto es un proceso colectivo y altamente no lineal: a mayor número de electrones, mayor apantallamiento, lo que justifica de alguna manera la transición brusca de metal a aislante que ocurre en ciertos óxidos metálicos al aumentar la temperatura (*transición Mott*).

Otra manera de decir esto es que para que un sólido esté en un estado metálico debe tener una densidad electrónica suficientemente alta, pues para densidades más bajas los electrones quedarán localizados en los iones.¹⁸

- Por otra parte, solo se ha considerado la velocidad de arrastre por el campo externo, pero no la velocidad media debida a la energía cinética de los electrones, que es del orden de v_F .¹⁹ Esto significa que queda parte de la interacción coulombiana entre electrones por apantallar, aquella correspondiente a distancias del orden de v_F/ω_p (por tanto, de corto alcance ya que $v_F/\omega_p \simeq 10^6/10^{16} \text{ m} \sim 1 \text{ \AA}$).²⁰

Para las posibles colisiones entre los electrones se puede considerar una sección eficaz S_{eficaz} por electrón del orden $\text{\AA}^2$, lo que permite escribir un camino libre medio y un tiempo de relajación

$$l = \frac{1}{nS_{\text{eficaz}}} = v_F\tau \quad \Rightarrow \quad \tau = \frac{1}{nS_{\text{eficaz}}v_F}.$$

¹⁷ Si la carga no es inicialmente una distribución uniforme obtendríamos una frecuencia variable con $\mathbf{k}$, $\omega_p(\mathbf{k})$, en vez de ω_p .

¹⁸ Ese concepto ya se discutió en bastante detalle al hablar del *solapamiento* de las funciones de onda cuando tratamos el método de electrones fuertemente ligados.

¹⁹ Puesto que los electrones se desplazan una distancia del orden de v_F/ω_p en cada oscilación de plasma, las oscilaciones de plasma apantallan solamente la parte de largo alcance, mucho mayor que la distancia v_F/ω_p .

²⁰ En el caso en que se discuta el apantallamiento a través de una función dieléctrica $\epsilon(q)$, recuérdese el significado de k_{FT} (p. e.) y el valor que toma.

Este tiempo de vida τ da lugar a un ensanchamiento en los niveles monoeléctricos del orden de

$$\Delta\varepsilon = \hbar/\tau = nS_{\text{eficaz}}\hbar v_F \simeq \frac{nS_{\text{eficaz}}}{k_F}\varepsilon_F \simeq \varepsilon_F,$$

donde se ha usado que (nS_{eficaz}/k_F) es del orden de la unidad. El ensanchamiento $\Delta\varepsilon$ es, pues, del orden de la propia energía de Fermi, con lo que podríamos concluir que la descripción monoeléctrica no tiene sentido, a pesar de que una parte muy importante de la interacción electrón-electrón está apantallada por los plasmones.

Pero, como ya se comentó anteriormente, el espectro experimental de emisión de rayos X de los metales muestra que la energía de los electrones no tiene esa incertidumbre tan grande, $\Delta\varepsilon \simeq \varepsilon_F$. En consecuencia, el tiempo de relajación real de los metales debe ser mayor que el que aquí se ha estimado.

En realidad, toda la discusión anterior está viciada porque no estamos considerando el principio de Pauli, ya que cuando se toma en cuenta la estadística cuántica solamente una fracción del orden de T/T_F de los electrones pueden colisionar (es la fracción que corresponde a aquellos electrones que pueden intercambiar energía, que son los que están en un entorno de energía $k_B T$ alrededor de ε_F).²¹ Por tanto, el número de colisiones por segundo y por unidad de volumen ha de pasar de ser de $n/\tau = n^2 S_{\text{eficaz}} v_F$ a ser $n^2 (T/T_F)^2 S_{\text{eficaz}} v_F$. Como resultado,

$$\tau = \frac{(T/T_F)^2}{nS_{\text{eficaz}}v_F} \quad \Rightarrow \quad \Delta\varepsilon \simeq \frac{\hbar}{\tau} \simeq \frac{nS_{\text{eficaz}}\varepsilon_F}{k_F} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \simeq k_B T \left(\frac{T}{T_F}\right).$$

Para la temperatura ambiente ($T \simeq 300$ K) $\Delta\varepsilon$ toma el valor $\Delta\varepsilon \simeq 5 \times 10^{-23}$ J $\simeq 3 \times 10^{-4}$ eV, y entonces $\tau \simeq 2 \times 10^{-12}$ s.

Este tiempo de relajación resulta ser uno o dos órdenes de magnitud **mayor** que los obtenidos experimentalmente midiendo resistividades eléctricas²² por lo que **debemos interpretar que las colisiones electrón-electrón son despreciables frente a las otras perturbaciones que sufren los electrones**, por ejemplo la interacción con los iones en movimiento (*fonones*).

6.6. HUECOS

La contribución de todos los electrones de una banda dada a la densidad de corriente es

$$\mathbf{j} = -e \int_{\text{ocupados}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}),$$

pero como

$$\frac{1}{4\pi^3} \int_{\text{zona}} d\mathbf{k} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = 0 = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\text{ocupados}} d\mathbf{k} \mathbf{v}(\mathbf{k}) + \frac{1}{4\pi^3} \int_{\text{desocupados}} d\mathbf{k} \mathbf{v}(\mathbf{k})$$

nos queda

$$\int_{\text{vacíos}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = - \int_{\text{ocupados}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k})$$

y podemos concluir que:

«la corriente producida por los electrones que ocupan unos niveles determinados en una banda es la misma que se produciría si dichos niveles estuvieran desocupados y todos los otros niveles de la banda estuvieran ocupados con partículas de carga $+e$ ».

Estas partículas ficticias que podrían llevar corriente se llaman **huecos**.

²¹ Esencialmente, se van a dar aquí los mismos argumentos ya discutidos en la sección (4.9).

²² Los valores experimentales son del orden de $\tau \simeq 10^{-14} - 10^{-15}$ s.

Por lo tanto, el transporte de corriente en una banda parcialmente llena puede explicarse de dos maneras alternativas: o bien mediante los electrones o bien mediante los *huecos* de la banda, pero sin mezclar ambos mecanismos al tratar la misma banda.

• Propiedades de los huecos

Vamos a describir las propiedades de los huecos, que podríamos definir como los niveles energéticos vacíos de una banda. Son fundamentales para describir la física de los semiconductores y al estudiar los detalles de la electrónica del estado sólido. En todo caso, debe pensarse también que este tipo de portadores pueden aparecer también en metales.²³

1. **(Semiconductores y metales) El cuasimomento $\mathbf{k}_h$ del hueco es opuesto al $\mathbf{k}_e$ del electrón que ha producido la vacante en la banda.** En efecto, pensemos en una banda llena, uno de cuyos electrones salta a la banda siguiente al ser excitado por un fotón.

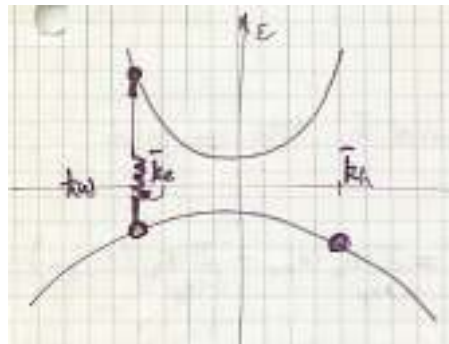


FIGURA: Excitación vertical de un electrón.

La suma de cuasimomentos extendida a toda la banda da cero, $\sum_{\text{banda}} \mathbf{k} = 0$, debido a la simetría de inversión de la ZB (que la tiene porque también la tiene la RD). Para que se siga conservando $\sum_{\text{banda}} \mathbf{k} = 0$ después de la excitación, hay que atribuir un cuasimomento $-\mathbf{k}_e$ al hueco (el resultado es lógico, pues es lo mismo que decir que una banda con un electrón menos tiene un cuasimomento total $-\mathbf{k}_e$),

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e.$$

2. **(Semiconductores y metales)** Si se mide la energía respecto al tope de la BV (en semiconductores) o a la ε_F (en metales), la energía del hueco es

$$\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_e(\mathbf{k}_e).$$

En efecto, supongamos el cero de energía en el máximo de la banda de valencia (o en ε_F). Es claro que cuanto más baja sea la energía del electrón, más energía tendrá el sistema al final, después de que el electrón se excite (de otra manera: es necesario más trabajo para hacer saltar un electrón con baja energía que con energía mayor).

Por tanto, si la banda tiene simetría de inversión,

$$\varepsilon_e(\mathbf{k}_e) = \varepsilon_e(-\mathbf{k}_e) = -\varepsilon_h(-\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_h(\mathbf{k}_h).$$

Escribir en detalle la NOTA 1 a la vuelta de la página 7.

²³ Se recordarán ahora algunos resultados experimentales que se discutieron en el Tema acerca del modelo de DS, donde se apuntaba que en algunas ocasiones «parecía» que los portadores de carga eran positivos)

Calculemos la diferencia de energías en el cristal cuando se han excitado electrones de la BV a la BC. Llamemos E a la energía total final y E_0 a la inicial:

$$E - E_0 = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{k < k_F} E(\mathbf{k})$$

donde $E(\mathbf{k})$ es la energía de los electrones en el nivel $\mathbf{k}$. Esto se puede reescribir como

$$E - E_0 = \sum_{k > k_F} E(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{k < k_F} E(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{k < k_F} E(\mathbf{k}) = \sum_{k > k_F} E(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{k < k_F} E(k)(1 - n_{\mathbf{k}\sigma})$$

donde el paréntesis $(1 - n_{\mathbf{k}\sigma})$ es cero si hay electrón en el estado $\mathbf{k}$ y es uno si hay hueco en dicho estado.

La diferencia de energías no varía si escogemos el cero de energías en la energía de Fermi, ε_F , de forma que ahora llamamos $\varepsilon(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - \varepsilon_F$ (si no se pudiera definir ε_F se toma el borde de a BV como origen de las energías). Entonces

$$E - E_0 = \sum_{k > k_F} \varepsilon(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{k < k_F} \varepsilon(k)(1 - n_{\mathbf{k}\sigma})$$

Como $\varepsilon(\mathbf{k}) > 0$ para $k > k_F$ (y $\varepsilon(\mathbf{k}) < 0$ para $k < k_F$), nos queda

$$E - E_0 = \underbrace{\sum_{k > k_F} \varepsilon(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}\sigma}}_{\text{electrones}} - \underbrace{\sum_{k < k_F} |\varepsilon(k)|(1 - n_{\mathbf{k}\sigma})}_{\text{huecos}}$$

Dados los valores que puede tomar $(1 - n_{\mathbf{k}\sigma})$, esto se puede reescribir como

$$E - E_0 = \sum_{\varepsilon(\mathbf{k}, \sigma) > 0} \varepsilon(\mathbf{k}, \sigma) n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\text{huecos}} \varepsilon(\mathbf{k}_h \sigma)$$

por lo que $\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_e(\mathbf{k}_e) > 0$.

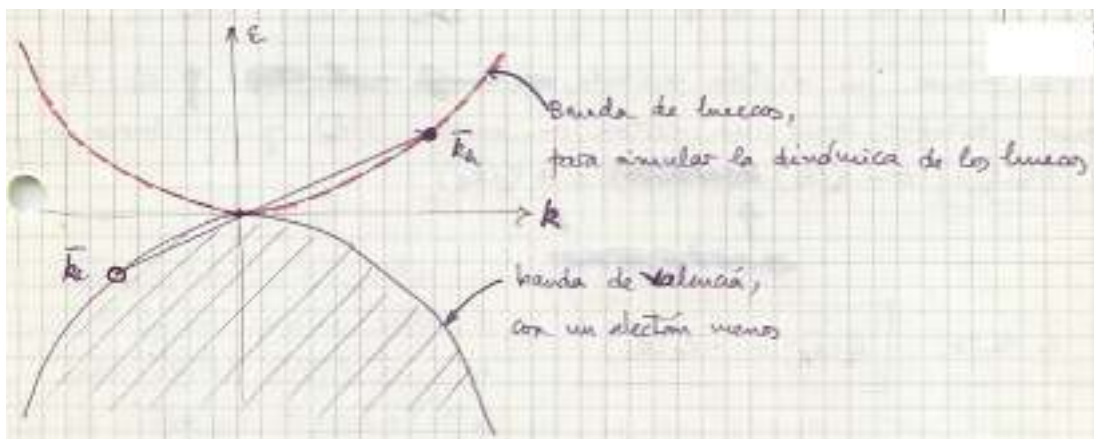


FIGURA: Banda de valencia (de electrones) y banda de huecos.

3. (Semiconductores y metales) La velocidad del hueco es igual a la velocidad del electrón perdido por la banda,

$$\mathbf{v}_h(\mathbf{k}_h) = \mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e),$$

pues, de acuerdo con la figura anterior, se tiene que $\nabla \varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = \nabla \varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$.

4. (Semiconductores) Cerca del máximo de la BV, la energía se puede desarrollar como

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \simeq \varepsilon(\mathbf{k}_0) - A(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 \quad A > 0,$$

donde $\mathbf{k}_0$ corresponde a dicho máximo. Para hacer más fácil la discusión, supongamos que el punto k_0 tiene una simetría suficientemente alta (esto es, es un punto de la ZB de simetría alta). Se suele definir entonces una cantidad m^* mediante la relación

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} = -A \quad \Rightarrow \quad \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \simeq (\mathbf{k} \simeq \mathbf{k}_0) \simeq + \frac{\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{m^*} \quad m^* < 0$$

y por lo tanto

$$\mathbf{a} = \frac{d}{dt} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{m^*} \frac{d}{dt} \mathbf{k} \propto \mathbf{F}_{\text{ext}}$$

lo que nos dice que la aceleración es paralela a $d\mathbf{k}/dt$.

Como vemos, la masa efectiva del hueco es positiva cuando está cerca del máximo de la BV, ya que $m_e^* < 0$ por ser $1/m^* \propto -A$. La masa efectiva del hueco tiene signo opuesto a la del electrón,

$$m_h^* = -m_e^*.$$

Nota: Ya hemos visto que la masa efectiva es inversamente proporcional a la curvatura $d^2\varepsilon/dk^2$ de la banda, y la banda de huecos tiene curvatura opuesta a la de electrones de la BV.

5. (Semiconductores) La ecuación de movimiento que se aplicaría al electrón excitado sería

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_e}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_e \times \mathbf{B} \right).$$

Si sustituimos $\mathbf{k}_e$ por $-\mathbf{k}_h$, y $\mathbf{v}_e$ por $\mathbf{v}_h$, entonces nos queda la **ecuación de movimiento para el hueco** que simula el electrón perdido de la banda

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_h \times \mathbf{B} \right), \quad (6.12)$$

que es la ecuación de movimiento de una partícula de carga $+e$.

Nótese, pues, que sustituimos la dinámica de **toda la banda (excepto el electrón excitado)** por la de una partícula de carga positiva que sigue la ecuación de movimiento (6.12).

6. Las ecuaciones de movimiento

$$\frac{d}{dt} \mathbf{r} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$$

$$\hbar \mathbf{k} = -e \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \right] = \mathbf{F}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$$

son seis ecuaciones lineales con seis incógnitas, lo que nos dice que la solución es unívoca para unas condiciones iniciales dadas, $\mathbf{r}(t_0) = \mathbf{r}_0$ y $\mathbf{k}(t_0) = \mathbf{k}_0$. Esto quiere decir que dos trayectorias $\mathbf{r}, \mathbf{k}$ no se cruzan y por consiguiente que *los estados vacíos tienen las mismas ecuaciones de evolución que los llenos, sin que se mezclen los unos con los otros en la evolución temporal.*

Una vez que hemos analizado las propiedades de los huecos, podemos afirmar que **la dinámica de los electrones bajo campos externos se puede estudiar de igual manera con unas partículas ficticias que llamamos huecos y que tienen carga opuesta a los electrones** (que son los físicamente responsables de la conducción).

En casos determinados (p.e., si se extrae un electrón de una banda llena por fotoemisión, por excitación térmica, existencia de impurezas, etc.) es más sencillo trabajar como si la conducción fuera debida al hueco que deja el electrón que como si fuera debida a un sistema de $N - 1$ electrones de la banda.

Aquí no entramos en discusiones de cómo o qué produce el salto del electrón de una a otra banda, y debemos hacer hincapié en que solamente podemos utilizar una descripción determinada (**o** electrones **o** huecos) al estudiar la conducción debida a una banda.

Las ecuaciones de movimiento escritas en el punto 6 anterior nos indican que en nuestra dinámica semiclásica²⁴ los huecos siguen las mismas ecuaciones de movimiento que los electrones, salvo que bajo la acción de campos externos las fuerzas que sufren corresponden a partículas de signo contrario.

Ahora bien, **cuando el hueco se produce en los estados de energía más alta de una banda, la dinámica en el espacio real de los huecos es completamente análoga a la de los electrones**, ya que tienen carga opuesta y **también** masa efectiva opuesta (esto es, $m_h^* > 0$), pues en ese caso $\mathbf{a} = d\mathbf{v}(\mathbf{k})/dt = (\hbar/m^*) d\mathbf{k}/dt = \mathbf{F}_{\text{ext}}/m^*$.

En algunos casos, la banda de conducción metálica está bastante llena y es preferible estudiar su dinámica mediante huecos. Por eso, los coeficientes Hall²⁵ de signo positivo que se miden en algunos metales como respuesta a CE y CM uniformes y perpendiculares pueden interpretarse como debidos a que las bandas en ese caso pueden ser mejor descritas mediante huecos.

6.7. MOVIMIENTO SEMICLÁSICO EN UN CE UNIFORME Y ESTÁTICO

Bajo la acción de un campo eléctrico $\mathbf{E}$, la ecuación de movimiento para $\mathbf{k}$ es

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}t}{\hbar}.$$

La corriente transportada por un electrón es proporcional a su velocidad. La velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{k}(t))$ de un electrón tiene la periodicidad de la RR,²⁶ y puede evaluarse en el tiempo como

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}(t)) = \mathbf{v}\left(\mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}t}{\hbar}\right).$$

Supongamos que $\mathbf{v}$ es proporcional a $\mathbf{E}$ (por ejemplo, si el electrón estaba en reposo en $\mathbf{k} = 0$ antes de aplicar el campo). Escogemos la dirección de $\mathbf{k}$ paralela a $\mathbf{E}$ y representamos la banda de energía $\varepsilon(\mathbf{k})$ y la velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ del electrón a lo largo de dicha dirección (véase la figura). Como se observa, para determinados valores de $\mathbf{k}$ la velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ es positiva, mientras que para otros valores de $\mathbf{k}$ es negativa; de esta manera, la velocidad de los electrones de un cristal bajo un CE uniforme y estático no aumenta indefinidamente como sería en el caso de los electrones libres.

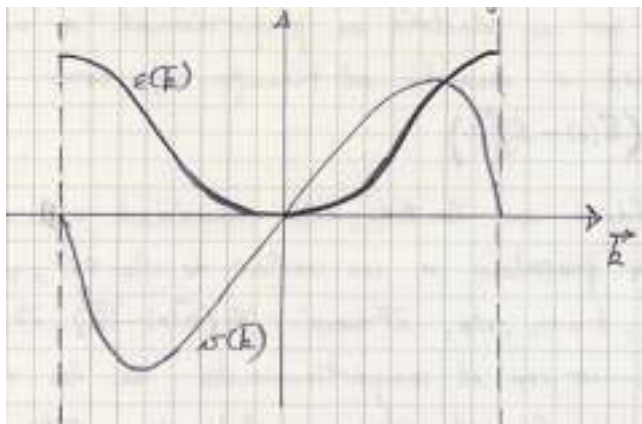


FIGURA: Energía, $\varepsilon(\mathbf{k})$, y velocidad, $\mathbf{v}(\mathbf{k})$.

²⁴ Para la que, si se conocen las condiciones iniciales del electrón, se pueden calcular la posición y el cuasimomento de un estado para cualquier instante de tiempo.

²⁵ Cuya expresión es $R_H = 1/(n_{\text{portadores}} e q_{\text{portadores}})$

²⁶ La velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{k}(t))$ del electrón es, pues, acotada en el tiempo.

En consecuencia, el movimiento de los electrones en el espacio real es mucho más complicado que para electrones libres y, en el caso tan sencillo como el que estamos viendo, se alterna la dirección de la velocidad según el vector $\mathbf{k}$ recorre la ZB.

Por lo tanto, **si no existieran impurezas, defectos, fonones, o cualquier otro mecanismo de dispersión (esto es, si $\tau \rightarrow \infty$), entonces no habría conducción por electrones Bloch.** Pero si τ es suficientemente pequeño el electrón no llegará a tener una velocidad periódica y puede existir una conducción provocada por el CE.

Y eso es lo que realmente ocurre, pues si $\tau = 10^{-14}$ s y $|\mathbf{E}| = 10$ volt/m entonces la variación de $\mathbf{k}$ en el tiempo de relajación τ es $eE\tau/\hbar \simeq 10 \text{ cm}^{-1}$, mientras que $1/a \simeq 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Esto quiere decir que el recorrido del $\mathbf{k}$ del electrón dentro de la PZB es mucho menor que el tamaño de dicha zona, con lo que el fenómeno de la periodicidad de $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ no aparece y sin duda puede existir conducción de carga eléctrica en el cristal.

Todo lo anterior ilustra la importancia de las fronteras de ZB en la dinámica de los electrones bajo un campo externo en un cristal perfecto: la misma, prácticamente, que en las discusiones que ya se han tenido acerca de los estados electrónicos (esto es, las bandas de energía).

En efecto, a falta de colisiones, si el campo $\mathbf{E}$ es paralelo a un vector de la RR, la velocidad del electrón $\mathbf{v}(\mathbf{k}(t))$ es una función oscilatoria ya que para $t = t_1, t = t_2, \dots$ tomará los valores $\mathbf{v}(\mathbf{k}(0) - \mathbf{G}_1), \mathbf{v}(\mathbf{k}(0) - \mathbf{G}_2), \dots$. Por tanto, a diferencia de los electrones libres²⁷ la velocidad de los electrones en un cristal refleja la influencia del potencial periódico de la red a través de la forma funcional de $\varepsilon_n(\mathbf{k})$.

6.8. MOVIMIENTO SEMICLÁSICO EN UN CM UNIFORME Y ESTÁTICO

Se puede obtener gran cantidad de información sobre las propiedades electrónicas de los sólidos mediante medidas de la respuesta de los mismos a experimentos efectuados en presencia de un campo magnético uniforme.

Las ecuaciones de movimiento semiclásicas son:

$$\frac{d}{dt}\mathbf{r} = \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (6.13)$$

$$\hbar \frac{d}{dt}\mathbf{k} = -e\frac{1}{c}\mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B} \quad (6.14)$$

De la ecuación (6.14) se tiene que $d\mathbf{k}/dt$ es perpendicular a $\mathbf{B}$; por tanto la proyección de $\mathbf{k}$ sobre la dirección de $\mathbf{B}$ no varía y es una constante de movimiento.

Por otra parte, al ser la fuerza externa sobre el electrón perpendicular a su velocidad, no se ejerce trabajo sobre el mismo y se conserva su energía $\varepsilon(\mathbf{k})$. Por consiguiente, las trayectorias electrónicas en el espacio $\mathbf{k}$ serán el resultado de cortar las superficies equienergéticas con planos perpendiculares a $\mathbf{B}$ (la distancia del plano al origen del espacio $\mathbf{k}$ será la componente de $\mathbf{k}$ que se conserva).

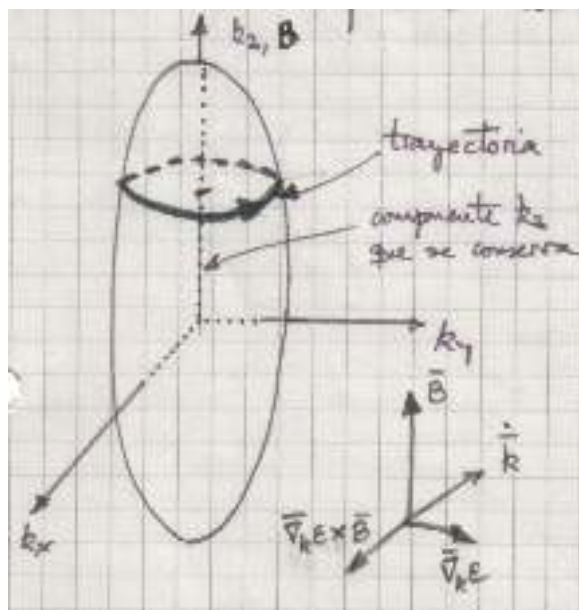


FIGURA: Trayectoria de un portador de carga bajo un CM uniforme (espacio $\mathbf{k}$).

²⁷ Para electrones libres la velocidad $\mathbf{v}$ es proporcional a $\mathbf{k}$ y crece linealmente con el tiempo.

El sentido de la órbita en el espacio $\mathbf{k}$ viene dado por la velocidad $\mathbf{v}$, que es proporcional a $\nabla\varepsilon(\mathbf{k})$.

En la figura se ha supuesto que $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ sale hacia afuera del elipsoide (suponemos que la superficie equienergética $\varepsilon(\mathbf{k}) = \text{cte}$ es un elipsoide, de acuerdo con una aproximación de masa efectiva).

En el caso de que se consideraran huecos como los portadores de carga todo sería igual, salvo que dado que su carga es positiva, el giro sobre la superficie $\varepsilon(\mathbf{k}) = \text{cte}$ es de sentido contrario.

De esta forma, con un campo magnético se obtienen trayectorias en el espacio $\mathbf{k}$ que son secciones de las superficies de energía constante, de manera que si variamos la dirección de $\mathbf{B}$ se obtiene información acerca de las distintas secciones de dicha superficies. Esto tiene mucho interés, por ejemplo, en el caso de la superficie de Fermi, ya que sabemos que es la superficie que domina en los fenómenos de transporte en metales, y veremos posteriormente que también en los ópticos.

Hay que tener en cuenta aquí que las superficies equienergéticas pueden ser abiertas o cerradas. Para verlo mejor, en dos dimensiones podemos dibujar

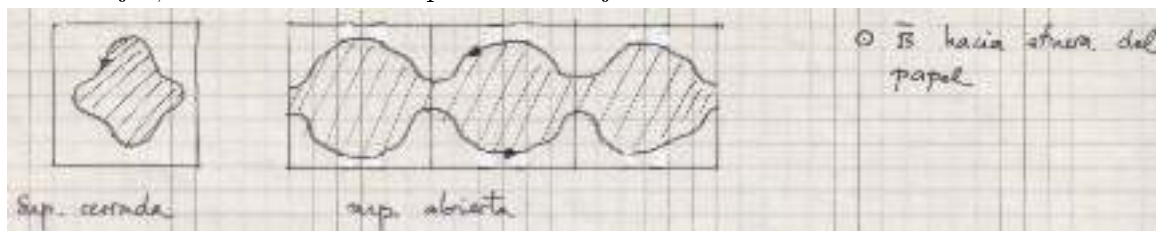


FIGURA: Trayectorias abiertas y cerradas.

y como estas trayectorias bidimensionales son cortes de las superficies tridimensionales, vemos claramente la manera en las que aparecen trayectorias abiertas y cerradas.

Calculemos el periodo de las órbitas cerradas de los portadores de carga en el espacio $\mathbf{k}$.

Consideremos una órbita sobre la superficie de energía ε y en un plano perpendicular a $\mathbf{B}$. El tiempo que le lleva al electrón pasar de $\mathbf{k}_1$ a $\mathbf{k}_2$ es

$$t_2 - t_1 = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{d\mathbf{k}}{|d\mathbf{k}/dt|}$$

y como podemos despejar $d\mathbf{k}/dt$ de las ecuaciones de movimiento, obtenemos

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eB} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{dk}{\left| \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \right)_{\perp} \right|}$$

donde $(\partial \varepsilon / \partial \mathbf{k})_{\perp}$ es la componente de la velocidad perpendicular a campo, esto es, la que está en el plano de la órbita.

Como ya se ha discutido²⁸ se puede escribir (véase la figura) que $|\partial \varepsilon / \partial \mathbf{k}|_{\perp} \Delta(\mathbf{k}) = \Delta \varepsilon$ y por tanto

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{1}{\Delta \varepsilon} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \Delta(\mathbf{k}) dk,$$

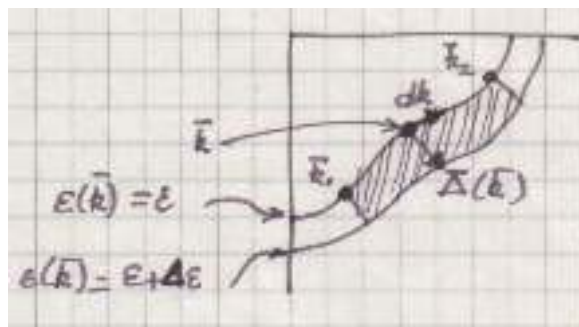


FIGURA: Cálculo del periodo de una trayectoria cerrada en el espacio $\mathbf{k}$.

²⁸ Por ejemplo, al hablar de la densidad de niveles electrónicos.

donde la integral es el área que hay entre las dos superficies y entre los puntos $\mathbf{k}_1$ y $\mathbf{k}_2$. Llamaremos $A_{1,2}(\varepsilon, k_z)$ es esa área.

Si $\Delta\varepsilon \rightarrow 0$ nos queda

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (A_{1,2})$$

siendo $A_{1,2}$ el área barrida por la trayectoria entre $\mathbf{k}_1$ y $\mathbf{k}_2$ al aumentar ε una cantidad $d\varepsilon$. Nótese que aquí ponemos $\partial(A_{1,2})/\partial\varepsilon$ ya que la superficie $A_{1,2}$ depende tanto de ε como de k_z .

Si estamos en una órbita cerrada, el periodo del movimiento será el tiempo que le lleve al electrón llegar de nuevo a $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1$. Por lo tanto,

$$T(\varepsilon, k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} A(\varepsilon, k_z)$$

donde $A(\varepsilon, k_z)$ es la superficie encerrada por la órbita en el plano k_z considerado.

Por otra parte, sabemos que un electrón libre describe una órbita circular en el espacio $\mathbf{k}^{29}$ cuya frecuencia es $\omega_c = eB/(mc)$. Esto significa que $T_{\text{libre}} = 2\pi mc/(eB)$. Para presentar los resultados experimentales, se acostumbra a definir una **masa efectiva ciclotrónica** que permite evaluar $T(\varepsilon, k_z)$ como se hace con T_{libre} :

$$m_c^*(\varepsilon, k_z) = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} A(\varepsilon, k_z)$$

Esta ecuación nos permite calcular $T(\varepsilon, k_z)$ de la misma manera que T_{libre} , cambiando m por m_c^* . La masa efectiva m^* , introducida con las bandas de energía, y esta m_c^* están relacionadas, como podrá verse en el tema sobre semiconductores.

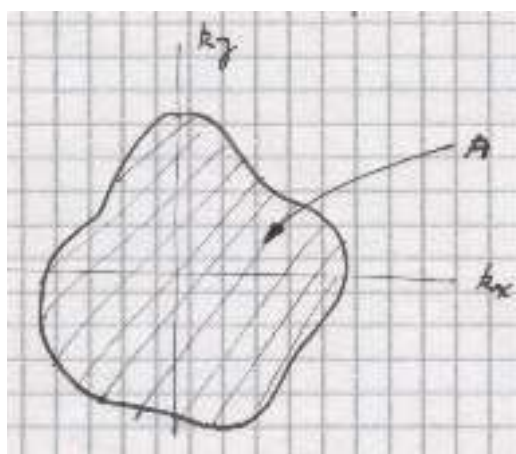


FIGURA: Superficie encerrada por la trayectoria cerrada.

²⁹ Pues sus superficies equienergéticas son esferas, cuyos cortes con cualquier plano, en particular con uno perpendicular a $\mathbf{B}$, es siempre una circunferencia.

CAPÍTULO 7

DINÁMICA DE LA RED CRISTALINA

7.1. INTRODUCCIÓN

Cuando hemos estudiado, en las discusiones sobre las propiedades de los cuerpos cristalinos, las consecuencias de introducir el potencial periódico de los iones, se ha visto que este potencial juega un papel decisivo en el tratamiento de las propiedades electrónicas de un sólido, como se ha visto de manera muy clara cuando se ha hablado de cómo entender la existencia de conductores y aislantes.

Pero la suposición de que los iones que producen dicho potencial cristalino estén fijos en el espacio es una suposición muy fuerte, ya que la masa de dichos iones no es infinita y no existen tampoco fuerzas infinitas que los mantengan inmóviles.

De esta manera, no es admisible que, salvo para cristales a los que damos un tratamiento clásico a $T = 0$ K, el modelo de red estática sea válido. Así, por ejemplo, cuando intentamos describir las propiedades físicas de los aislantes mediante un modelo de red estática, nos encontramos que éstos, salvo en los fenómenos que dan energía suficiente para excitar electrones a través del «gap», presentan comportamientos muy limitados, lejos de las variadas propiedades que se les encuentra experimentalmente.

En concreto, se tiene una lista de fallos en la explicación de muchas propiedades. Enumeraremos algunas de ellas.

- **Calor específico.**

Metales. Experimentalmente, no se encuentra que el calor específico sea proporcional a T , $c_v \propto T$, salvo para $T < 10$ K. En cambio, se observa un comportamiento proporcional a T^3 a temperaturas más altas y que el calor específico tiende a una constante en un rango de temperaturas de 10^2 K a 10^3 K.

Aislantes. Solamente contribuirían al calor específico aquellos electrones excitados térmicamente (cuyo número se puede estimar como proporcional a $\exp(-E_g/k_B T)$, siendo E_g la anchura del «gap» de energías. Este comportamiento exponencial difiere sustancialmente del comportamiento observado en T^3 cuando $T \rightarrow 0$, y de un comportamiento constante cuando $T \sim T_{\text{amb}}$.

- **Expansión térmica y fusión.** El modelo de red cristalina estática no explica estos fenómenos.
- **Tiempo de relajación de los electrones.** La dependencia en T^5 de la resistividad a bajas temperaturas y en T a altas es debida a las colisiones de los electrones con el movimiento de los iones.
- **Superconductividad.** No habría superconductores que se conocen (al menos, los «tradicionales») si no existieran las vibraciones de la red.
- **Conductividad térmica y de sonido.** En un modelo de red estática no existirían estas propiedades de transporte en los aislantes.
- **Reflectividad de los cristales iónicos.** Para $\hbar\omega \ll E_g$, los cristales iónicos tienen un máximo pronunciado en su reflectividad, que solamente se puede entender con un modelo de red dinámica.
- **Difracción de rayos X y de neutrones.** Para explicar muchos de los resultados experimentales, hay que acudir a una descripción de una red que puede presentar vibraciones.

7.2. MODELO DE RED CRISTALINA DINÁMICA

Por consiguiente, es importante construir un *modelo de red cristalina dinámica* para ver si el incluir el movimiento de los «iones» explica propiedades importantes de los sólidos. Nosotros vamos a basar este modelo dinámico fundamentalmente en dos puntos:

a) La **posición media de equilibrio de los iones** del sólido es un punto de la red de Bravais (caso de cristales de Bravais, claro).

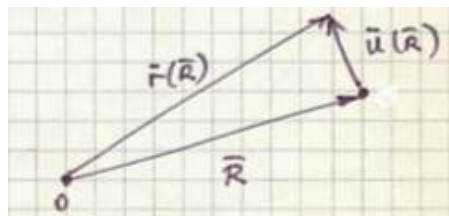
b) La **separación de los iones de su posición media es pequeña** en comparación con el espaciado interiónico.

La primera suposición impide el tratamiento de la difusión iónica, ya que cada ión se mueve alrededor del mismo punto de la red siempre. Por tanto, si estamos cerca del punto de fusión, esta primera suposición será excesivamente restrictiva.

La suposición segunda, por otra parte, es únicamente una aproximación que permite un tratamiento más fácil desde el punto de vista analítico.¹

Para simplificar nuestro tratamiento, vamos a considerar únicamente redes de Bravais monoatómicas, de modo que podemos asignar cada ión al vector $\mathbf{R}$ de la RD que define el punto del espacio alrededor del que oscila. Esta oscilación la podemos escribir como

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}).$$



Si suponemos que $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la energía potencial de interacción entre los iones situados en los puntos $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r}'$, y que *dicha energía de interacción entre los iones depende solo de la diferencia*² $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$, la energía potencial total del cristal será

$$U_{\text{total}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \Phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')).$$

Si todos los desplazamientos de los iones, $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, son tales que $\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$ resultan ser pequeños para todos aquellos pares de iones cuya interacción $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es apreciable, podemos evaluar la energía potencial como un desarrollo de Taylor alrededor del equilibrio,

$$U_{\text{total}} = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot (\nabla \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')) + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \mathcal{O}(u^3).$$

¹ Para ver si es razonable esta suposición, vamos a hacer algunas estimaciones.

– La energía clásica por grado de libertad de un sistema en equilibrio térmico a temperatura T es, según el *teorema de equipartición*, $1/2 k_B T$. Por tanto, un cristal tendrá una energía de $3k_B T$ por ión ya que hay seis grados de libertad (3 posiciones y 3 momentos lineales).

– Hagamos ahora una estimación clásica (a altas temperaturas, para poder aplicar el teorema) en un cristal unidimensional. La energía térmica vibracional por átomo es $k_B T$ si el cristal está a temperatura T . Si llamamos E_c a la energía de cohesión por átomo, cuando $k_B T \simeq E_c$ el sistema empezará a fusionarse y el movimiento de los átomos será grande (por ejemplo, su amplitud b será del orden de la mitad del espaciado interatómico, $b \simeq a/2$). Pero $k_B T_{\text{amb}} \sim \frac{1}{40} \text{ eV} \ll E_c \sim \text{eV}$, y como en un oscilador armónico la amplitud de vibración es proporcional a la raíz cuadrada de la energía,

$$b \simeq \frac{a}{2} \sqrt{\frac{k_B T_{\text{amb}}}{E_c}} \simeq \frac{a}{30} \ll a,$$

donde hemos supuesto que $E_c \simeq 5 \text{ eV}$ y que $T = 300 \text{ K}$.

² Es, pues, una interacción de pares.

Pero

$$\sum_{\mathbf{R}'} \nabla \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$$

es la fuerza que actúa sobre el átomo $\mathbf{R}$ debida a todos los **demás** átomos del cristal (y evaluada en sus posiciones de equilibrio). Esa fuerza es nula, y por tanto

$$\begin{aligned} U_{\text{total}} &\simeq U^{\text{eq}} + U^{\text{arm}} \\ U^{\text{eq}} &= \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R}) \\ U^{\text{arm}} &= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [\Delta u_x \nabla_x + \Delta u_y \nabla_y + \Delta u_z \nabla_z]^2 \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\mu\nu} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')] \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{\partial (\mathbf{R} - \mathbf{R}')_\mu \partial (\mathbf{R} - \mathbf{R}')_\nu} [u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')]. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Finalmente, el hamiltoniano que hay que resolver es³

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\hat{\mathbf{P}}^2(\mathbf{R})}{2M} + U_{\text{total}},$$

siendo $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ el momento lineal del ión cuya posición de equilibrio es $\mathbf{R}$.

Por tanto, podemos dejar de lado la parte U^{eq} al tratar los problemas dinámicos,⁴ ya que no depende de los $\mathbf{P}$ ni de los $\mathbf{u}$.

La aproximación (7.1) recibe el nombre de **aproximación armónica**. Los términos de tercer y cuarto orden en $\mathbf{u}$ reciben el nombre de **anarmónicos**. Muchos fenómenos físicos son explicables en la aproximación armónica y dentro de ella nos quedaremos por el momento.

Si denominamos

$$\Phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu},$$

se puede escribir la parte armónica de la energía potencial como

$$U^{\text{arm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mu, \nu} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}') \quad (7.2)$$

siendo

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \Phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \Phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}').$$

Este cambio, que nos permite llegar a la expresión (7.2) para el término armónico de U_{total} , se hace ya que, en general, **la energía de interacción ión-ión no es una suma de interacción entre pares**, $\Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ y en (7.2) se ha escrito U^{arm} de una manera más simétrica en función de las $D_{\mu\nu}$. Eso no evita que el cálculo de estas magnitudes $D_{\mu\nu}$ sea muy difícil, pues tanto la distribución electrónica del cristal como su contribución a la energía total depende de la posición de los iones de una manera muy complicada, lo que hace prácticamente imposible aproximarla con precisión.

• Aquí es donde ahora se introduce la **aproximación adiabática**, que supone que el movimiento de los iones es lo suficientemente lento como para que los electrones estén siempre en el estado fundamental correspondiente a la configuración instantánea de los iones.⁵ Esto se puede entender de una manera

³ Recuerde que todo esto es válido únicamente para cristales de Bravais.

⁴ Este «olvido» no podemos repetirlo al tratar la energía de cohesión.

⁵ Esto es, los electrones se acomodan tan rápidamente al movimiento de los iones que podemos tratar el estado electrónico en un instante determinado como si fuera una función unívoca de las coordenadas de los iones en ese instante.

intuitiva recordando que las velocidades típicas de los electrones son del orden de la velocidad de Fermi, $v_F \sim 10^8$ cm/s, mientras que las de los iones son del orden de 10^5 cm/s. De esta manera, se modifica empíricamente la interacción entre los iones con términos que nos dan la dependencia (con la posición de los iones) de la energía electrónica, considerando como parámetros los elementos de la matriz D , que se ajustan a los resultados experimentales.

Nota importante:

Como ya es sabido, el calor específico de los sólidos (en la figura se muestran los resultados experimentales del Ar, Kr y Xe, que son sólidos especialmente sencillos) se pueden resumir sucintamente como:

- Para $T \sim 100$ K, el calor específico es prácticamente constante y cercano al valor clásico dado por la ley de Dulong y Petit, c_v^{DP} .
- Si $T \ll 100$ K, el valor de c_v disminuye grandemente, cumpliéndose que $c_v \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$.

El que a altas T no se obtenga exactamente el valor c_v^{DP} puede deberse a que falla en parte la aproximación armónica. Pero los resultados a bajas temperaturas no pueden deberse a eso,⁶ de manera que es necesario acudir a una descripción cuántica de la dinámica de la red para explicar dicho comportamiento.

- Sin embargo, **hay una circunstancia excepcional en la aproximación armónica, tanto en el tratamiento clásico como en el cuántico:** el hamiltoniano armónico es cuadrático en los desplazamientos $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ y en los momentos $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ de los iones, y representa un caso especial del problema de las oscilaciones pequeñas, que puede resolverse de manera exacta.⁷

De este modo, la solución para nuestro conjunto de N iones es una combinación lineal de los $3N$ **modos normales del sistema**, cada uno de los cuales está caracterizado por una frecuencia angular específica ω . Y cada uno de estos modos es independiente de los demás.

Y, como se ha dicho, esto es también cierto en el caso cuántico para el caso del cristal armónico, de manera que tendremos $3N$ osciladores con energías $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$, $n \in \mathbb{N}$, y la energía total del sistema será

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i.$$

- Recuérdese que en el caso de los electrones se usaba una dinámica semiclásica porque se cumplía que $\lambda_e \ll l$. En este caso, sin embargo, estamos interesados en todos los rangos de la longitud de onda de las vibraciones y es por ello que necesitamos hacer una descripción cuántica, pero con la ventaja de que la aproximación armónica nos permite describir el sistema directamente en términos de sus modos normales.

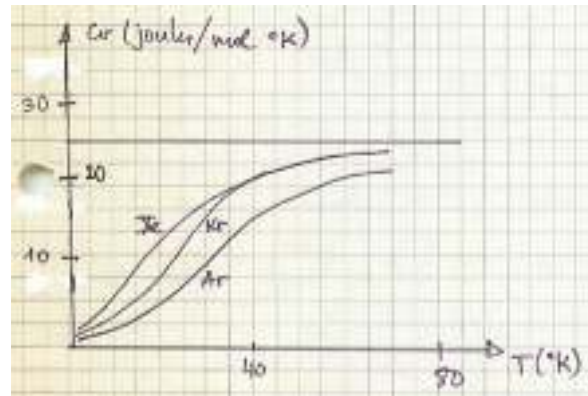


FIGURA c_v de los gases nobles

⁶ En ese límite los movimientos atómicos han de tener muy pequeña amplitud, por lo que la aproximación armónica debe ser muy buena.

⁷ Esto se ha estudiado previamente en otras asignaturas relacionadas con la Mecánica, por ejemplo en *Vibraciones y Ondas*.

7.3. MODOS NORMALES DE UN CRISTAL DE BRAVAIS UNIDIMENSIONAL CLÁSICO

Consideraremos un conjunto de N iones de masa M sobre una red de Bravais unidimensional de separación a . Llamamos u_n a la separación del ión situado en la posición na respecto a su posición de equilibrio.

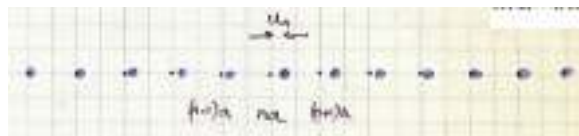


FIGURA Cristal Bravais 1D

Estamos interesados en describir los modos longitudinales⁸ del sistema.⁹ Si la interacción entre los iones solo se realiza entre **primeros vecinos**, la energía potencial armónica es

$$U^{arm} = \frac{1}{2}K \sum_n (u_n - u_{n+1})^2 \quad \text{siendo } K = \Phi''(a),$$

y donde $\Phi(x)$ es la interacción entre dos iones separados una distancia x . La ecuación de movimiento del sistema es

$$M\ddot{u}_n = -\frac{\partial U^{arm}}{\partial u_n} = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}),$$

que es justamente la ecuación que cumpliría u_n si cada ión estuviera conectado a sus vecinos mediante muelles sin masa y de constante K .

Como ya hemos comentado otras veces, no estamos interesados en efectos de superficie (aquí de borde o extremo de la cadena de átomos), de manera que podemos escoger la manera matemáticamente más idónea para tratar los iones que están justo en los extremos. Por eso, las condiciones de contorno de Born-von Karman son prácticas:

$$u_{N+a} = u_1 \quad u_0 = u_N.$$

Buscamos una solución extendida a toda la cadena, del tipo onda viajera $\exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$, lo que significa en este caso que el ión n situado en na se mueve según la ley

$$u_n(t) \propto e^{i(qna - \omega t)}$$

y las condiciones de contorno nos dicen que **no todos** los valores de q son válidos, pues deben cumplir que $e^{iqNa} = 1$, o lo que es igual,

$$q = \frac{2\pi m}{a N} \quad m \in \mathbb{Z}.$$

Como $u_n(q, t) = u_n(q \pm \frac{2\pi}{a}, t)$, entonces **solo hay N valores de q permitidos por las c.c. que dan lugar a soluciones distintas.**

Escogeremos aquellos valores de q que están entre $-\pi/a$ y π/a (esto es, todos los que están dentro de la PZB).

Si ahora sustituimos $u_n(t) \propto e^{i(qna - \omega t)}$ en la ec. de movimiento,

$$-M\omega^2 e^{i(qna - \omega t)} = -K(2 - e^{-iqa} - e^{iqa}) e^{i(qna - \omega t)} \implies M\omega^2 = 2K(1 - \cos qa)$$

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos qa)}{M}} \implies \omega(q) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

que nos da la **relación de dispersión**¹⁰ del sistema .

⁸ El tratamiento matemático es idéntico para modos longitudinales y para modos transversales; solamente hay que considerar que las constantes de fuerza serán diferentes.

⁹ En un cristal tridimensional, esto significaría que queremos describir las vibraciones de los iones que se propagan en aquellas direcciones en las que la polarización de la onda es o bien puramente transversal o bien puramente longitudinal (en direcciones más generales de propagación, la polarización no es ni una cosa ni otra). Esto nos reduce a las direcciones [100], [110] y [111] de un cristal cúbico, en las que al propagarse la vibración hay planos enteros de iones que vibran en fase, de forma que el movimiento es unidimensional.

¹⁰ Que es la forma que tiene la función $\omega(q)$

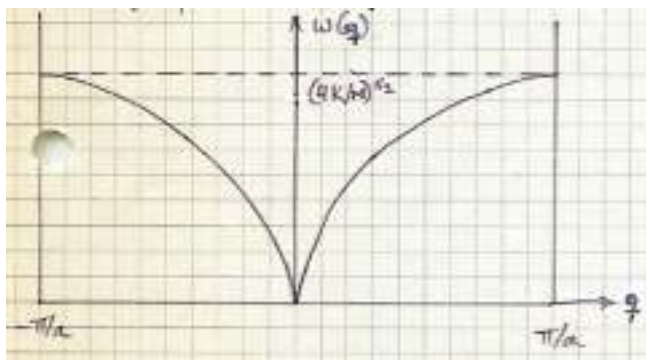


FIGURA Relación de dispersión.

Como hay N valores permitidos de q y dos posibles movimientos¹¹ de los iones para cada q , tenemos en total $2N$ soluciones independientes. Como podemos especificar N posiciones iniciales y N velocidades iniciales, está claro que podemos construir una combinación lineal de las $2N$ soluciones que las verifiquen, y encontrar la solución completa al problema planteado.¹² Sin embargo, solamente hay N modos normales ya que el coseno y el seno difieren solo en una fase.

La **velocidad de fase** de la onda es $c = \omega/q$ y su **velocidad de grupo** se calcula mediante $\partial\omega/\partial q$ (ambas dependen de la relación de dispersión y, en general, no son constantes). En la curva de dispersión, dada en la figura, donde se observa que¹³

$$\begin{aligned} \frac{\partial\omega}{\partial q} &= 0 & \text{para } q &= \pm\pi/a \\ \omega(q) &= a\sqrt{K/M} |q| & \text{en el límite en que } q &\ll \pi/a \end{aligned}$$

Esta última relación lineal (cuando $q \ll \pi/a$) es la relación de dispersión habitual para ondas luminosas y acústicas en medios continuos.

Podemos, pues, concluir que a causa de que el sistema que estamos tratando es discreto (y no continuo) ya no existe la linealidad $\omega \propto q$ y se produce la «dispersión».

- Si incluimos **interacciones con más vecinos** (esto es, vamos más allá de la aproximación de primeros vecinos) la relación $\omega(q)$ es más compleja, pero sigue habiendo N modos normales $u_n(t) \propto e^{i(qna - \omega t)}$, verificándose también que para el límite $q \rightarrow 0$ la relación de dispersión sigue siendo lineal, $\omega(q) \propto q$, y que para $q = \pm\pi/a$ entonces $\partial\omega/\partial q = 0$.
- Del mismo modo se tratan las **vibraciones transversales**, que suelen tener una frecuencia mas baja (la constante de muelle es más «blanda» en ese caso).

7.4. MODOS NORMALES DE UNA RED UNIDIMENSIONAL CON BASE

Este estudio (como también se ha dicho en el caso anterior) es válido también para cristales tridimensionales en los que cada uno de los planos perpendiculares a la dirección de propagación contienen solamente un tipo de iones. Estos planos se encuentran, por ejemplo, para la dirección [111] de la estructura del NaCl y la dirección [100] de la estructura del CsCl.

¹¹ Se trata de los movimientos (linealmente independientes) $\cos(qna - \omega t)$ y $\sin(qna - \omega t)$

¹² En un sistema tridimensional, una vibración general de la red, pues, se puede describir como

$$\sum_{q>0} (A_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} + A_q^* e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}),$$

donde $A_q \propto e^{-i\omega t}$. Nota: estas dos exponenciales son también linealmente independientes, y por tanto sirven como una base como lo eran antes el sin y el cos.

¹³ Si $q = \pm\pi/a$ se obtiene una onda estacionaria (¡verifíquese que es cierto!) y por lo tanto se obtiene $\partial\omega/\partial q = 0$.



FIGURA Red 1D con base doble.

Supongamos, pues, una red de Bravais con base de dos iones, situados en el equilibrio en na y en $na + d$, respectivamente. En el caso general, los iones son distintos y $d \leq a/2$, de manera que la fuerza entre los iones depende de si la separación entre ellos es d o $a - d$. Para simplificar, sin embargo, vamos a suponer que los iones tienen la **misma masa** y que solamente hay interacción entre **primeros vecinos**. Hay, pues, dos constantes de fuerza, G y K , con $K \geq G$.¹⁴

El potencial armónico del cristal es

$$U^{\text{arm}} = \frac{K}{2} \sum_n \left[u_n^{(1)} - u_n^{(2)} \right]^2 + \frac{G}{2} \sum_n \left[u_n^{(2)} - u_{n+1}^{(1)} \right]^2,$$

donde $u_n^{(1)}$ es el desplazamiento del ión cuya posición de equilibrio es na , mientras que $u_n^{(2)}$ es el del ión con posición de equilibrio $na + d$.

Las ec. de movimiento son

$$M\ddot{u}_n^{(1)} = -\frac{\partial U^{\text{arm}}}{\partial u_n^{(1)}} = -K \left[u_n^{(1)} - u_n^{(2)} \right] - G \left[u_n^{(1)} - u_{n-1}^{(2)} \right]$$

$$M\ddot{u}_n^{(2)} = -\frac{\partial U^{\text{arm}}}{\partial u_n^{(2)}} = -K \left[u_n^{(2)} - u_n^{(1)} \right] - G \left[u_n^{(2)} - u_{n+1}^{(1)} \right].$$

Si queremos una solución que se propague por toda la red, la solución ha de ser una onda que tenga una frecuencia angular ω y un vector de onda q iguales (es la misma onda viajera para toda la red) tanto para $u_n^{(1)}$ como para $u_n^{(2)}$.¹⁵

$$u_n^{(1)} = \epsilon_1 e^{i(qna - \omega t)} \quad u_n^{(2)} = \epsilon_2 e^{i(qna - \omega t)}.$$

Aquí ϵ_1 y ϵ_2 especifican el movimiento relativo de cada ión en la celda primitiva, pues lo que es periódico es dicha celda primitiva.

Sustituyendo en las ec. de movimiento,

$$\begin{aligned} [M\omega^2 - (K + G)] \epsilon_1 + [K + Ge^{-iqa}] \epsilon_2 &= 0 \\ [K + Ge^{iqa}] \epsilon_1 + [M\omega^2 - (K + G)] \epsilon_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7.3)$$

que es un sistema de ec. homogéneas en ϵ_1 y ϵ_2 que han de tener una solución no trivial (esto es, distinta de cero). Esto obliga a igualar a cero el determinante de los coeficientes, obteniéndose que

$$[M\omega^2 - (K + G)]^2 = |K + Ge^{-iqa}|^2 = K^2 + G^2 + 2KG \cos qa$$

o, haciendo un poco de álgebra,

$$(M\omega^2)^2 - 2m\omega^2 (K + G) - 2KG (\cos qa - 1) = 0.$$

¹⁴ Las constantes de fuerza corresponden a las segundas derivadas $\Phi''(a - d)$ y $\Phi''(d)$.

¹⁵ Uno estaría tentado de escribir

$$u_n^{(2)} = e^{i(q(na+d) - \omega t)} = u_n^{(1)} e^{iqd}$$

que es una expresión parecida a $u_n^{(2)} = \epsilon_2 e^{i(qna - \omega t)}$. Sin embargo, ya dado que $q_{\text{max}} = \pi/a$ y $d < a$, la exponencial e^{iqd} nunca puede valer -1 (esto es, que $qd = \pi$), por lo que los iones 1 y 2 **no** pueden vibrar en oposición de fase. Por tanto, la introducción de ϵ_1 y ϵ_2 permite dar más flexibilidad a la onda viajera del cristal, incluyendo **cualquier** desfase entre 1 y 2.

La solución de esa ecuación de segundo grado nos da la relación de dispersión $\omega^2(q)$

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{K+G}{M} \pm \frac{\sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos qa}}{M},$$

que se representa en la figura.

Cada una de las curvas $\omega(q)$ se llaman **ramas** de la relación de dispersión.¹⁶ Observamos, pues, que cuando tenemos dos átomos o iones en la base aparecen una segunda rama (la **rama óptica**), que se añade a la **rama acústica** que ya habíamos obtenido en el caso del cristal de Bravais.

Sustituyendo estos valores de ω^2 en las ecuaciones (7.3) que nos relacionan ϵ_1 y ϵ_2 se obtiene

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \mp \frac{K + Ge^{iqa}}{|K + Ge^{iqa}|}$$

para cada uno de los N valores de q permitidos. Hay, por lo tanto, $2N$ modos posibles en el cristal (dos soluciones para cada q), de acuerdo con los $2N$ grados de libertad del sistema.

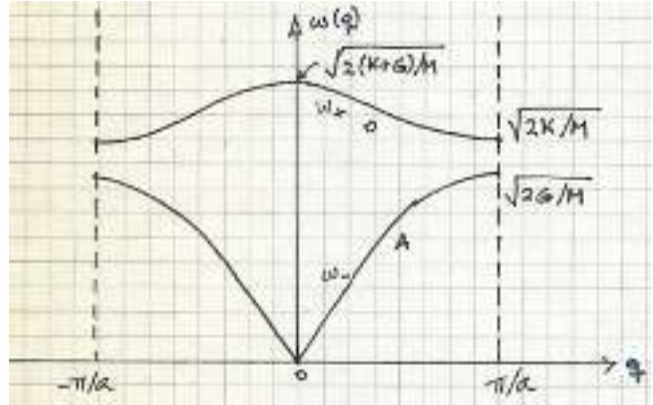


FIGURA Relación de dispersión 1D para base doble

Vamos ahora a estudiar las dos soluciones ω_+ y ω_- desarrollando dichas soluciones para $q \rightarrow 0$ y para $q \rightarrow \pi/a$.

- (a) Para $q \ll \pi/a$ se tiene que $\cos qa \simeq 1 - \frac{(qa)^2}{2}$ y

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - \mathcal{O}(qa)^2 \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad \text{los iones están desfasados } 180^\circ \text{ dentro de cada celda}$$

$$\omega_- = \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}} qa \quad \epsilon_1 = +\epsilon_2 \quad \text{los iones se mueven en fase dentro de cada celda}$$

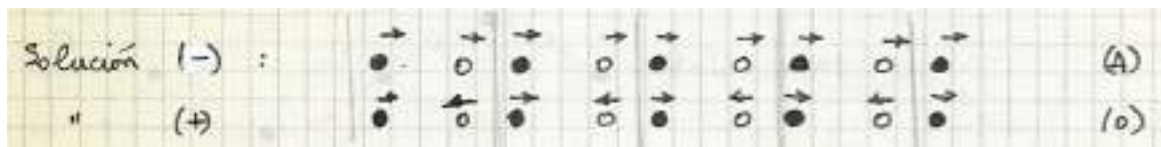


FIGURA Movimiento de la base doble ($q \ll \pi/a$)

- (b) Para $q = \pi/a$ se tiene

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2K}{M}} \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \quad \text{los iones están desfasados } 180^\circ \text{ dentro de cada celda}$$

$$\omega_- = \sqrt{\frac{2G}{M}} \quad \epsilon_1 = +\epsilon_2 \quad \text{los iones se mueven en fase dentro de cada celda}$$

Ahora bien, para $q = \pi/a$

$$\frac{u_n}{u_{n+1}} \propto \frac{e^{iqna}}{e^{iq(n+1)a}} = e^{-i(\pi/a)a} = e^{-i\pi} = -1$$

y por tanto los movimientos en las celdas vecinas están desfasados 180° .

¹⁶ La solución ω_+ se llama **rama óptica** (O) y la ω_- se llama **rama acústica** (A).

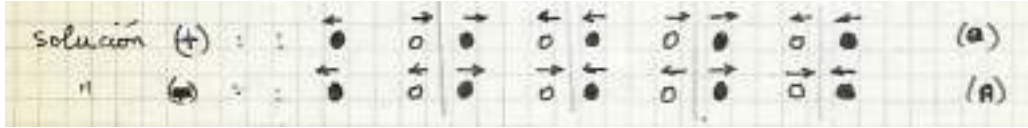


FIGURA Movimientos de la base doble ($q = \pi/a$, modos longitudinales)

En el caso de polarización transversal, el movimiento sería el de la figura.

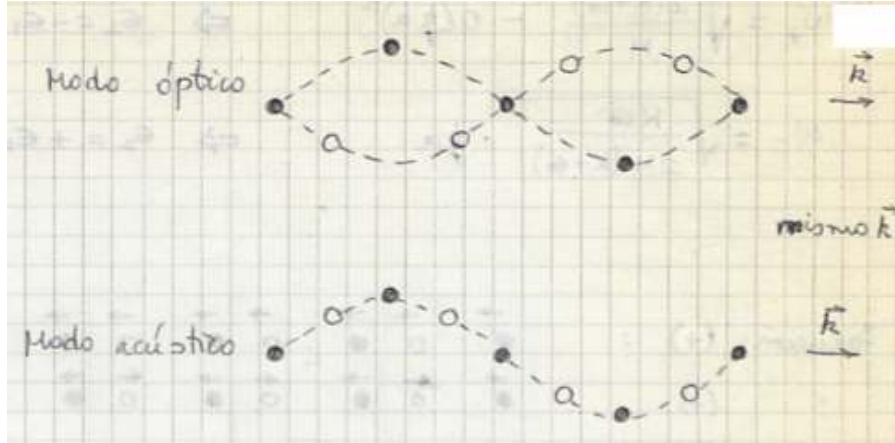


FIGURA Movimientos de la base doble ($q = \pi/a$, modos transversales)

Como vemos, en la rama óptica, tanto para $q \rightarrow 0$ como para $q = \pi/a$, los iones vibran desfasados en 180° : vibran uno contra otro pero con su centro de masas fijo.

En el caso de cristales iónicos, los dos iones tienen cargas de signo opuesto y por lo tanto este tipo de movimiento lo podremos excitar con el campo eléctrico de una OEM, y por ese motivo esta rama recibe el nombre de *rama óptica*. Este fenómeno es el que está asociado a la reflectividad de los cristales iónicos que mencionábamos en la introducción al tema.

- (c) Supongamos ahora que una de las constantes de muelle de una de las interacciones sea mucho mayor que la otra ($K \gg G$). En este caso, desarrollando la relación de dispersión, tenemos

$$\begin{aligned} \omega_+ &= \sqrt{\frac{2K}{M}} [1 + \mathcal{O}(G/K)] & \epsilon_1 &\simeq -\epsilon_2 & \text{(rama óptica)} \\ \omega_- &= \sqrt{\frac{2G}{M}} [1 + \mathcal{O}(G/K)] \left| \sin\left(\frac{1}{2}qa\right) \right| & \epsilon_1 &\simeq \epsilon_2 & \text{(rama acústica)} \end{aligned}$$

Por tanto:

- la **rama óptica** apenas presenta variación con $\mathbf{q}$ y su frecuencia es la de la vibración de una molécula diatómica con dos masas M unidas mediante un resorte de constante K .

Esto se puede comparar con el método de electrones fuertemente ligados, donde un acoplamiento débil entre los orbitales da lugar a bandas estrechas: aquí un acoplamiento débil entre las celdas da una relación de dispersión plana.

- la **rama acústica** es prácticamente igual a la de una cadena de átomos de masa $2M$ unidos mediante un resorte débil de constante G (como K es muy grande, $\epsilon_1 = \epsilon_2$, de forma que los iones se mueven en la celda con la misma fase).

- (d) En general, y según lo dicho más arriba, puede ocurrir que las fuerzas internas de la base («molécula») dominen los modos ópticos, con lo que esa rama óptica será estrecha y separada de las ramas acústicas. La velocidad de grupo de esta rama es pequeña (ya que es muy plana), por lo que jugará un papel muy pequeño en el transporte de energía a través de la red cristalina.

• Caso tridimensional

En el caso tridimensional, si llamamos p al número de iones de la base, hay $3p$ modos normales para cada valor de $\mathbf{q}$.

De estas $3p$ ramas, tres de ellas son acústicas (para ellas, en el límite $q \rightarrow 0$ la relación de dispersión es lineal, $\omega(q) \propto q$) y todas las $3p - 3$ restantes son ópticas (en las que $\omega(q = 0) \neq 0$).

Nótese que esto es una generalización al caso cristalino de las vibraciones en una molécula con p átomos: la molécula tiene tres grados de libertad de traslación y $3p - 3$ grados de libertad de vibración.

En este caso 3D no solamente hay que considerar las relaciones de dispersión $\omega_s(\mathbf{q})$ en distintas direcciones de $\mathbf{q}$, sino también estudiar cómo varía la polarización $\epsilon_s(\mathbf{q})$ en función de la dirección de propagación $\mathbf{q}$.

En un medio isótropo, se sabe que se pueden escoger las soluciones de forma que, para cada q , una de las ramas esté polarizada a lo largo de la dirección de q (esto es, $\epsilon \parallel \mathbf{q}$) y las otras dos ramas polarizadas perpendicularmente a ella ($\epsilon \perp \mathbf{q}$): hay dos ramas transversales y una longitudinal.

Cuando la isotropía desaparece (y un cristal es un medio claramente anisótropo) esto no es cierto en general, pero se sigue verificando el que haya una rama longitudinal y dos transversales para ciertas direcciones de alta simetría de la PZB. Es por esa razón que se sigue hablando de ramas longitudinales y transversales incluso en direcciones distintas a esas de alta simetría. En este sentido, es interesante comprar la propagación de las OEM en medios anisótropos, conocida en las asignaturas de Óptica (ejes principales, etc.) con la discusión anterior.

• Nota sobre ramas acústicas y constantes elásticas

Las vibraciones de larga longitud de onda correspondientes a una rama acústica pueden relacionarse con las constantes elásticas del cristal, ya que producen tensiones uniformes sobre volúmenes grandes del cristal (desde un punto de vista microscópico).

- En un cristal cúbico, con una vibración propagándose a lo largo del eje OX que coincide con un eje cúbico del cristal, si la onda es longitudinal se tiene una onda de compresión, sin que aparezcan tensiones laterales (véase la figura).

Si llamamos *módulo axial* C_{11} a la magnitud que relaciona la fuerza sobre el plano cristalino con la elongación de la vibración,

$$F_x = C_{11} \frac{\partial u_x}{\partial x},$$

tendremos

$$\begin{aligned} F_x(x + \delta x) - F_x &= \frac{\partial F_x}{\partial x} \delta x \\ \Rightarrow \rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}, \end{aligned}$$

siendo ρ la densidad del medio.

Esta ec. de movimiento macroscópica nos proporciona la velocidad de estas ondas longitudinales elásticas, $\sqrt{C_{11}/\rho}$, que debe ser coincidente con el límite $q \rightarrow 0$ de las vibraciones cristalinas que hemos estudiado.

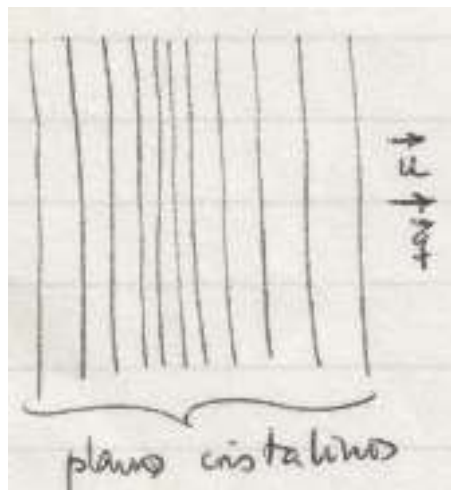


FIGURA: Onda longitudinal

- Por otra parte, si seguimos pensando en una vibración propagándose a lo largo del mismo eje OX (que es coincidente con un eje cúbico del cristal), si la onda es transversal (véase la figura) aparece una tensión de cizalladura relacionada con el *módulo de rigidez* C_{44} . Si se define

$$F_x = C_{44} \frac{\partial u_y}{\partial x} \quad F_x(x + \delta x) - F_x = \frac{\partial F_x}{\partial x} \delta x \quad \Rightarrow \quad \rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = C_{44} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2},$$

que corresponde a una ecuación de una onda cuya velocidad es $\sqrt{C_{44}/\rho}$.



FIGURA: Onda transversal

- En otras direcciones, sin embargo, las velocidades de la onda se relacionan de una forma mucho más complicada con los distintos coeficientes de rigidez del material.

7.5. MEDIDA DE LOS MODOS NORMALES. DISPERSIÓN DE NEUTRONES POR UN CRISTAL

Hasta ahora hemos estado discutiendo desde un punto de vista teórico las relaciones de dispersión de los modos normales de un cristal. Y lo hemos venido haciendo en base a unas *constantes elásticas* del cristal (las $D_{\mu,\nu}$, K , G , etc.) que en principio nos son desconocidas y que sabemos que son difíciles de calcular.

Por eso es importarse plantearse si es posible medir experimentalmente dichas relaciones de dispersión, $\omega(\mathbf{q})$.

Si hacemos incidir un haz de neutrones sobre un cristal, cabe esperar que los neutrones¹⁷ atraviesen sin excesiva dificultad el cristal. En efecto, los neutrones no tienen carga eléctrica y por consiguiente no interactúan con los electrones.¹⁸ Por consiguiente, los neutrones que atraviesen el cristal deben haber interactuado con la posición de los iones del mismo (que contienen a los núcleos), esto es, con los fonones.

Si se interpreta entonces que la energía perdida o ganada por un neutrón al atravesar el cristal se debe a la creación o absorción de fonones, al medir los ángulos y las energías de salida de los neutrones resultantes se puede extraer información directa sobre el espectro de los fonones.

Supongamos que $\mathbf{p}$ es el momento inicial de un neutrón incidente de energía $E = p^2/2M_n$, que sale del cristal con momento $\mathbf{p}'$ y energía $E = p'^2/2M_n$. Supongamos además que la dinámica de los iones del cristal se puede describir en la aproximación armónica, y que al comienzo del experimento el sólido está en un estado en el que hay $n_{\mathbf{q},s}$ fonones del tipo $\mathbf{q}, s$ (que simplifcadamente representamos por $n_{\mathbf{q},s}$). Si al final el estado del sólido es $n'_{\mathbf{q},s}$, tendremos que

$$E' - E = - \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} \Delta n_{\mathbf{q},s} \quad \Delta n_{\mathbf{q},s} = n'_{\mathbf{q},s} - n_{\mathbf{q},s}, \quad (7.4)$$

de forma que, si hay absorción de fonones, tendremos que $E' > E$ y que $n_{\mathbf{q},s} > n'_{\mathbf{q},s}$.

¹⁷ Los neutrones solo interactúan fuertemente con los núcleos, que ocupan del orden de 10^{-15} del volumen.

¹⁸ Salvo mediante acoplamiento con algún posible momento magnético, lo que tiene importancia para el estudio experimental de los sólidos con propiedades magnéticas.

Por otra parte, la interacción neutrón-ión, dentro de una aproximación en la que suponemos que está descrita por una interacción de pares, es

$$H_{n-i} = \sum_{\mathbf{R}} W(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R}))$$

siendo $\mathbf{r}$ la coordenada de posición del neutrón. Esta interacción no varía si cambiamos $\mathbf{r}$ por $\mathbf{r} + \mathbf{R}_0$, con $\mathbf{R}_0 \in \text{RD}$, y $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ por $\mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)$, ya que

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} W(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0 - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)) &= \sum_{\mathbf{R}} W(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)) \\ &= \sum_{\mathbf{R}'} W(\mathbf{r} - \mathbf{R}' - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) = H_{n-i} \end{aligned}$$

Esta simetría del hamiltoniano implica la existencia de una ley de conservación (que no se demuestra aquí) que podemos escribir como

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = - \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \mathbf{q} \Delta n_{\mathbf{q},s} + \hbar \mathbf{G} \quad \text{con } \mathbf{G} \in \text{RR}. \quad (7.5)$$

Si definimos el «**momento cristalino**» del fonón como $\hbar \mathbf{q}$, entonces la ley de conservación nos dice que el cambio de momento del neutrón es igual al que se verifica en el momento cristalino de todos los fonones, salvo un vector de la RR.

Hay que recalcar, pues:

- **a)** La existencia de un momento cristalino de los fonones **no** implica que el cristal tenga realmente momento que proviene de los fonones.
- **b)** De igual manera, en aquellos procesos en los que aparezcan fonones y electrones, el momento cristalino del sistema «fonones + electrones» se conserva, salvo en una cantidad $\hbar \mathbf{G}$.

• Así, pues, tenemos dos leyes de conservación (7.4) y (7.5) de las que se puede extraer información acerca de las relaciones de dispersión $\omega(\mathbf{q})$. Para verlo claramente estudiaremos varios casos:

a) No hay colisión con fonones. En este caso la energía final del cristal es igual a la inicial, de modo que tampoco cambia la energía del neutrón: la colisión es elástica. Por tanto, $\mathbf{p}' - \mathbf{p} = \hbar \mathbf{G}$, siendo $\mathbf{G} \in \text{RR}$ y siendo $\mathbf{p}'$ y $\mathbf{p}$ los momentos lineales del neutrón incidente y saliente. Si llamamos $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}'$ y $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ se cumple que o bien $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ o bien $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, que coinciden con las dos condiciones de von Laue para la dispersión de rayos X. Esto era de esperar ya que un neutrón de momento $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ puede interpretarse como una onda plana de vector de onda $\mathbf{k}$, de manera que su dispersión es equivalente a la colisión elástica de una onda electromagnética que describen las condiciones de von Laue.

Por tanto, la dispersión de neutrones con una red, sin creación ni absorción de fonones, da la misma información acerca de la estructura cristalina que la dispersión de rayos X.

b) Colisión con un fonón. En este caso podemos distinguir:

$$\begin{aligned} \text{absorción de un fonón} \quad E' &= E + \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} + \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{G} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{emisión de un fonón} \quad E' &= E - \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} - \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{G} \end{aligned}$$

en los casos en los que se absorbe o se emite un fonón de la rama s con vector de onda $\mathbf{q}$.

Como resulta que $\omega_s(\mathbf{q} \pm \mathbf{G}) = \omega_s(\mathbf{q})$ para todo $\mathbf{G} \in \mathbf{RR}$, podemos escribir la conservación de la energía como

$$\begin{aligned} \text{se absorbe un fonón} \quad \frac{p'^2}{2M_n} &= \frac{p^2}{2M_n} + \hbar \omega_s\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar}\right) \\ \text{se emite un fonón} \quad \frac{p'^2}{2M_n} &= \frac{p^2}{2M_n} - \hbar \omega_s\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (7.6)$$

Experimentalmente, se conocen tanto $\mathbf{p}$ como $E = p^2/2M_n$. Por consiguiente, si sabemos la forma de $\omega_s(\mathbf{q})$, las ecuaciones (7.6) nos darán el valor de $\mathbf{p}'$. Ahora bien, en general, si tenemos una ecuación (una de las (7.6)) que nos relaciona las tres componentes de $\mathbf{p}'$, quiere decirse que la ecuación especifica un conjunto de superficies en el espacio $\mathbf{p}'$, ya que estamos eligiendo $\mathbf{p}'$ en ese espacio pero exigimos que verifique una de las ecuaciones (7.6)

En resumen, si seleccionamos una dirección determinada para observar los neutrones dispersados por el cristal, entonces solo observaremos un conjunto **discreto** de energías E' correspondientes a $E' = p'^2/2M_n$. En estas condiciones podemos medir $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$ y $E' - E$, con lo que sabemos por la ec. (7.6) que el cristal tiene un modo normal de frecuencia $(E' - E)/\hbar$ y cuyo vector de onda es $\pm(\mathbf{p}' - \mathbf{p})/\hbar$.

Variando la energía incidente, la orientación del cristal y la dirección en la que detectamos los neutrones de salida podemos conseguir resultados experimentales que nos permitan obtener el espectro de fonones de la muestra. Esto es cierto, claro está, si es posible distinguir los neutrones difractados por un proceso en el que intervenga un único fotón de aquellos procesos en los que participan dos o más fonones.

c) Colisión con dos fonones. En este tipo de procesos el neutrón puede absorber o emitir dos fonones al tiempo, o absorber un fonón y emitir otro (en este último caso se puede interpretar que el neutrón colisiona con un fonón).

Si nos fijamos en un proceso en el que se absorban dos fonones, las leyes de conservación son

$$E' = E + \hbar\omega_s(\mathbf{q}) + \hbar\omega_{s'}(\mathbf{q}')$$

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{q}' + \hbar\mathbf{G}$$

y nos queda que

$$E' = E + \hbar\omega_s(\mathbf{q}) + \hbar\omega_{s'}\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{q}\right) \quad (7.7)$$

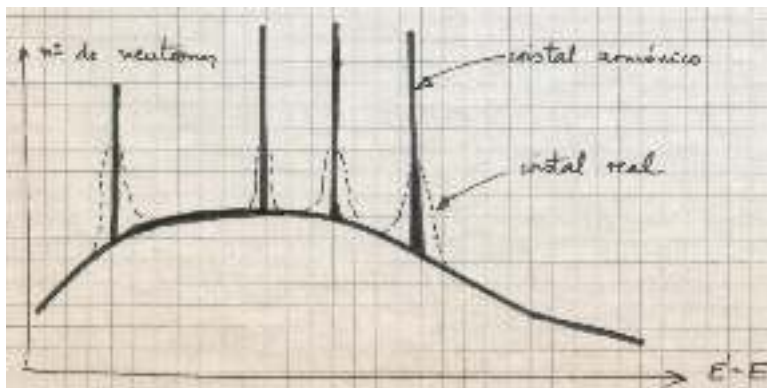


FIGURA: Fondo continuo multifonónico y picos monofonón

Esta ecuación (7.7) nos dice que **si el valor de $\mathbf{q}$ estuviera determinado**, y si fijamos una dirección de detección, los neutrones dispersados solo aparecerán con energías discretas. Si embargo,

$\mathbf{q}$ es el vector de onda de uno de los fonones absorbidos y no lo podemos fijar: variará a lo largo de toda la PZB y las energías de salida de los neutrones en la dirección de detección variarán con esta variación de $\mathbf{q}$.

Esto nos indica que los neutrones dispersados por este proceso doble serán detectados en una dirección determinada con una distribución **continua** de energía.

Evidentemente, eso no solo ocurre en el caso de procesos con dos fonones, sino en todos los casos en los que intervengan más de un fonón, pues tendremos más variables indeterminadas que ecuaciones provenientes de las leyes de conservación. Por lo tanto, siempre será posible distinguir los procesos en los que interviene solamente un fonón, ya que en ese caso contribuyen con picos bien definidos para determinadas energías, frente a la distribución continua de los procesos multifonónicos.

Por otra parte, los resultados experimentales de la difracción de neutrones no dan picos tan abruptos como los que hemos discutido para los procesos de un solo fonón (serían funciones δ de Dirac), sino que estarían suavizados por los procesos a varios fonones. La razón de ello estriba en que los cristales reales no son armónicos, de manera que los estados estacionarios de la aproximación armónica no son estados estacionarios en el cristal real, así que el cristal real no estará en un estado definido por un conjunto bien determinado de números de ocupación de fonones, sino en una combinación lineal de tales estados.

En todo caso, sin embargo, los picos se suelen reconocer con claridad. Esto se debe a que si la aproximación armónica es suficientemente buena para que la descripción en términos de fonones siga siendo válida (esto es, que los estados estacionarios armónicos sean una buena aproximación a los exactos del cristal real), podemos seguir utilizándolos con una vida media finita τ_{fonones} que describe de una manera aproximada la evolución del estado estacionario armónico. Como esta vida media finita lleva asociada una incertidumbre del orden de $\hbar/\tau_{\text{fonones}}$ en la energía del fotón, esto relaja las leyes de conservación dadas por las ec. (7.6) que antes utilizábamos y hace aparecer los picos suavizados experimentales.

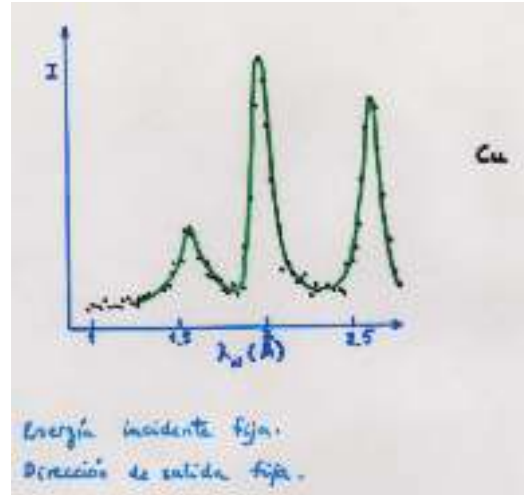


FIGURA: Dispersión de neutrones en Cu

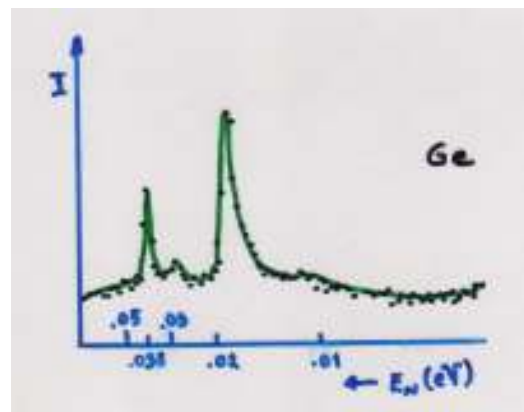


FIGURA: Dispersión de neutrones en Ge

CAPÍTULO 8

PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS SÓLIDOS

8.1. CALOR ESPECÍFICO DE LA RED

Ya se ha comentado que, al bajar la temperatura, el calor específico de todos los sólidos disminuye por debajo de su valor (clásico) a altas temperaturas. Además, para $T \rightarrow 0$ se observa que $c_v \rightarrow 0$, si bien se distinguen dos casos

a) Aislantes, en los que $c_v \propto T^3$

b) Metales, para los que es posible discernir dos contribuciones, $c_v \propto AT + BT^3$. Sabemos que el término lineal en T es debido al comportamiento de los electrones, como ya se estudió en el Tema en el que se trató el modelo de DS.

Este comportamiento no clásico tenemos que explicarlo con los métodos que hasta ahora hemos ido desarrollando. De hecho, la explicación que se consiguió al hacer una descripción cuántica constituyó uno de los primeros triunfos de la teoría cuántica del sólido (y de la teoría cuántica en general, pues el modelo de Einstein (1907) fue uno de los primeros éxitos fuera de la Física atómica).

En un sistema cuántico, la densidad de energía térmica de un sistema físico, u , la podemos expresar como

$$u(T) = \frac{1}{V} \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right],$$

donde T es la temperatura del cristal, $\beta \equiv 1/(k_B T)$, las ε_i son las energías de los estados estacionarios del hamiltoniano (para cristales de Bravais)

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}^2(\mathbf{R})}{2M} + U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mu, \nu} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}').$$

y la sumatoria $\sum_i$ está extendida a todos los estados i permitidos del sistema.

Como vamos a estudiar la dependencia $u(T)$ es claro que podemos tratar el hamiltoniano anterior sin necesidad de tener en cuenta la contribución U^{eq} , ya que ésta no depende de la temperatura.

También se ha comentado anteriormente que la descripción cuántica de las oscilaciones de un cristal armónico de Bravais con N iones puede hacerse considerando el cristal como constituido por $3N$ osciladores independientes, cada uno de los cuales tiene una relación de dispersión que ya hemos estudiado para casos con geometría sencilla (esos $3N$ osciladores independientes son los *modos normales* clásicos del cristal).

Por tanto, la contribución a la energía total de un modo normal caracterizado por el vector $\mathbf{q}$ y la rama s es

$$\left(n_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{q})$$

siendo $n_{\mathbf{q}s}$ el número de excitación del modo normal ($\mathbf{q}$ s) (es un número natural). La energía de un estado del cristal viene determinada por la suma de las energías de esos modos normales, esto es,

$$E = \sum_{\mathbf{q}s} \left(n_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{q}),$$

una vez que se especifican los números de excitación de cada uno de los $3N$ modos, de manera que la sumatoria $\sum_{\mathbf{q}}$ está extendida a la PZB y la $\sum_s$ a las $3p$ ramas del espectro vibracional (p es el número de átomos o iones de la base de la estructura cristalina).

En la teoría cuántica del campo electromagnético (CEM) se sabe que la energía de los estados permitidos de un modo normal del campo de radiación en una cavidad es $(n + 1/2)\hbar\omega$, siendo ω la frecuencia angular del modo.¹ Pero no se habla del número de excitación n del modo cuya frecuencia angular es ω , sino de la existencia de un número n de **fotones** cuya energía es $\hbar\omega$.

De la misma manera diremos que en un estado de vibración del cristal hay $n_{\mathbf{q}s}$ **fonones** de tipo s y con vector de onda $\mathbf{q}$. Esto es equivalente a decir que, de la misma manera que el fotón es la partícula del CEM, el **fonón** es la partícula del campo de la energía mecánica de vibración del cristal.²

La analogía no es sin embargo completa:

a) El número de modos para cada $\mathbf{k}$ del fotón es 2, mientras que hay $3p$ ramas distintas para cada $\mathbf{q}$ vibracional.

b) La frecuencia ω del fotón es proporcional a $|\mathbf{k}|$ y el fotón lleva un momento igual a $\hbar\mathbf{k}$. Ambas cosas **no** son ciertas para los fonones (recuerde la influencia del teorema de Bloch para el momento de una partícula en un cristal, etiquetada por un vector de onda).

c) En los fonones, $\mathbf{q}$ pertenece a la PZB, mientras que el $\mathbf{k}$ de los fotones es arbitrario. Por eso, y dado que hay $3p$ fonones para cada $\mathbf{q}$ y solamente 2 fotones para cada $\mathbf{k}$, las energías térmicas por unidad de volumen son:³

$$\sum_s \int_{\text{PZB}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1} \quad \text{para fonones}$$

$$2 \int_{\text{espacio } \mathbf{q}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c k}{\exp[\hbar c k/k_B T] - 1} \quad \text{para fotones}$$

Para el caso de un conjunto de fonones, el resultado que se obtiene para la energía es

$$u(T) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}s} \hbar\omega_s(\mathbf{q}) \left[f_s(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right] \quad \text{siendo} \quad f_s(\mathbf{q}) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1}.$$

Queda claro por la expresión que la función $f_s(\mathbf{q})$ nos da el número de excitación medio del modo normal ($\mathbf{q}$ s) a la temperatura T : es el **número de fonones del tipo $\mathbf{q}s$ que hay en el sistema en equilibrio térmico cuando la temperatura es T** .

El calor específico se evalúa directamente a partir de la energía del sistema, derivando respecto a la temperatura,

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}s} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1} \right] \quad (8.1)$$

y por lo tanto depende de las frecuencias $\omega_s(\mathbf{q})$ de los modos normales del sistema.

8.1.1. Límite de temperaturas altas

Si se cumple que $k_B T \gg \hbar\omega_s(\mathbf{q})$ para todas las frecuencias de los fonones, entonces todos los modos normales estarán con altos números de excitación. Si definimos $x \equiv \hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T$, y desarrollamos para $x \ll 1$,

$$\frac{1}{e^x - 1} \simeq \frac{1}{x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots} \simeq \frac{1}{x} \left[1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + \dots \right],$$

¹ Véase un repaso somero en el primer capítulo del texto *Física Cuántica I*, texto-base de la asignatura del mismo nombre.

² Se demuestra, además, que los **fonones son bosones** o partículas que obedecen la estadística de Bose-Einstein.

³ Sobre estos temas, recuerde los contenidos de las asignaturas *Termodinámica I* y *II*. En todo caso, los detalles más técnicos serán estudiados en la asignatura *Mecánica Estadística*.

nos queda

$$c_v \simeq \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}s} \frac{\partial}{\partial T} \left[\hbar \omega_s(\mathbf{q}) \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(\mathbf{q})} \right] = \frac{k_B}{V} \sum_{\mathbf{q}s} 1 = \frac{3Nk_B}{V},$$

al tomar solamente el primer término en la ecuación (8.1). Esta es la ley de Dulong y Petit clásica.

8.1.2. Límite de temperaturas bajas

Sabemos que para un cristal infinito el conjunto de vectores $\mathbf{q}$ permitidos por las condiciones de contorno de Born-von Karman se vuelve denso en la escala en la que el sumando de la ecuación (8.1) varía apreciablemente. Esto nos indica que el calor específico se puede escribir como

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{PZB}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left[\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1} \right].$$

A temperaturas muy bajas, los modos ópticos apenas contribuyen a la integral (ya que para ellos se cumple que $\hbar \omega_s(\mathbf{q}) \gg k_B T$) pero sí contribuyen las tres ramas acústicas, para las que $\hbar \omega_s(\mathbf{q}) \rightarrow 0$ si $q \rightarrow 0$. Por tanto, a esas temperaturas **solamente** contribuyen al calor específico las frecuencias $\omega_s(\mathbf{q})$ acústicas en el límite $q \rightarrow 0$ (onda larga).

Así, pues, para calcular el comportamiento del calor específico en este límite de bajas temperaturas, vamos a suponer que

1. Incluso en cristales con base poliatómica, solo consideraremos las ramas acústicas.
2. Reemplazamos $\omega_s(\mathbf{q})$ por $\omega_s(\mathbf{q}) = c_s(\hat{\mathbf{q}})q$, aproximación válida para $q \rightarrow 0$, ya que esos son los modos que contribuyen a c_v .
3. La integral sobre la PZB la extendemos a todo el espacio recíproco, ya que solamente hay contribución a la integral cuando $\omega_s(\mathbf{q}) \rightarrow 0$.

Estas tres suposiciones nos permiten escribir

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{PZB}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left[\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{PZB}} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left[\frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{q}})q}{\exp[\hbar c_s(\hat{\mathbf{q}})q/k_B T] - 1} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 c^3} \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \right), \end{aligned}$$

donde se ha definido una velocidad media c ,

$$\frac{1}{c^3} \equiv \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{c_s^3(\hat{\mathbf{q}})}, \quad (8.2)$$

promedio angular de las $c_s(\hat{\mathbf{q}})$ sobre la PZB y sobre las ramas,

Por consiguiente,⁴

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3 c^3} \frac{3}{2\pi^2} \frac{\pi^4}{15} \right) = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3. \quad (8.3)$$

⁴ Recuérdese que este resultado lo hemos obtenido para cualquier cristal, incluso con base.

En resumen, hemos encontrado un comportamiento proporcional a T^3 en el calor específico cuando $T \rightarrow 0$. Esto está de acuerdo con los resultados experimentales.⁵

Este comportamiento en T^3 es válido cuando $\hbar\omega_s(\mathbf{q}) \gg k_B T$ y estando $\omega_s(\mathbf{q})$ en la parte lineal del espectro, por lo que es evidente que $\mathbf{q}$ ha de estar cerca del origen de la zona y que la temperatura ha de ser extremadamente baja.

8.1.3. Modelo de Debye para temperaturas intermedias (cristal de Bravais).

Como la ley de Dulong y Petit clásica falla a temperaturas inferiores a la ambiente, es claro que hay un rango amplio de temperaturas en las que ninguno de los dos límites que acabamos de discutir es válido.

Para ello se propone el modelo de Debye, cuyas características son:

1. El modelo no toma en consideración el espectro de los fonones $\omega_s(\mathbf{q})$, y sustituye **todas** las ramas del espectro vibracional del cristal por tres ramas acústicas con una misma relación de dispersión lineal, $\omega = cq$ (aquí c , que tiene dimensiones de velocidad, representa *una* velocidad del sonido).
2. Además, en el modelo se sustituye la integral en la PZB por una **integral sobre una esfera de Debye de radio k_D que contiene los N vectores permitidos** por las c.c. de Born – von Karman.

Esto quiere decir que⁶

$$\frac{4}{3}\pi k_D^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}N \quad \Rightarrow \quad k_D^3 = 6\pi^2 n_i \quad n_i = \text{número de iones por unidad de volumen.}$$

El cálculo del calor específico usando el modelo de Debye queda entonces como ($x \equiv \hbar cq/k_B T$)

$$c_v^D = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{q^3 dq}{\exp[\hbar cq/k_B T] - 1} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3 c^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right) = c_v(\Theta_D, T), \quad (8.4)$$

donde se ha definido:

- la **frecuencia de Debye**, $\omega_D = ck_D$
- la **temperatura de Debye**, $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar ck_D$

La expresión anterior (8.4) nos da el calor específico a cualquier temperatura T en función de un único parámetro Θ_D .

Para $T \gg \Theta_D$, el calor específico $c_v(\Theta_D, T)$ se convierte en el de Dulong y Petit, $c_v = 3n_i k_B = 24,943 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Para el resto de las temperaturas, el calor específico de Debye (8.4) (que nos da un comportamiento bueno para $T \rightarrow 0$ y para $T \gg \Theta_D$) no tiene por qué tener buena concordancia con los experimentos. En realidad, nos da una fórmula de interpolación para el calor específico y nos bosqueja su variación con la temperatura.

• Cómo fijar el parámetro empírico Θ_D

Nótese que el parámetro Θ_D engloba el parámetro desconocido c que se ha utilizado hasta ahora, así

⁵ Y ese acuerdo es en ocasiones muy bueno. Por ejemplo, si medimos las constantes elásticas del cristal que están relacionadas directamente con las velocidades de fase que aparecen en la definición de c , podemos confrontar el c_v teórico con el experimental. En los haluros alcalinos se ha encontrado que, al comparar c calculada usando (8.2) mediante experimentos elásticos y c calculada mediante (8.3) con experimentos de calorimetría, el desacuerdo teoría-experimento es menor que los errores experimentales ($\sim 1\%$) y por consiguiente el acuerdo es perfecto.

⁶ Es interesante hacer notar que $k_D \sim k_F \sim k_{PZB}$ como puede comprobarse sin mucho esfuerzo.

que conviene estudiar cómo fijar este parámetro empírico que nos permite evaluar el calor específico a todas las temperaturas.

— Una de las maneras posibles de fijarlo es hacer coincidir $\lim_{T \rightarrow 0} c_v^D$ con el calor específico experimental a bajas temperaturas. En este límite, se cumple que $\Theta_D/T \rightarrow \infty$ y podemos aproximar la integral

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \simeq \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Sustituyendo en el calor específico.

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{10 \hbar^3 c^3} \right) = (\text{utilizando la def de } \Theta_D) = \frac{12}{5} \pi^4 n_i k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

Esta ecuación permite fijar el valor de Θ_D mediante los resultados experimentales del calor específico. Para los cristales de los haluros alcalinos se obtiene de este modo los valores de la siguiente tabla.

$\Theta_D (^{\circ}\text{K})$	F	Ce	Br	I
Li	730	422	—	—
Na	492	321	224	164
K	336	231	173	131
Rb	—	165	131	103

TABLA de temperaturas de Debye

— Otra alternativa para fijar la Θ_D es utilizar la definición de c que se ha dado antes,

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{c_s^3(\hat{q})}$$

y evaluar la Θ_D a partir de las constantes elásticas experimentales. La diferencia entre los resultados obtenidos mediante esta manera de proceder, en comparación con los de la manera de proceder anterior, no es muy grande y aproximadamente dentro del error experimental ($\sim 1 - 2\%$).

Podemos, además, suponer que la fórmula de Debye para c_v no es solo una fórmula de interpolación sino que da exactamente los valores de $c_v(T)$: en esta interpretación, el parámetro Θ_D depende también de la temperatura. Este procedimiento de dar una función $\Theta_D(T)$ en vez de $c_v(T)$ se utiliza a veces en la literatura.

Para estudiar el comportamiento del calor específico del modelo de Debye, hay que evaluar la integral que aparece en (8.4),

$$\begin{aligned} c_v^D(\Theta_D, T) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3 k_B^4 T^4}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right) \\ &= 9n_i k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned}$$

que nos da un comportamiento (puede consultarse alguna tabla matemática para estimar el valor de la integral, o realizarse numéricamente) como el de la figura.

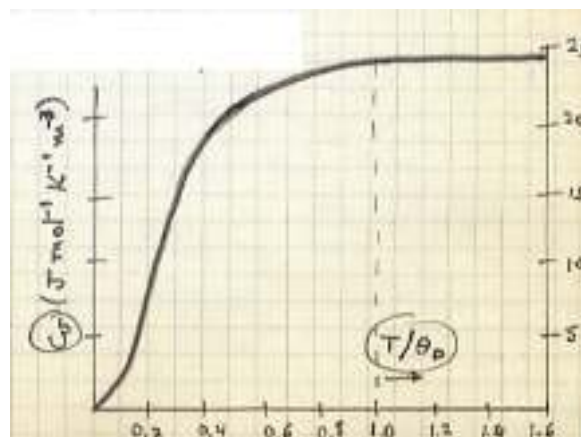


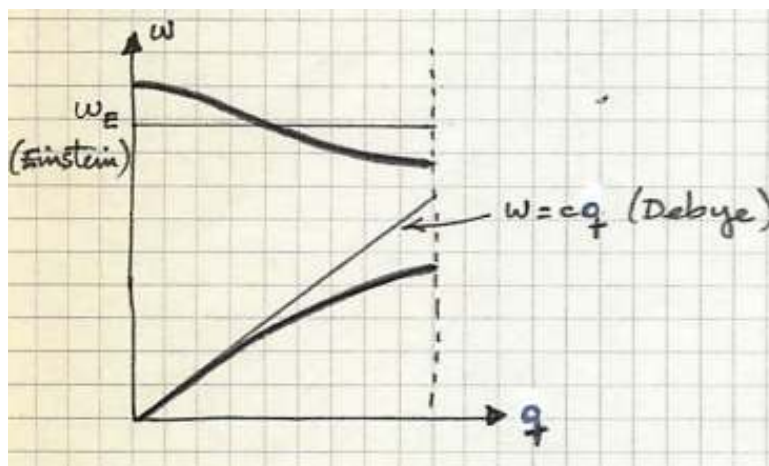
FIGURA c_v de Debye

8.1.4. Modelo de Einstein

Este modelo, anterior al de Debye, fue el primero que explicó el porqué de que el calor específico se anulara ($c_v \rightarrow 0$) a temperaturas bajas (que era un motivo de sorpresa para la física clásica).⁷ Además, el modelo de Einstein sirvió para demostrar que las oscilaciones mecánicas de los iones de un cristal están cuantizadas de la misma manera que los están los osciladores de la radiación de Planck.

A veces es útil tratar las ramas ópticas con este modelo, que supone que la frecuencia de los modos normales es una frecuencia constante ω_E , independiente de $\mathbf{q}$. Esto es debido a que en muchos casos las ramas ópticas tienen un rango de variación de frecuencias estrecho, de manera que pueden promediarse para usar un valor constante ω_E .

En la figura se ven una rama acústica (y su aproximación usando el modelo de Debye) y una rama óptica (y su aproximación con un modelo de Einstein)



FIGURA; Rama acústica y rama óptica
(aproximadas por un modelo de Debye y un modelo de Einstein)

8.1.5. Comparación de los calores específicos electrónico y vibracional (de la red)

En el modelo de Drude–Sommerfeld sabemos que el calor específico de los electrones viene dado a cualquier temperatura por

$$c_v^{\text{elec}} = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F}.$$

También sabemos que a temperatura ambiente se tiene que $c_v^{\text{elec}}/c_v^{\text{clas}} \sim 10^{-2}$. Además, a temperaturas muy bajas, el que proviene de las vibraciones de la red cristalina tiene la forma

$$c_v^{\text{vibr}} = \frac{12}{5} \pi^4 n_{\text{iones}} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

Para un metal, por consiguiente, el calor específico total cuando $T \rightarrow 0$ será

$$c_v^{\text{metal, total}} \sim AT + BT^3.$$

El número de electrones n de un metal es igual a $n = Zn_{\text{iones}}$ siendo Z la valencia del metal. Entonces,

$$\frac{c_v^{\text{elec}}}{c_v^{\text{vibr}}} = \frac{5}{24\pi^2} Z \frac{\Theta_D^3}{T^2 T_F},$$

⁷ Es al introducirse el modelo de Debye cuando se obtiene que $c_v \propto T^3$ cuando $T \rightarrow 0$.

de manera que si

$$T > T_0 \equiv 0,145 \left(\frac{Z\Theta_D}{T_F} \right)^{1/2} \Theta_D \quad \Rightarrow \quad c_v^{\text{vibr}}(T) > c_v^{\text{elec}}(T)$$

y dominan los fonones. Esto se produce a pocos grados Kelvin, ya que $T_F \gg \Theta_D$ y el valor de T_0 es pequeño.

8.1.6. La temperatura de Debye y los valores medios de los fonones

A la temperatura de Debye, prácticamente todo el espectro vibracional del sólido está excitado, hasta la frecuencia máxima $\omega_M \sim \omega_D$.

Esto significa que, si $T > \Theta_D$, un incremento en la temperatura no hará aparecer nuevos modos de vibración, sino que aumentará (la ocupación d)el número de modos excitados: otra manera de decirlo es que aumentará, por tanto, la energía total asociada a los modos ocupados, pero no la energía media de los fonones.

En particular, si se utiliza el modelo de Debye para estimar los valores medios de la energía $\langle \varepsilon_{\text{fonón}} \rangle$, al promediar la energía de cada modo (o fonón) se obtiene que

$$T \ll \Theta_D \quad \langle \varepsilon_{\text{fonón}} \rangle = \frac{\pi^2}{5} k_B T \quad \text{varía linealmente con } T$$

$$T > \Theta_D \quad \langle \varepsilon_{\text{fonón}} \rangle = \frac{2}{3} k_B \Theta_D \quad \text{no varía con } T$$

En consecuencia, la energía térmica de la red (que puede considerarse como el producto de la energía media $\langle \varepsilon_{\text{fonón}} \rangle$ multiplicada por el número de fonones $\langle n_{\text{fonón}} \rangle$) sirve para estimar de dependencia con la temperatura del número medio de fonones en el sistema,

$$T \ll \Theta_D \quad u_{\text{red}} \propto T^4 \quad \langle n_{\text{fonón}} \rangle \propto T^3$$

$$T > \Theta_D \quad u_{\text{red}} \propto T \quad \langle n_{\text{fonón}} \rangle \propto T$$

8.2. EFECTOS ANARMÓNICOS EN UN CRISTAL

En este apartado vamos a estudiar alguna de las propiedades físicas que aparecen al introducir las interacciones cristalinas anarmónicas, esto es, al desarrollar la energía potencial de interacción entre los iones más allá de la aproximación armónica.

Una demostración de la existencia de estos efectos anarmónicos son los experimentos de interacción fonón-fonón con el resultado de otro fonón. Algunos de ellos son:

- En un cristal de MgO se hace interaccionar un haz de fonones longitudinales de frecuencia ω_1 con otro haz paralelo cuya frecuencia es ω_2 . El resultado de la interacción es un tercer haz de fonones longitudinales de frecuencia $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, con una conversión de energía de un 70 % de la energía de los fonones incidentes en una longitud de interacción de 2 cm.
- Mediante un montaje experimental adecuado, se hacen interaccionar dos haces ultrasónicos estrechos

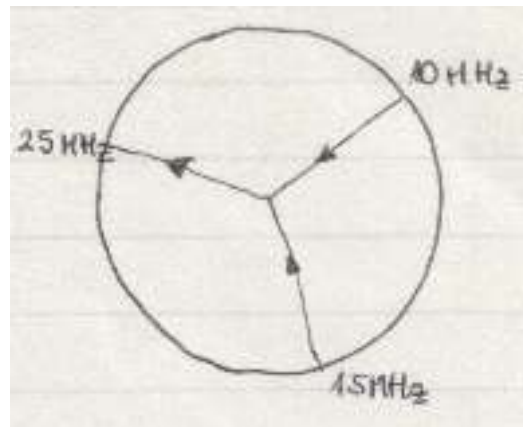


FIGURA: Colisión de fonones en un disco

de fonones en la zona central de un disco circular (véase la figura). Se observa que se genera un tercer haz en la zona de interacción solamente en aquellas direcciones que verifican tanto la conservación de la energía como del cuasimomento de los dos haces de fonones; los fonones del nuevo haz son resultantes de la interacción de los dos haces anteriores. En este caso, interacciona una onda longitudinal con otra transversal para dar lugar a fonones longitudinales.⁸

La interacción entre fonones puede explicarse de una manera sencilla. La presencia de un fonón en un cristal causa una perturbación periódica que modula, en el espacio y en el tiempo, las constantes elásticas del sólido, por medio de los términos anarmónicos del hamiltoniano.⁹ Esta ondulación ha de influir en cualquier otro fonón que se propague en el cristal, de modo que se produce, globalmente, una interacción entre los dos fonones. Vea la discusión un poco más detallada de la sección (8.2.2).

Además de los dos experimentos «directos» citados, existen otros fenómenos que requieren la inclusión de los términos anarmónicos en el hamiltoniano de los iones, ya que es bien conocido que algunas consecuencias físicas de la aproximación armónica no se cumplen con precisión en los cristales reales. Enumeramos ahora algunas de ellas.

1. No existe la expansión térmica de un cristal, ya que en la aproximación armónica la posición media de los iones no depende de la temperatura (coincide, para un cristal de Bravais, con el punto correspondiente de la RD).
2. Las constantes físicas adiabáticas e isothermas son iguales.
3. Las constantes elásticas no dependen de la presión y la temperatura.
4. La capacidad calorífica es constante a altas temperaturas ($T \gg \Theta_D$), pero experimentalmente no siempre se acerca al valor de Dulong y Petit. Como a esas temperaturas hay poca duda de la validez del cálculo clásico, es muy posible que estas diferencias se deban a que la aproximación armónica ya no es válida a esas temperaturas.
5. No existe interacción entre las oscilaciones de la red, pues en la aproximación armónica los modos normales son independientes. Eso lleva a que sería infinita la conductividad térmica de la red κ_{red} .
6. En la dispersión de neutrones por un cristal se obtienen picos de difracción (provocados por las leyes de conservación de los procesos de un solo fonón) con una anchura bien definida, lo que es una medida muy directa de los términos anarmónicos del hamiltoniano de los iones.

8.2.1. Expansión térmica de los cristales

En este apartado vamos a discutir de manera cualitativa, y sin entrar en detalles, la expansión térmica de un cristal. Solamente es posible esa expansión si se introducen términos anarmónicos en el tratamiento del cristal.

Para ello, supongamos un oscilador anarmónico clásico (estamos, pues, en el límite de altas temperaturas) unidimensional, que describe el movimiento de un ión con respecto a la posición de equilibrio del mismo. Desde un punto de vista del potencial que actúa sobre el oscilador, puede decirse entonces que el ión está sujeto a un potencial que tiene al menos un término en x^3 que corrige la parte puramente armónica en x^2 (nos olvidamos, pues de los términos cuárticos y superiores). Esto es,

$$U(x) \simeq cx^2 - gx^3.$$

⁸ Normalmente, es necesario que haya dos ramas (una L y otra T) para que ocurran los procesos a tres fonones.

⁹ Si solamente consideráramos los términos armónicos, el segundo fonón no «vería» al primer fonón, pues los fonones son completamente independientes en la aproximación armónica.

A temperatura T , el valor medio de la separación de ese ión respecto a su posición de equilibrio viene dada por

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x e^{-U(x)/k_B T}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-U(x)/k_B T}}$$

Si los desplazamientos son pequeños, de forma que se cumpla que $gx^3 \ll k_B T$, podremos desarrollar la exponencial

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x e^{-U(x)/k_B T} \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-cx^2/k_B T} \left(x + gx^4/(K_B T) + \dots \right) \simeq \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{g}{c^{5/2}} (k_B T)^{3/2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-U(x)/k_B T} \simeq \sqrt{\frac{\pi}{c/(k_B T)}}$$

de manera que

$$\langle x \rangle \simeq \frac{3g}{4c^2} k_B T \propto T.$$

De esta forma, la inclusión de términos anarmónicos en este modelo unidimensional hace que la separación entre los iones vecinos resulte ser proporcional a T y, por tanto, sugiere que un sólido se expande con la temperatura de manera lineal.

Esto está de acuerdo con los experimentos, de los que se conoce el *coeficiente de expansión lineal*. En la figura se pueden ver los resultados para los valores experimentales de la constante de la red del Ar sólido, en función de la temperatura (la temperatura de Debye del Ar es de $\Theta_D = 92$ K).

La fuerza promedio que sufre el ión al desplazarse del equilibrio es $\langle F \rangle \simeq -2c \langle x \rangle + 3g \langle x^2 \rangle$ y si no hay fuerzas externas, debe cumplirse que $\langle F \rangle = 0$ en equilibrio térmico a temperatura T . Esto significa que

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{2c} \langle x^2 \rangle \simeq \frac{3g}{2c^2} \langle U(x) \rangle.$$

Para un oscilador armónico se verifica que $\langle E \rangle = 2 \langle U(x) \rangle$ y, si los términos anarmónicos son pequeños podemos escribir que $\langle x \rangle \simeq \frac{3g}{4c^2} \langle E \rangle$.

Si llamamos r_0 es la distancia entre los iones más próximos,

$$\frac{\langle x \rangle}{r_0} \simeq \frac{3g}{4r_0 c^2} \langle E \rangle$$

y el coeficiente de expansión lineal será

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{d \langle x \rangle}{dT} \simeq \frac{3g}{4r_0 c^2} c_v,$$

una expresión que nos da una relación de proporcionalidad entre α y c_v , que ha sido comprobada experimentalmente.

Dando valores a la expresión anterior para altas temperaturas ($T > \Theta_D$) se tiene

$$\alpha \simeq \frac{3gk_B}{4r_0 c^2} \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ K}^{-1},$$

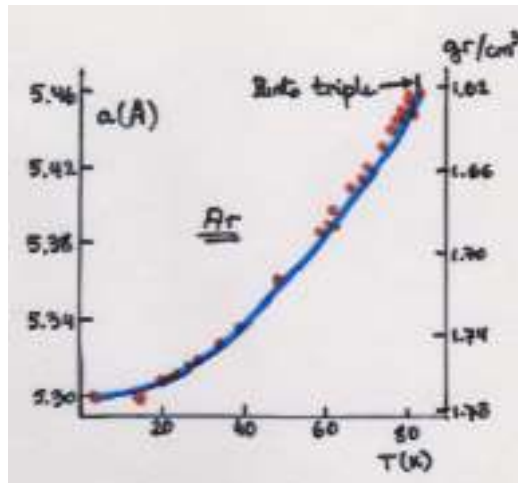


FIGURA Variación de la constante de la red con T (Ar)

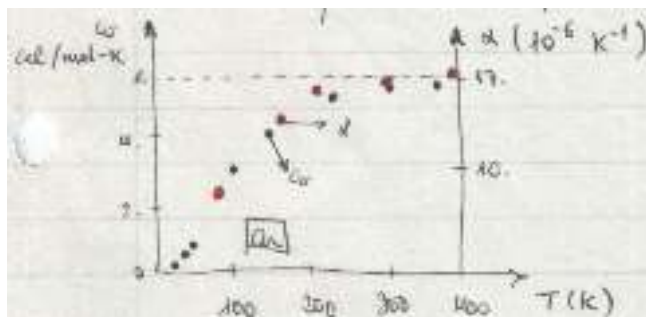


FIGURA Cu: Variación de α y c_v con T

de acuerdo con los resultados experimentales.

Utilizando el parámetro de Grüneisen γ se puede ajustar mejor la relación entre α y c_v ,

$$\alpha = \frac{\gamma \kappa}{3V} c_v,$$

donde γ es el parámetro de Grüneisen (que toma valores de entre 1.5 a 2.5 para metales), κ es la compresibilidad y V es el volumen por átomo.

8.2.2. El mecanismo de colisión entre fonones

Como ya se ha explicado, cuando describimos el hamiltoniano dentro de la aproximación armónica aparecen los modos normales. Estos modos normales son independientes unos de otros, de forma que el *gas de fonones* es un gas ideal y no tiene colisiones, teniendo una vida media infinitamente larga. Sin embargo, si existen términos anarmónicos en el hamiltoniano, esos términos acoplarán estos modos normales dando lugar a fonones con una vida media finita.¹⁰ Además, tanto los defectos de la red, las impurezas o las superficies del cristal limitarán la vida media de los fonones, especialmente a temperaturas muy bajas.

Discutamos de manera elemental el mecanismo de colisión de los fonones. Dado que la velocidad del sonido depende de la densidad local del cristal,¹¹ podemos considerar que una onda sonora $\mathbf{q}_1$ que se propaga a lo largo de un cristal en el que ya se está transmitiendo otra onda $\mathbf{q}_2$ presentará una «modulación en fase», debida a la superposición de ambas ondas.¹² Si llamamos C a una constante que especifica la magnitud de esa modulación,

$$u(\mathbf{r}, t) = \exp \left(i \left[\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r} + C \cos(\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t) - \omega_1 t \right] \right), \quad (8.5)$$

donde el término entre corchetes cuadrados define las superficies de fase constante. Como la velocidad de fase se obtiene diferenciando la ec. para la superficie de fase constante de la vibración, y sabiendo que $\mathbf{v}_s = d\mathbf{r}/dt$, tenemos

$$\mathbf{v}_s \cdot \frac{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 C \sin(\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t)}{\omega_1 - \omega_2 C \sin(\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t)} = 1.$$

Esto representa una velocidad del sonido modulada por la presencia de una vibración de frecuencia ω_2 y vector de onda $\mathbf{q}_2$.

Si $C \ll 1$ (acoplamiento pequeño)¹³ la vibración (8.5) puede escribirse como

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}, t) &= e^{i(\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega_1 t)} \left[1 + iC \cos(\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t) + \dots \right] = \\ &= e^{i(\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega_1 t)} + \frac{1}{2} iC e^{i[(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{r} - (\omega_1 + \omega_2)t]} + \frac{1}{2} iC e^{i[(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{r} - (\omega_1 - \omega_2)t]} + \mathcal{O}(C^2) \end{aligned}$$

y cada uno de los tres términos representa:

- el primero, un fonón ($\mathbf{q}_1$, ω_1)
- el segundo, un nuevo fonón ($\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$, $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$)
- el tercer término, otro nuevo fonón ($\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$, $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$)

¹⁰ Esto no es más que otra manera de expresar la aproximación del tiempo de relajación, de la que hablamos al describir el modelo de Drude–Sommerfeld de los electrones en un metal.

¹¹ Esto es, depende de las tensiones y deformaciones que haya en el mismo.

¹² Se ha dicho que la velocidad del sonido dependerá de la densidad del material, que es lo mismo que decir de la deformación del mismo. Por consiguiente, habrá una modulación en la fase ya que la velocidad de fase es justamente la velocidad del sonido. De manera más general, dados dos modos que se propagan en un medio con densidad variable (en óptica, serían medios con índice de refracción variable), se tendría:

– existe acoplamiento entre los modos: modulación de amplitud y de fase (esta última, ligada al medio)

– modos no acoplados: la modulación viene determinada por el medio, es una modulación de fase.

¹³ Si $C = 0$ la velocidad del sonido viene dada por $\mathbf{v}_s \cdot \mathbf{q}_1 / \omega_1 = 1$.

y todo ello refleja que hay procesos de hasta tres fonones en los términos en orden $\mathcal{O}(C)$.

Es claro que $\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ puede quedar fuera de la PZB. Por ello, la ley que relaciona los cuasimomentos es

$$\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{G} \quad \mathbf{G} \in \mathbf{RR}.$$

Los procesos en los que $\mathbf{G} = 0$ se llaman normales (N) y aquellos en los que $\mathbf{G} \neq 0$ se llaman Umklapp (U) (estos últimos son difracciones de Bragg de un fonón más una emisión o absorción de un nuevo fonón).

Nota: En una difracción de neutrones o de rayos X las partículas transmiten al cristal (incluyendo sus fonones) un momento $\hbar(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$, mientras que en cualquier proceso entre fonones (sea N o U) el momento total del cristal no cambia. Es por ello que el pensar que $\hbar\mathbf{q}$ es el momento del fonón es artificial, porque el fonón difractado-Bragg con momento $\hbar(\mathbf{q} + \mathbf{G})$ es el **mismo** fonón que el fonón $\hbar\mathbf{q}$ (recuérdese que el momento transportado por un fonón es nulo).

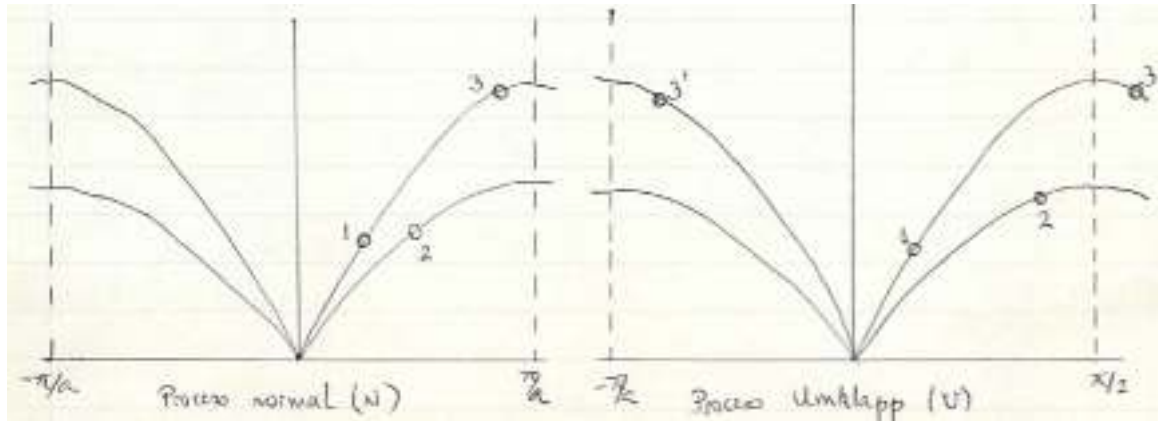


FIGURA procesos N y U

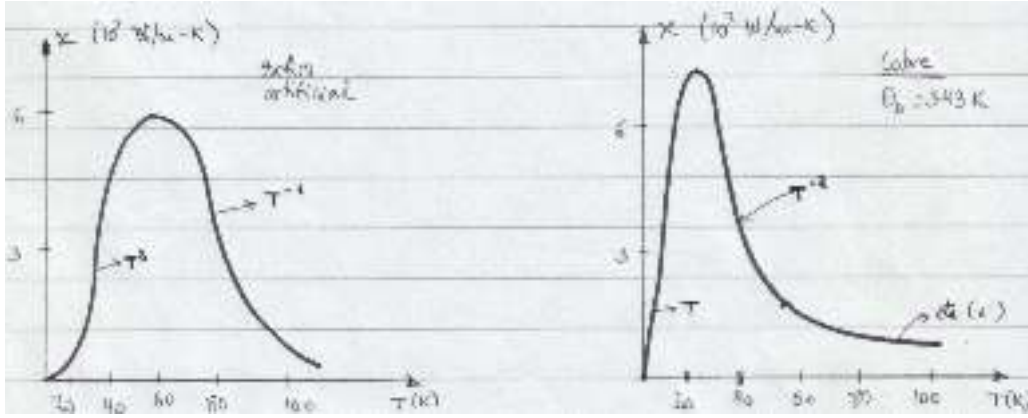
8.3. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LA RED

No vamos aquí a desarrollar una teoría detallada de la conductividad térmica de los cristales, sino solo a bosquejar las características físicas del problema, utilizando una aproximación elemental de tiempo de relajación para los fonones.¹⁴

En general, la conductividad térmica **total** tiene un máximo pronunciado a temperaturas bajas ($T < 80$ K) y cae rápidamente al subir la temperatura. El rango del máximo está entre 10^3 y 20×10^3 W/K-m. La disminución de la conductividad térmica κ con T es más rápida en los aislantes, de forma que a T_{amb} los metales conducen mejor (hay excepciones: el diamante conduce mejor a T_{amb} que cualquier metal).

En los esbozos que se presentan en las figuras se pueden observar esa característica en el zafiro artificial y el cobre (que tiene una conductividad térmica mayor que el zafiro para temperaturas altas), así como otras características que presentan la $\kappa_{\text{total}}(T)$ en metales y aislantes.

¹⁴ Recuérdese que ya se hizo una aproximación similar para el estudio de la dinámica de los electrones en los metales.



Haremos algunas aproximaciones para esta discusión cualitativa:

- Usaremos un tiempo de relajación $\tau(T)$
- Solamente consideraremos ramas acústicas (esto es, estudiaremos cristales de Bravais).

Esto es razonable en muchos casos, porque en los procesos en los que intervienen fonones (y, por tanto, que influyan en $\kappa_{\text{red}}(T)$) aparece la velocidad de grupo $\partial\omega/\partial q$, que es pequeña en las estrechas ramas ópticas.

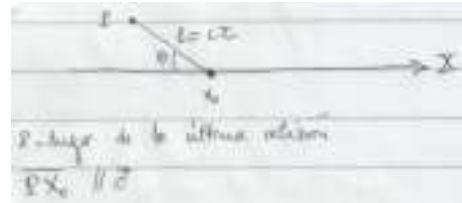
Nótese que

$$\mathbf{j}_Q = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \frac{\partial \omega_s(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} f_s(\mathbf{q})$$

- Las tres ramas acústicas las describiremos mediante un modelo de Debye (donde $\omega = cq$).
- Excigiremos un *equilibrio termodinámico local*, de modo que al energía de salida de un fonón después de una colisión en el punto x_0 es $u^{\text{eq}}(T(x_0))$.

Supongamos que sometemos al cristal a un pequeño gradiente de temperatura a lo largo del eje OX. Si llamamos c_x a la velocidad de salida de un fonón después de una colisión a lo largo de dicho eje, podemos escribir la contribución de ese fonón al transporte térmico como

$$c_x \times [u(x_0 - l \cos \theta) - u(x_0)]$$



donde l es el camino libre medio y θ el ángulo que se muestra en la figura.

Promediando en todas las direcciones desde las que puede llegar un fonón al punto x_0 ,

$$\begin{aligned} j_Q &= \left\langle c_x [u(x_0 - l \cos \theta) - u(x_0)] \right\rangle_\theta = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega c_x [\dots] \\ &\simeq \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta d\Omega c \cos \theta \left[-l \cos \theta \left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_{x_0} \right] \\ &\simeq -\frac{1}{2} c l \left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_{x_0} \int_{-1}^1 d\mu \mu^2 = -\frac{1}{3} c l \frac{\partial u}{\partial T} \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x_0} \end{aligned}$$

y la conductividad térmica será

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{3} c_v c l = \frac{1}{3} c_v(T) \tau(T).} \quad (8.6)$$

La dependencia de $\kappa_{\text{red}}(T)$ viene dada por $C_v(T)$, que es conocida por nosotros, y por $\tau(T)$, cuyo cálculo es un problema difícil, sutil y complejo.

1.- Altas temperaturas, $T \gg \Theta_D$

A estas temperaturas el número de ocupación de los fonones es

$$f_s(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \simeq \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}$$

y, como se ve, no depende directamente de $\mathbf{q}$.

Este aumento en el número de fonones al aumentar T conlleva una mayor probabilidad de colisión, de manera que el comportamiento de τ será aproximadamente proporcional a $1/T$. A estas temperaturas el calor específico es constante, y obtenemos el resultado de que $\kappa_{\text{red}} \propto 1/T$, aproximadamente.

Esta discusión está relativamente de acuerdo con el resultado experimental, que nos dice que

$$\kappa_{\text{red}}(T \gg \Theta_D) \propto \frac{1}{T^\alpha},$$

con $\alpha \in (1, 2)$.

2.- Bajas temperaturas, $T \ll \Theta_D$

En este caso, el número de fonones excitados es pequeño, y solamente aparecerán de forma apreciable los que tengan una energía $\omega_s(\mathbf{q}) \ll \omega_D$ y, por lo tanto, que cumplan que $q \ll k_D$.

Si solamente se tienen en cuenta los fonones **mayoritarios**, la energía total de dos fonones que colisionan ha de ser mucho menor que $\hbar\omega_D$ y su momento total ha de ser mucho menor que $\hbar k_D$.

En la colisión, la energía total se conserva, de manera que la energía total de los fonones resultantes será también mucho menor que $\hbar\omega_D$: esto es solo es posible si también los cuasimomentos q de dichos fonones son de módulo mucho menor que k_D .

En resumidas cuentas, los vectores de onda de los fonones incidentes $\mathbf{y}$ salientes de la *mayoría* de las colisiones son pequeños cuando se comparan con k_D . Como

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}'_1 + \mathbf{q}'_2 + \mathbf{G},$$

necesariamente para esos procesos mayoritarios ha de cumplirse que $\mathbf{G} = 0$.

a) Procesos N

Como acabamos de decir, a temperaturas bajas cabe esperar que prácticamente todos los procesos sean N, de manera que se conserva el momento cristalino total.

En consecuencia, si solo consideramos estos procesos N, y si en algún instante determinado se cumple que

$$\sum_{\mathbf{q},s} \mathbf{q} f_s(\mathbf{q}) \neq 0,$$

resulta que este valor no varía en equilibrio térmico: ¡el flujo $\mathbf{j}_Q$ no se anula progresivamente aunque estemos en un sistema con un gradiente ∇T cero!

Analicemos este resultado con mayor detalle. Supongamos un conjunto de partículas en equilibrio térmico, situadas en niveles de energía ε_i y con cuasimomentos $\mathbf{q}_i$. El sistema está aislado, de manera que $E_{\text{total}} = \sum_i n_i \varepsilon_i = \text{cte}$ y que $\mathbf{q}_{\text{total}} = \sum_i q_i \varepsilon_i = \text{cte}$ (donde n_i es el número de partículas en el estado i). Si llamamos Ω a la probabilidad de encontrar una distribución dada de las partículas entre los distintos estados (esto es, un conjunto determinado de valores n_i) y si consideramos partículas independientes, se cumple que $\Omega = \prod_i \Omega_i$, donde Ω_i es el número de posibilidades de colocar n_i

partículas en el estado ε_i . Si llamamos g_i al número de estados que hay con energía ε_i (esto es, la *degeneración* de la energía ε_i o la *densidad de estados*), este valor de Ω_i para bosones es¹⁵

$$\Omega_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

Lo que queremos es maximizar Ω ¹⁶ con las restricciones $E_{\text{tot}} = \text{cte}$ y $\mathbf{q}_{\text{tot}} = \text{cte}$. Esto se puede llevar a cabo con el método de los multiplicadores de Lagrange. Si introducimos γ y β para las ligaduras de $\mathbf{q}_{\text{tot}}$ y E_{tot} podemos escribir que

$$\sum_i \delta n_i \left[\frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial n_i} - \beta \varepsilon_i + \hbar \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{q}_i \right] = 0 \quad \forall \beta \text{ y } \boldsymbol{\gamma}$$

Como

$$\frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial n_i} = \beta \varepsilon_i - \hbar \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{q}_i$$

y usando la aproximación de Stirling encontramos que $\partial \ln \Omega_i / \partial n_i = \ln \left(\frac{g_i + n_i}{n_i} \right)$ podemos despejar para obtener

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\beta \varepsilon_i - \hbar \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{q}_i} - 1}$$

Si utilizamos una notación cuasicontinua para las energías, recuperamos la notación que hemos estado usando anteriormente: $g_i = \mathcal{D}(\omega)$ y $n_i(\omega, T) = \mathcal{D}(\omega) f_{BE}(\omega, T)$. Por otra parte, habitualmente se tiene que $n_i \gg g_i$ (véase el problema 11.2 de Zemansky y Dittman).

En consecuencia, la distribución de equilibrio de un gas de fonones cuyos cuasimomentos se conservan en las colisiones es

$$f_{BE,s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T - \hbar \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{q}_i} - 1},$$

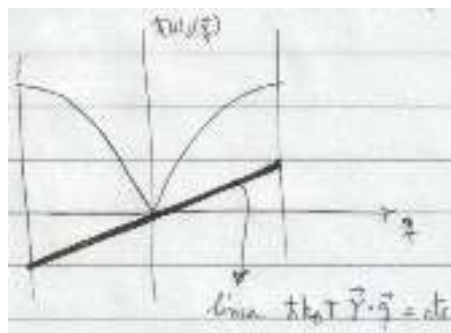
donde $\boldsymbol{\gamma}$ es un vector constante que se elige tal que $\sum_{\mathbf{q},s} = \text{cte}$. La expresión para $f_{BE,s}(\mathbf{q})$ se puede interpretar como que ahora la energía de los fonones se mide desde una línea $\hbar k_B T \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{q}$ (véase la figura), en vez que desde el eje de energías.

Si recordamos que

$$\mathbf{j}_Q = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \frac{\partial \omega_s(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} f_s(\mathbf{q}),$$

y teniendo en cuenta las funciones que aparecen en esa expresión, se ve claramente que si el origen de energías fuera el eje horizontal se cumple que $\mathbf{j}_Q = 0$, pero si el origen se toma en la línea gruesa, entonces el flujo térmico $\mathbf{j}_Q \neq 0$ y, sorprendentemente, tendremos flujo térmico en equilibrio para un gradiente de temperatura nulo.

Por lo tanto, necesitamos incluir los procesos U para que, en ausencia de un gradiente de temperatura, pueda conseguirse un equilibrio térmico en el sistema de fonones (esto es, que se obtenga $\mathbf{j}_Q = 0$). El que necesitemos incluir estos procesos U se debe, esencialmente, a que son los procesos que más cambian la velocidad de grupo de las partículas del gas de fonones.¹⁷



Procesos N

¹⁵ Hay que repartir n_i fonones en g_i estados con la misma energía ε_i . Solo hay pues $n_i + g_i - 1$ posibilidades a repartir en $g_i - 1$ estados (véase Zemansky y Dittman, pág. 479). Como tanto n_i como g_i son mucho mayores que 1, el 1 de las expresiones se puede despreciar.

¹⁶ O, lo que es equivalente, su neperiano, para convertir el producto $\prod_i$ en una suma $\sum_i$.

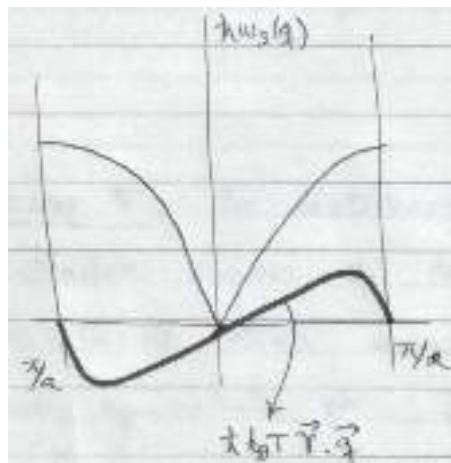
¹⁷ Debemos recalcar que los procesos N **también** cambian la velocidad de grupo y hacen más lento el flujo térmico, pero hemos visto que estadísticamente se obtendría un flujo estacionario no nulo, incluso aunque no haya gradiente de temperatura.

a) Procesos U

La distribución $f_s(\mathbf{q})$ que hemos encontrado antes no puede ser la verdadera función de distribución de los fonones en un cristal, porque el teorema de Bloch enuncia que ambos extremos de la PZB han de ser equivalentes, es decir, que $\gamma(q = \pm\pi/a) = 0$, y como consecuencia $\gamma(\mathbf{q})$ no puede ser constante.

Por otra parte, hemos visto que los procesos N implican que γ es un vector constante, por lo que solo los procesos U son los causantes de que $\gamma(\mathbf{q}) \neq \text{cte}$. Para poder producirse, los procesos U han de tener $\mathbf{q}$ cercanos a los bordes de la PZB. Parece, pues, razonable pensar que el cambio del multiplicador de Lagrange $\gamma = \text{cte}$ para pasar a $\gamma(\mathbf{q}) \neq \text{cte}$ solamente será apreciable cerca de $\pm\pi/a$.

Como, de acuerdo con lo comentado, debe cumplirse que $\gamma(q = \pm\pi/a) = 0$, podemos suponer que la curva $\hbar k_B T \gamma(q) \cdot \mathbf{q}$ toma la forma de la segunda figura.



Procesos U

Todo esto lo podemos resumir como: *solamente cuando hay fonones de alta energía en el cristal (esto es, con $\mathbf{q}$ cercanos a la PZB) puede haber resistencia térmica*. Es obvio, por tanto, que es el tiempo de relajación de esos fonones de gran energía el que va a controlar la forma de la conductividad térmica $\kappa_{\text{red}}(T)$.

A bajas temperaturas apenas hay fonones de ese tipo excitados, por lo que hay una alta conductividad térmica.

Ahora bien, para que haya procesos U al menos uno de los fonones que colisionan han de tener un cuasimomento $q \sim k_D$ (ya que sabemos que $k_D \sim G$ y una energía del orden de $\hbar\omega_D$. Por tanto, la función de distribución para esos fonones será

$$f_s(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \simeq \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \simeq (\Theta_D \gg T) \simeq e^{-\Theta_D/T}.$$

Este número decrece exponencialmente al bajar la temperatura, y para $T \ll \Theta_D$ la conductividad $\kappa_{\text{red}}(T)$ aumentará con gran rapidez ya que $\tau(T) \sim e^{T_0/T}$, con $T_0 \sim \Theta_D$.

Pero si estamos a una temperatura T suficientemente baja (y que $T \ll \Theta_D$) para que $\kappa_{\text{red}}(T)$ presente este comportamiento exponencial, es claro que el camino libre medio de los fonones puede llegar a ser muy grande, y podrá ser comparable a los caminos libres de los otros mecanismos posibles de colisión de los fonones:

- con las impurezas o imperfecciones de la red cristalina.
- con las superficies laterales del cristal (si no están pulidas).¹⁸

Por tanto, se ha de llegar a un límite en el que $l(T)$ no dependa más que de la muestra en cuestión y no de la anarmonicidad (esto es, de la temperatura) del cristal. Por consiguiente, en el límite en que $T \rightarrow 0$ (y $T \ll \Theta_D$), el camino libre medio l ha de ser constante y la conductividad térmica ha de ir como $\kappa_{\text{red}}(T) \propto T^3$, debido a la dependencia del calor específico con la temperatura.¹⁹

En resumen:

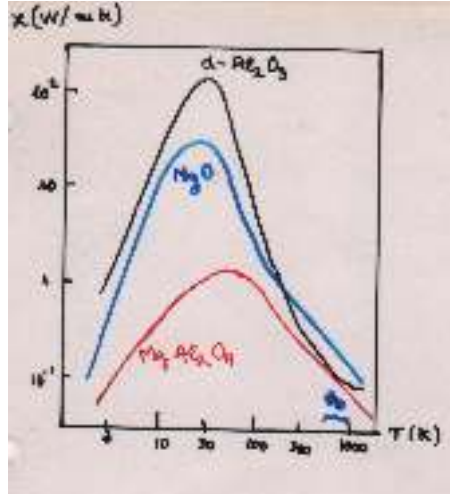
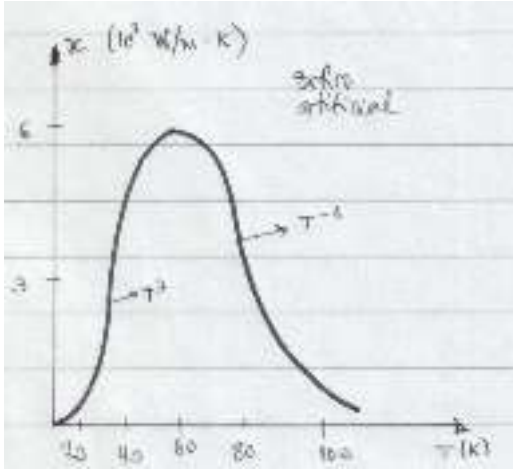
- a muy bajas temperaturas hay un comportamiento $\kappa_{\text{red}}(T) \propto T^3$ y la conductividad térmica depende de la pureza y del tamaño de la muestra (los procesos U están «congelados»).

¹⁸ En caso de una muestra policristalina, la conductividad dependerá muy directamente del tamaño de los cristallitos de la muestra.

¹⁹ Nótese que este resultado **debe** depender de la cristalinidad de la muestra y, en efecto, en materiales amorfos se ha visto que $\kappa_{\text{red}} \propto T^2$ para $T \leq 1$ K.

– al ir subiendo la temperatura empiezan a aparecer procesos U, y en consecuencia hay una disminución rápida de la conductividad térmica, de forma exponencial: $\kappa_{\text{red}}(T) \propto e^{T_0/T}$.

Todo esto es lo que se observa cualitativamente en los resultados experimentales para aislantes, como se ve en las figuras.



Notas sobre la conductividad térmica $\kappa(T)$

• 1.- Longitud de onda de los fonones mayoritarios e temperatura T

Es claro que la naturaleza ondulatoria de los fonones debe de influir sobre el «acoplamiento» con cualquier cuasipartícula del sistema, y dicho acoplamiento en general dependerá de la longitud de onda λ de los fonones.

A temperaturas elevadas ($T \gtrsim \Theta_D$) los fonones tienen una energía cercana a ω_{max} , lo que nos dice que $\lambda \sim 2a$ (donde a es el parámetro de la red).

Para otras temperaturas, una estimación razonable podría ser

$$\lambda \simeq 2a \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad \Rightarrow \quad q \simeq \frac{\pi}{a} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right),$$

que nos da $\lambda \simeq 200 a$ para $T \simeq 3 \text{ K}$, mientras que para $T \simeq 300 \text{ K}$ tendremos $\lambda \simeq 2 a$.

• 2.- Mecanismos de colisión de los fonones

Nota: Como ya hemos comentado antes, supondremos que si la densidad de centros de colisión es baja, los efectos de los distintos procesos de colisión han de ser independientes y aditivos. Por otra parte, ya sabemos que los procesos N no intervienen en la conductividad térmica $\kappa(T)$.

a) Procesos U, ya estudiados.

b) Colisión con defectos puntuales: impurezas, isótopos, etc.

En este caso lo que importa es la relación entre la λ de los fonones y el «tamaño» del obstáculo.

A **baja temperatura** se verifica que $\lambda \gg a$, lo que hace que el proceso de colisión se asemeje a la interacción de la luz con partículas de tamaño muy pequeño (dispersión Rayleigh, que puede ser estudiada²⁰ mediante la aproximación de Born de la dispersión).²¹

²⁰ Véase, por ejemplo, el libro de Jackson de *Electrodinámica clásica*, segunda edición, apartado 9.7 (hay una discusión previa en el apartado 9.6).

²¹ Recuerde la asignatura de Física Cuántica II

La probabilidad de colisión resulta ser proporcional a q^4 , por lo que en nuestra aproximación del tiempo de relajación podemos escribir que $\tau(T) \propto T^{-4}$ y su efecto sobre la conductividad térmica es por consiguiente²²

$$\kappa_{\text{imp}}(T) \propto \underbrace{T^3}_{c_v} \underbrace{T^{-4}}_{\tau} = T^{-1}.$$

A **temperaturas altas** tenemos, sin embargo, que $\lambda \simeq a$,. Como el calor específico es constante obtenemos que

$$\kappa_{\text{imp}}(T) \sim \text{cte.}$$

c) Colisiones con las dislocaciones.

En el caso de las dislocaciones, la distorsión de la red cristalina es de largo alcance (esto es, no podemos decir que está localizada).

Como el número de dislocaciones es proporcional a T^{-2} , su contribución a la conductividad es

$$\kappa_{\text{imp}}(T) \propto T^2.$$

• 3.- Órdenes de magnitud para $\kappa(T)$

a) Un material aislante muy puro con una temperatura de Debye Θ_D elevada puede presentar una conductividad térmica grande a T_{amb} .

Ese es efecto el caso del diamante a temperatura ambiente,

Diamante	$\kappa_{\text{diamante}} \simeq 2000 \text{ W/m-K}$	$\Theta_D = 2000 \text{ K}$
Cobre	$\kappa_{\text{Cu}} \simeq 400 \text{ W/m-K}$	$\Theta_D = 340 \text{ K}$

Esto se aprovecha para la fabricación de láminas semiconductoras evaporadas sobre diamante, lo que les permite tener una refrigeración excelente.

b) El pico del máximo de la conductividad $\kappa(T)$ es normalmente muy alto (con valores típicos de unos $2 \times 10^4 \text{ W/m-K}$ para cristales puros) y aparece a una temperatura aproximada de $\Theta_D/20$.

c) En el límite de bajas temperaturas se puede estimar $\kappa(T)$ con facilidad.

En efecto, veamos un caso estándar

$\Theta_D \simeq 300 \text{ K}$	Densidad: aprox 10^4 kg/m^3	Peso atómico: 100
$C_v \xrightarrow{T \rightarrow 0} 1941 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \text{ J/mol-K} = \begin{cases} 460 \text{ J/mol-K} & \text{si } T = 4\text{K} \\ 3680 \text{ J/mol-K} & \text{si } T = 8\text{K} \end{cases}$		
$V_{\text{sonido}} \simeq 5000 \text{ m/s}$		$d_{\text{muestra}} \simeq 3 \text{ mm} \simeq l_{\text{fonon}}$
$\kappa = \frac{1}{3} c_v l v_{\text{sonido}} \text{ J/mol-K} = \begin{cases} 2300 \text{ W/m-K} & \text{si } T = 4\text{K} \\ 18400 \text{ W/m-K} & \text{si } T = 8\text{K} \end{cases}$		

d) Para vidrios y plásticos, su falta de estructura cristalina da lugar a un gran número de colisiones de los fonones. Por consiguiente, tienen una baja conductividad térmica, $\kappa(T_{\text{amb}}) \sim 0,1 \text{ W/m-K}$.

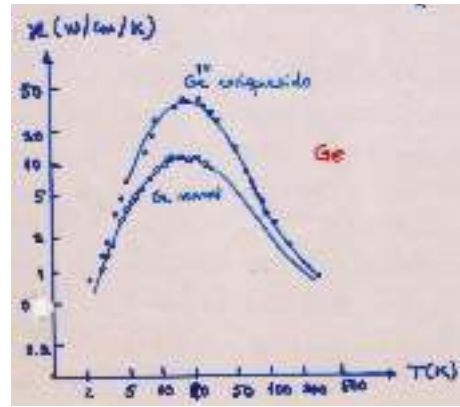
Y, además, estos materiales son excelentes aislantes a bajas T .

²² Un cálculo más preciso, del que no damos detalles, nos daría $\kappa_{\text{imp}}(T) \propto T^{-3/2}$.

• 4.- Variación de la conductividad con los isótopos

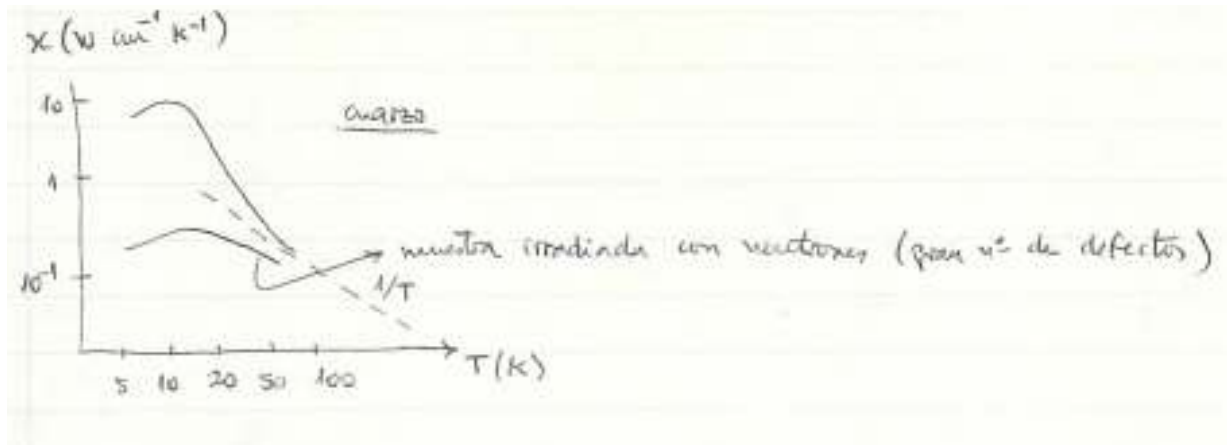
En caso de que la muestra de un material cristalino tenga una distribución al azar de los isótopos que constituyen el cristal, esa distribución perturba la periodicidad de la red.

La influencia en la conductividad térmica $\kappa(T)$ puede ser muy notable, según se ve en la figura, en la que se presentan las conductividades del Ge normal y del Ge enriquecido con ^{74}Ge .



• 5.- Variación del máximo con las imperfecciones

La altura y al posición del máximo de la conductividad térmica dependen grandemente de las imperfecciones de la red, como se observa en los resultados experimentales.



• 6.- Variación a bajas temperaturas

El comportamiento exponencial decreciente de κ con T para bajas temperaturas se observa experimentalmente como

$$\kappa(T) \propto e^{-\Theta_D/bT} \quad \text{con } b \simeq 2-3$$

Esto está de acuerdo con lo que ya se dijo antes.

La determinación de T_0 o b es muy difícil, pero lo importante aquí es la aparición del término exponencial que refleja el «congelamiento» de los procesos U al ir bajando la temperatura.

8.4. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS METALES (CONTRIBUCIÓN ELECTRÓNICA)

En los metales, los electrones han de contribuir también al transporte térmico. Se puede suponer que la contribución de la red y la de los electrones son independientes y, por tanto, que son aditivas,

$$\kappa = \kappa_{\text{red}} + \kappa_{\text{elec}}$$

y si aplicamos el mismo modelo conceptual que hemos usado para los fonones se tiene que

$$\kappa_{\text{elec}}(T) = \frac{1}{3} l_{\text{elec}} v_F c_v^{\text{elec}} = \frac{\pi^3}{3} \frac{N k_B^2}{m^* v_F} l_{\text{elec}}(T) T$$

donde se ha sustituido el calor específico electrónico por la expresión que hemos obtenido en el modelo de DS. En estas circunstancias, queda por discutir el comportamiento de $l_{\text{elec}}(T)$ para determinar el de la $\kappa_{\text{elec}}(T)$.

1.- Altas temperaturas

En este límite las colisiones que limitan el camino libre medio de los electrones, l_{elec} son las debidas a la presencia de los fonones.

Como ya hemos visto que el número de fonones es proporcional a T , podemos estimar que $l_{\text{elec}}(T) \propto 1/T$ y que $\kappa_{\text{elec}}(T) = \text{cte}$. Esto es consistente con los resultados experimentales. Dando valores típicos, $c_v \simeq 0,01$ $c_v^{\text{red}} \simeq 3 \times 10^4$ Joule/m³-K, $v_F \simeq 10^6$ m/s y $\lambda_{\text{elec}} \simeq 10^{-8}$ m obtenemos que $\kappa_{\text{elec}} \simeq 10^2$ w/(K-m) y por consiguiente que

$$\frac{\kappa_{\text{red}}}{\kappa_{\text{elec}}} = \frac{c_v^{\text{red}} v l_{\text{fonones}}}{c_v^{\text{elec}} v_F l_{\text{elec}}} \simeq 5 \times 10^{-2}$$

de forma que la κ de los metales es debida prácticamente toda a los electrones.

Sin embargo, en materiales con muchas impurezas, o en aleaciones, puede ocurrir que $\kappa_{\text{elec}} \sim \kappa_{\text{red}}$ y como resultado la conductividad térmica total resulta ser muy pequeña.²³

T_{amb}	Ag	Cu	Au	Al	Ni	Constantán (60 % Cu, 40 % Ni)
κ (w/(K-m))	403	384	296	210	60	23

2.- Muy bajas temperaturas

En las proximidades de $T = 0$ K el número de fonones es muy pequeño y las colisiones de los electrones son debidas mayormente a las imperfecciones e impureza del cristal.

Si el número de esas imperfecciones e impurezas no varía de manera apreciable con T , entonces tendremos que

$$l_{\text{elec}} \propto \frac{1}{n_{\text{imp}}} = \text{cte},$$

donde hemos llamado n_{imp} a la concentración de impurezas e imperfecciones.

En consecuencia, dado que $c_v^{\text{elec}} \propto T$, obtenemos que

$$\kappa_{\text{elec}} \propto T$$

3.- Temperaturas intermedias

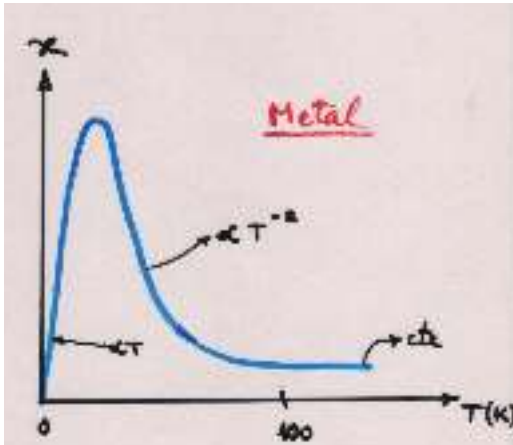
Para este rango de temperaturas **la contribución de la red** a la conductividad térmica seguirá un comportamiento similar al que hemos estudiado para los aislantes anteriormente (conductividad de la red), con un máximo y un decaimiento exponencial al aumentar la temperatura suficientemente. Cabe esperar, pues, que en este rango sea la contribución de la red la que sea la más importante.

Sin embargo, si se toma en cuenta que para $T \ll \Theta_D$ el número de fonones excitados es proporcional a T^3 (o que el calor específico de la red es proporcional a T^3) se obtiene que

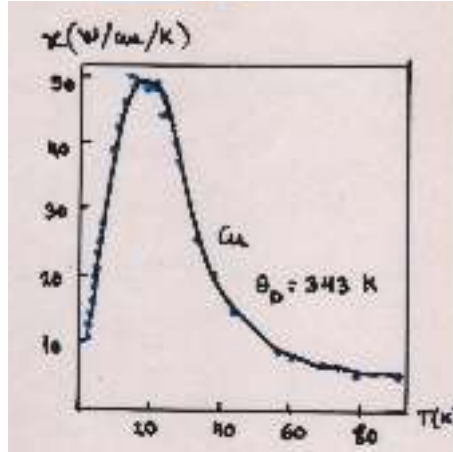
$$\kappa_{\text{elec}} \propto T^{-2}$$

relación que se ve confirmada en muchos casos por los experimentos.

²³ Esa es la razón por la que el constantán tiene una κ mucho menos que las conductividades térmicas del Ni o del Cu y se ha medido que, efectivamente, en ese caso $\kappa_{\text{elec}} \sim \kappa_{\text{red}}$.



Conductividad genérica de un metal



Conductividad térmica del Cu

Haciendo un resumen, nuestro análisis de la contribución electrónica a la conductividad térmica nos dice que

- $\kappa_{\text{elec}} \propto T$ a temperaturas muy bajas, donde dominan las colisiones con impurezas y el l_{elec} es constante.
- $\kappa_{\text{elec}} \propto T^{-2}$ a temperaturas bajas $T \ll \Theta_D$, donde son las colisiones con fonones las dominantes y el l_{elec} varía de forma inversamente proporcional a T^3 .
- $\kappa_{\text{elec}} = \text{cte}$ a temperaturas altas $T \gg \Theta_D$, donde dominan las colisiones con fonones y el l_{elec} varía de forma inversamente proporcional a T . Se cumple la ley de Wiedemann–Franz, esto es que $\kappa_{\text{elec}}/(\sigma T) = \text{cte}$.

Estas predicciones implican que κ_{elec} ha de presentar un máximo. Los resultados experimentales en metales, donde la contribución de κ_{elec} a la conductividad térmica es grande, suelen confirmarlas (véanse los resultados para el Cu) si bien para las temperaturas intermedias se miden comportamientos del tipo $\kappa_{\text{elec}} \propto T^{-x}$, con $2 < x < 2,5$.

8.5. RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS METALES (DEPENDENCIA CON T)

Sabemos que los electrones Bloch de un cristal perfecto dan lugar a una conductividad infinita. Esto significa que la conductividad **eléctrica** finita de los metales es debida **enteramente** a las desviaciones de la red real respecto a la periodicidad perfecta. Incluso en la muestra más pura (sin defectos, impurezas o superficies que la delimiten) hay una fuente de resistividad: la existencia de las vibraciones térmicas de los iones de la red conlleva la aparición de las colisiones electrón–fonón. Como ya se discutió en la introducción al modelo de DS, estas colisiones son las causantes del aumento de la resistividad de los metales con la temperatura, mientras que la resistividad asociada a la existencia de impurezas en la muestra es casi constante.

Al estudiar la variación de $\rho(T)$ se puede considerar la interacción de los electrones con el cristal como un proceso de absorción o emisión de fonones, en el que la energía y el cuasimomento de los electrones cambian de acuerdo con

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}' \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}'} \pm \hbar\omega_s(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{G}) = \varepsilon_{\mathbf{k}'} \pm \hbar\omega_s(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$$

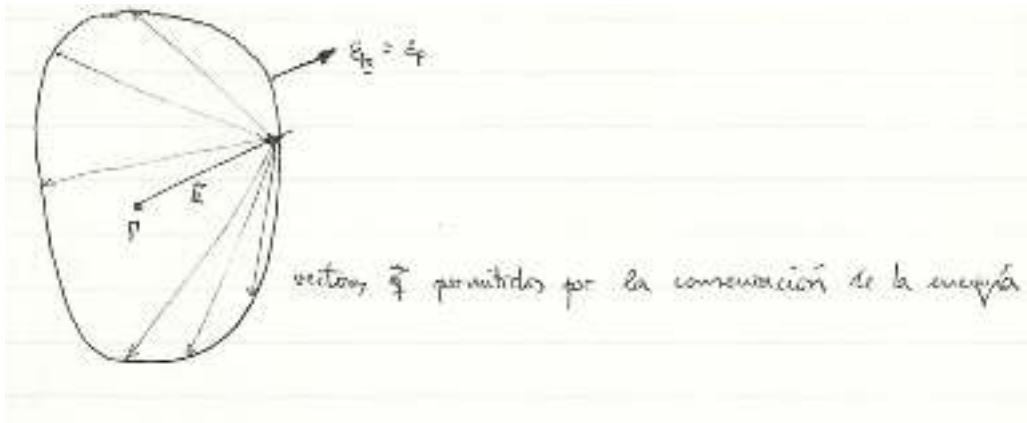
donde + indica emisión de un fonón y – absorción de un fonón, y donde se ha tenido en cuenta que el vector de onda del fonón ha de verificar que $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{G}$. La conservación de la energía implica

que solo aquellos fonones con energía

$$\hbar\omega_s(\mathbf{q}) = \pm(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})$$

pueden participar en la colisión con el electrón $\mathbf{k}$. Esta condición define una superficie en el espacio $\mathbf{k}$ que fija cuáles son los fonones que pueden colisionar con cada electrón. Ahora bien, $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$ es pequeña en la escala de energías de los electrones²⁴ y, por lo tanto, $\mathbf{q}$ ha de ser un vector tal que $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ sea prácticamente igual a $\varepsilon_{\mathbf{k}}$.

Si se dibuja la superficie equienergética $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \text{cte}$ (en particular, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_F$ ya que los electrones que transportan la carga eléctrica tienen prácticamente esa energía), dado que $\varepsilon_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}}$, entonces los vectores $\mathbf{q}$ de los fonones que colisionarán con los electrones serán aquellos que parten del extremo de $\mathbf{k}$ para terminar sobre la misma superficie equienergética.



Temperaturas altas, $T \gg \Theta_D$

A estas temperaturas el número de fonones en un modo normal es

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \simeq \frac{k_B T}{\hbar\omega(\mathbf{q})} \quad \forall \mathbf{q}$$

de forma que el número total de fonones que tienen un cuasimomento $\mathbf{q}$ como el que hemos definido antes va a ser proporcional a T . Dado que la resistividad aumentará con el número de colisiones, es claro que éstas lo harán con el número de fonones y, por tanto,

$$\boxed{\rho(T) \propto T \quad \text{si } T \gg \Theta_D}$$

Temperaturas bajas, $T \ll \Theta_D$

En este caso solo los fonones con energía $\hbar\omega(q) \lesssim k_B T$ pueden ser absorbidos o emitidos por los electrones.

- i) En la absorción es evidente: son los únicos fonones de los que hay un número apreciable.
- ii) Debido al principio de Pauli, y dado que los electrones tienen una energía aproximada $\varepsilon_F \pm k_B T$, los fonones que se emiten solo pueden tener una energía del orden de $k_B T$.

Por tanto, si $T \ll \Theta_D$ se cumple que el cuasimomento $q \ll k_D$ y estamos en la zona lineal de la relación de dispersión, esto es, se cumple que $\omega(\mathbf{q}) \simeq c_s q$. Esto quiere decir que el vector de onda del fonón será

$$q \lesssim \frac{k_B T}{\hbar c_s} \quad (8.7)$$

²⁴ Valores típicos: $\varepsilon_F \sim 10$ eV, $\omega_M \sim 10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\hbar \simeq 6,6 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$, $\hbar\omega_M \sim 0,01 - 0,1$ eV.

que implica un valor pequeño de q . Como además, $\mathbf{q}$ ha de verificar la condición que ya hemos dicho, $\omega(\mathbf{q}) \simeq c_s q$, el número de fonones que la cumplen es proporcional a q^2 y en consecuencia proporcional a T^2 .

El número de colisiones (por unidad de tiempo) entre los electrones y los fonones es proporcional al cuadrado de una *constante de acoplamiento* entre ambas «partículas». A bajas temperaturas ($T \ll \Theta_D$) este cuadrado es proporcional²⁵ a T y, en resumen, el número de colisiones por unidad de tiempo a estas temperaturas es proporcional a T^3 . Otra manera de expresar este resultado es la siguiente: el número de colisiones es proporcional al número de fonones en el cristal y, a temperaturas $T \ll \Theta_D$ tenemos que $\langle n_{\text{fonon}} \rangle \propto T^3$.

Como ya se ha comentado, a bajas temperaturas los procesos en los que interviene un solo fonón cambian el vector de onda de los electrones una cantidad muy pequeña (dado que se cumple que $q \ll k_D$ y que $q \ll k_F$). Si la velocidad de los electrones $|\mathbf{v}(\mathbf{k})|$ es prácticamente constante sobre la superficie de Fermi, es claro que las colisiones a bajas temperaturas se concentran *hacia adelante* y, por tanto, son menos efectivas para oponerse a la corriente eléctrica.

Suponiendo una superficie esférica esférica (isótropa) y que las colisiones son elásticas (a bajas T el intercambio de energía es mucho menor que $\hbar\omega_D$ y las colisiones no pueden variar tampoco la energía media de los electrones) se puede demostrar que el número efectivo de colisiones por unidad de tiempo es proporcional finalmente a

$$T^2 \cdot T^3 = T^5$$

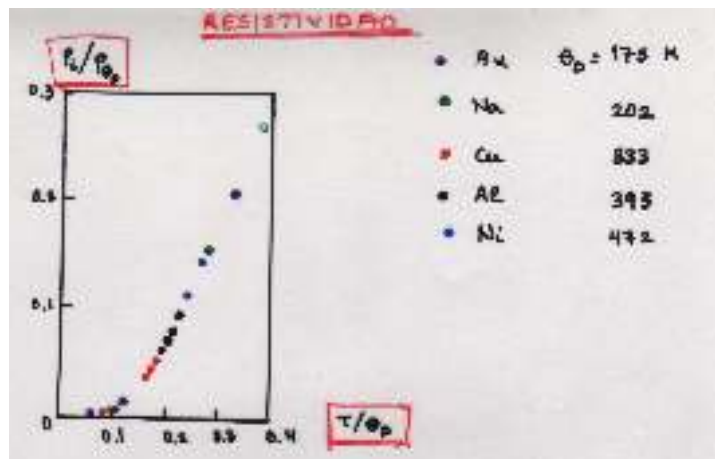
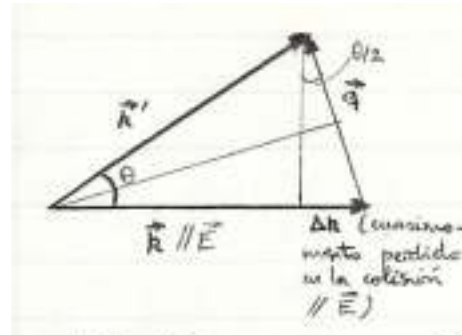
donde el T^2 proviene del momento angular de las colisiones.

En efecto, si nos fijamos en la figura, y como ya hemos comentado, en una colisión el electrón puede solo una porción Δk del momento. En consecuencia, hay que hacer un promedio angular de todas las colisiones.²⁶

En resumen,

$$\rho(T) \propto T^5 \quad \text{si } T \ll \Theta_D$$

Como se ve, hemos encontrado el comportamiento general de $\rho(T)$ con T , pero sin estudiar los valores absolutos de ρ . Esto es difícil de calcular, pues la interacción electrón-fonón es muy difícil de tratar a nivel elemental. Por ello, se puede comparar la resistividad, para distintos metales, con la resistividad a $T = \Theta_D$. El resultado, que se muestra en la figura, es excelente, pues a *altas* temperaturas es lineal, mientras que a bajas temperaturas tiende a una ley en T^5 .



²⁵ No se demostrará aquí.

²⁶ Para hacer una estimación de ese promedio angular para colisiones elásticas, se puede argumentar de la siguiente manera. De acuerdo con la figura, $\Delta k = q \sin(\theta/2)$ y $\sin(\theta/2) = q/(2k)$, por lo que $\Delta k = q^2/(2k)$. Elegimos un electrón de cuasimomento $\mathbf{k}$ paralelo al campo eléctrico $\mathbf{E}$. El número de colisiones ν que son necesarias para «frenar» al electrón de cuasimomento $\mathbf{k}$ puede estimarse como $\nu = k/\Delta k \simeq 2(k/q)^2 \propto q^{-2}$. Como, de acuerdo con (8.7), se cumple que $q \lesssim k_B T/(\hbar c)$ a estas temperaturas, nos queda que $q \propto T$ y que $\nu \propto T^{-2}$. El número efectivo de colisiones que a estas temperaturas «frenan» al electrón es proporcional a T^2 .

Una cosa importante que debemos recalcar: a altas temperaturas, q es del orden de k (ya que hemos dicho que $k_D \sim k_F$), y $\nu \sim 1$. Por consiguiente, a altas temperaturas no es necesario realizar el promedio angular en la discusión de $\rho(T)$, y así hemos hecho antes.

Ley de Wiedemann–Franz

Todo esto que estamos hablando podemos incluirlo en el estudio de la ley de Wiedemann–Franz, que nos da la razón $\kappa/(\sigma T)$ de las conductividades eléctrica y térmica de un metal.

Para electrones libres (modelo de Drude–Sommerfeld) se tiene que

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2. \quad (8.8)$$

A altas temperaturas, si consideramos que a esas temperaturas se cumple que $\kappa_{\text{total}} \simeq \kappa_{\text{elect}}$, tenemos que κ tiende a una constante; además, a esas temperaturas $\sigma \propto 1/T$, de manera que el cociente $\kappa/(\sigma T)$ es constante.

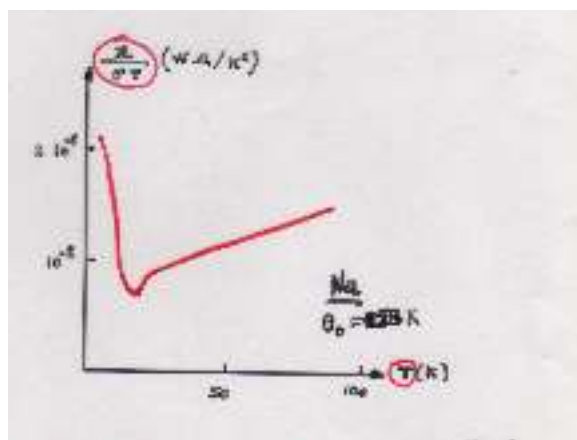
Cuando las temperaturas son **muy** bajas ($T \rightarrow 0$) sabemos que dominan las colisiones de los electrones con las impurezas. Estas colisiones sí pueden cambiar notablemente el valor del cuasimomento k del electrón que colisiona, lo que está de acuerdo con las bases del modelo de DS. Por consiguiente, cuando dominan esas colisiones con las impurezas también se cumple que la razón $\kappa/(\sigma T)$ es constante.

Sin embargo, si estamos a bajas temperaturas ($T < \Theta_D$), y utilizamos un modelo de tiempo de relajación, las colisiones con los fonones deben pesarse con un factor $(T/\Theta_D)^2$, ya que la transferencia de cuasimomento Δk es pequeña, como ya se ha visto. En consecuencia,

$$\frac{\kappa}{\sigma T} \sim \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2. \quad (8.9)$$

Queda, por tanto, por ver cómo es el comportamiento de la razón $\kappa/(\sigma T)$ para aquellas temperaturas intermedias (con $T < \Theta_D$), donde la ecuación (8.9) puede dar valores bajos para dicho cociente. Experimentalmente se encuentra que aparece un mínimo (véase la figura).

A la vista de lo que hemos estado discutiendo, una manera de interpretar ese mínimo es la siguiente: la temperatura a la que se presenta el mínimo ha de coincidir con las temperaturas a las que el mecanismo dominante de la dispersión de los electrones empieza a ser la interacción con fonones de baja energía.



Variación del cociente de WF con la temperatura

Física del Estado Sólido



CAPÍTULO 9

DEFECTOS CRISTALINOS PUNTUALES

9.1. INTRODUCCIÓN

La definición más general de un defecto cristalino puede ser: *región del cristal donde la distribución microscópica de los iones es muy diferente a la distribución en un cristal perfecto.*

El defecto más característico, que aparece en todos los cristales es, evidentemente, las superficies cristalinas.

Si la región de imperfección cristalina es del orden de un espaciado de la red, entonces el defecto se llama **puntual**. Si el defecto se extiende a lo largo de una línea en el cristal el defecto se llama **lineal o de línea**. Y si la extensión es en toda una superficies, el defecto se llama de **superficie**.

Conviene fijarse que la definición de defectos incluye también fonones, electrones y huecos, excitones, magnones (ondas de espín), ..., y no sólo los defectos localizados en la red.

9.2. DEFECTOS PUNTUALES

Nos detendremos primeramente en estudiar los **defectos puntuales**, haciendo hincapié en los cristales iónicos. Existen varios tipos importantes de defectos puntuales:

a) Átomo intersticial.

Ocupa una posición en el espacio que normalmente no está ocupada. Las redes amplias (poco compactas) pueden acomodar átomos intersticiales más fácilmente que las que no lo son, de igual manera que los átomos o iones pequeños pueden ocupar posiciones intersticiales con más facilidad que los de mayor volumen. Como es natural, dada la simetría de la red, los átomos intersticiales se colocan en determinados puntos (entre puntos de la RD), y no en cualquier punto del espacio.

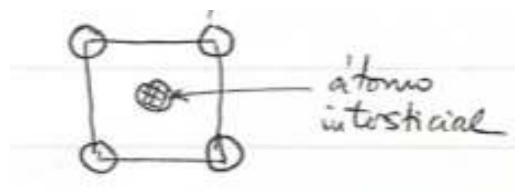


FIGURA átomo intersticial

b) Vacante de la red.

Es un átomo o ión omitido en una posición normalmente ocupada. En un cristal covalente, la ausencia de un átomo eléctricamente neutro no produce rotura de la neutralidad de carga del cristal. Pero, en cambio, en los cristales iónicos sí se varía la carga y por ello tienden a presentar los defectos por pares.

Así,

1.- Defecto de Schottky: a una vacante de ión positivo le corresponde otra de ión negativo, conservándose de esa manera la neutralidad de carga.

2.- Defecto de Frenkel: es una combinación de una vacante iónica con una carga intersticial similar, o de una impureza con un número de electrones diferente al de los átomos el cristal.

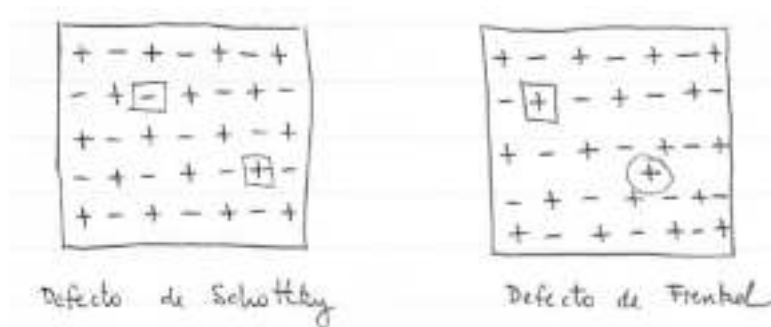


FIGURA defectos de Schottky y de Frenkel

Los defectos de Schottky aparecen mayormente en los haluros alcalinos, y los defectos de Frenkel en los haluros de la plata. En cualquier cristal real en equilibrio térmico existen ambos tipos de defectos, como consecuencia de la agitación térmica (o, en otras palabras, de las fluctuaciones estadísticas).

c) Átomos extraños.

Son los que se sitúan intersticialmente (ya se ha visto en los defectos de Frenkel) o sustituyendo a los «iones» del cristal. A menudo su estructura electrónica es importante (en el caso de la sustitución) y también puede ser muy importante su volumen (caso de los átomos intersticiales).

Ya se ha comentado que debe esperarse un pequeño (se evaluará más adelante) número de defectos puntuales en equilibrio térmico en un cristal, que aumente con la temperatura. Dependiendo de la energía de formación de los defectos, predominará un tipo u otro de ellos.

El número de defectos que hay en un sólido en equilibrio termodinámico se puede aumentar mediante varios métodos. Uno de ellos es el «templado», procedimiento por el que se baja rápidamente la temperatura de un material desde temperaturas elevadas. Otra posibilidad es utilizar bombardeo («radiación») con partículas nucleares, tales como protones o neutrones, que pueden desplazar los átomos del cristal por colisión directa o por efecto del calentamiento local. Una tercera posibilidad es la «deformación» en frío del cristal.

Por otra parte, es común (caso, p.e., del hidrógeno y oxígeno en metales) que se introduzcan átomos extraños intersticiales por difusión a través de las superficies.

9.3. COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DE LAS VACANTES

- Supongamos un **único tipo de vacantes** en un cristal de Bravais. Si el número de vacantes en equilibrio a temperatura T , $n(T)$, es una magnitud extensiva, podemos calcularlo mediante una minimización de la energía libre de Gibbs,

$$G = U - TS + pV \quad p = \text{presión}$$

El volumen del cristal se puede calcular aproximadamente suponiendo que ocupa el mismo volumen que el cristal perfecto de $(N + n)$ iones, esto es, con N iones y n vacantes que ocupan el mismo lugar. Por tanto,

$$V(n) = (N + n)v_0$$

donde v_0 es el volumen por ión en el cristal perfecto.

Escojamos ahora un conjunto determinado de posiciones de las vacantes. Si definimos la función $F_0(n) = U - TS$ para ese conjunto, si n es pequeño, entonces F_0 va a depender de n pero no de la posición de las vacantes (no hay interacción entre ellas). En el cristal, existe un gran número de posibilidades de colocar n vacantes en $(N + n)$ posiciones iónicas posibles. Eso da una contribución a la entropía igual a

$$S^{\text{config}} = k_B \ln \left(\frac{(N + n)!}{N! n!} \right).$$

Por consiguiente,

$$G(n) = F_0(n) - TS^{\text{config}} + p(N + n)v_0 \quad (9.1)$$

pues F_0 incluye la entropía propia de cada configuración de las vacantes. Derivando (9.1) respecto a n se tiene

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial F_0}{\partial n} + pv_0 - k_B T \ln \left(\frac{N}{n} \right)$$

donde se ha utilizado la llamada *aproximación de Stirling*, que es $\ln N! \simeq N(\ln N - 1)$ cuando $N \gg 1$ y se ha supuesto que $N \gg n$. Esta última condición permite además escribir que

$$\left. \frac{\partial F_0}{\partial n} \simeq \frac{\partial F_0}{\partial n} \right|_{n=0} = \varepsilon,$$

donde ε es la energía de formación de las vacantes. Para minimizar (9.1) debemos hacer cero la derivada,

$$\varepsilon + pv_0 - k_B T \ln(N/n) = 0 \quad \Rightarrow \quad n = N e^{-(\varepsilon + pv_0)/k_B T}. \quad (9.2)$$

Supongamos que el hamiltoniano se puede escribir como una suma del hamiltoniano de equilibrio y un hamiltoniano armónico asociado a la existencia de fonones en el cristal. Por tanto,

$$F = F^{\text{equil}} + F^{\text{fonones}}(T),$$

siendo F^{fonones} la energía libre de los fonones. Esta energía es normalmente mucho más pequeña que U^{equil} , de manera que en primera aproximación

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{\partial U^{\text{equil}}}{\partial n} \right)_{n=0}$$

que es la energía requerida para extraer un ión del cristal (nótese que no depende de la temperatura). Como se espera que este valor sea aproximadamente del orden de la energía de cohesión por partícula ($\sim \text{eV}$), se puede despreciar la contribución pv_0 en la exponencial en (9.2), si estamos a presión atmosférica.

En resumen,

$$n = N e^{-\varepsilon_0/k_B T}$$

y si $\varepsilon_0 \simeq 1 \text{ eV}$, $T = 1000 \text{ K}$ entonces $n/N \simeq 10^{-5}$, que es una cantidad pequeña pero no nula.¹

- Si hay **más de un tipo de vacantes**, podemos calcular la densidad n_j de defectos minimizando la energía para cada n_j , si suponemos que son independientes. Si estamos en un cristal iónico, hay que exigir la neutralidad de carga

$$\sum_j n_j q_j = 0,$$

donde q_j es la carga de cada tipo de vacante. Por consiguiente (método de los multiplicadores de Lagrange) hay que minimizar

$$G + \lambda \sum_j n_j q_j$$

y el resultado es

$$n_j = N e^{-(\varepsilon_j + \lambda q_j)/k_B T} \quad \text{con} \quad \varepsilon_j = \left(\frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{n_j=0}.$$

En general, las energías ε_j van a estar muy separadas (en unidades de $k_B T$) unas de otras, pues serán del orden de eV.

Por consiguiente, solo habrá prácticamente dos tipos de defectos:

¹ Si incluyéramos la contribución de los fonones, saldría un valor de n mayor, pues la energía de formación de las vacantes sería menor.

- aquellos defectos (positivos y negativos) cuya energía de creación sea la menor de todos los tipos de defectos,

$$n_+ = N_+ e^{-(\varepsilon_+ + \lambda e)/k_B T} \quad (q_j = e)$$

$$n_- = N_- e^{-(\varepsilon_- - \lambda e)/k_B T} \quad (q_j = -e)$$

- y los demás defectos apenas aparecerán, pues tendrán valores $n_j \ll n_+$ y $n_j \ll n_-$.

La neutralidad de carga obliga a que se cumpla que $n_- = n_+$ con gran aproximación. Por lo tanto, se puede eliminar λ para obtener

$$n_+ = n_- = \sqrt{N_+ N_-} e^{-(\varepsilon_+ + \varepsilon_-)/2k_B T}.$$

9.4. CONDUCTIVIDAD IÓNICA

Los cristales iónicos deberían ser aislantes por excelencia, pues la excitación térmica de los electrones a la BC es prácticamente nula. Sin embargo, presentan una conductividad eléctrica distinta de cero, no debida al movimiento de los electrones, sino al de los iones a través de la red cristalina. Eso se ha comprobado experimentalmente, comparando el transporte de carga realizado entre los electrodos con la masa depositada en los electrodos que se ponen en contacto con el cristal.

La resistividad de los cristales iónicos depende grandemente de la temperatura y de la pureza de la muestra. En los haluros alcalinos varía de 10^2 a $10^8 \Omega\text{-cm}$ (conviene recordar que los metales tienen resistividades del orden de $\mu\Omega\text{-cm}$). Es claro que las vacantes hacen aumentar la conductividad, ya que la energía para mover una vacante a través del cristal (véase la figura) es mucho menor que para mover un ión en la estructura cristalina perfecta.

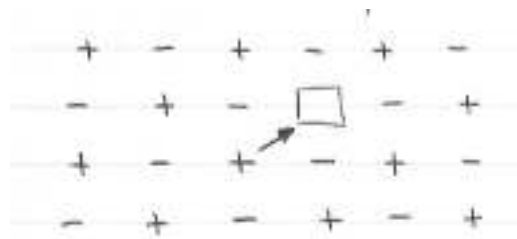


FIGURA Movimiento vacante

Los resultados experimentales se pueden expresar en función de los **números de transporte** de cada tipo de ión, definidos como la fracción de corriente conducida por los iones positivos o negativos,

$$t_{\pm} = \frac{\sigma_{\pm}}{\sigma_+ + \sigma_-}$$

y, por tanto, $t_+ + t_- = 1$.

Se ha encontrado que la conductividad en los haluros alcalinos es debida mayormente a los iones positivos, aunque esto depende de la temperatura. Por ejemplo, en el KCl se tiene que $t_+(525^\circ\text{C}) = 0,75 \pm 0,1$, $t_+(700^\circ\text{C}) = 0,55 \pm 0,1$, que tiene que ver con el valor de los radios iónicos, $r(\text{Cl}^-) = 1,62 \text{ \AA}$ y $r(\text{K}^+) = 1,54 \text{ \AA}$.

En los haluros de la plata, $t_+ \simeq 1$ para temperaturas del orden de $T \simeq 300 \text{ K}$ y superiores (en este caso, $r(\text{Ag}^+) = 1,13 \text{ \AA}$).

Veamos un ejemplo de los resultados experimentales de conductividad iónica. En tres muestras de BrAg (una muy pura y dos con impureza de CdBr_2) se obtienen los resultados de la figura.

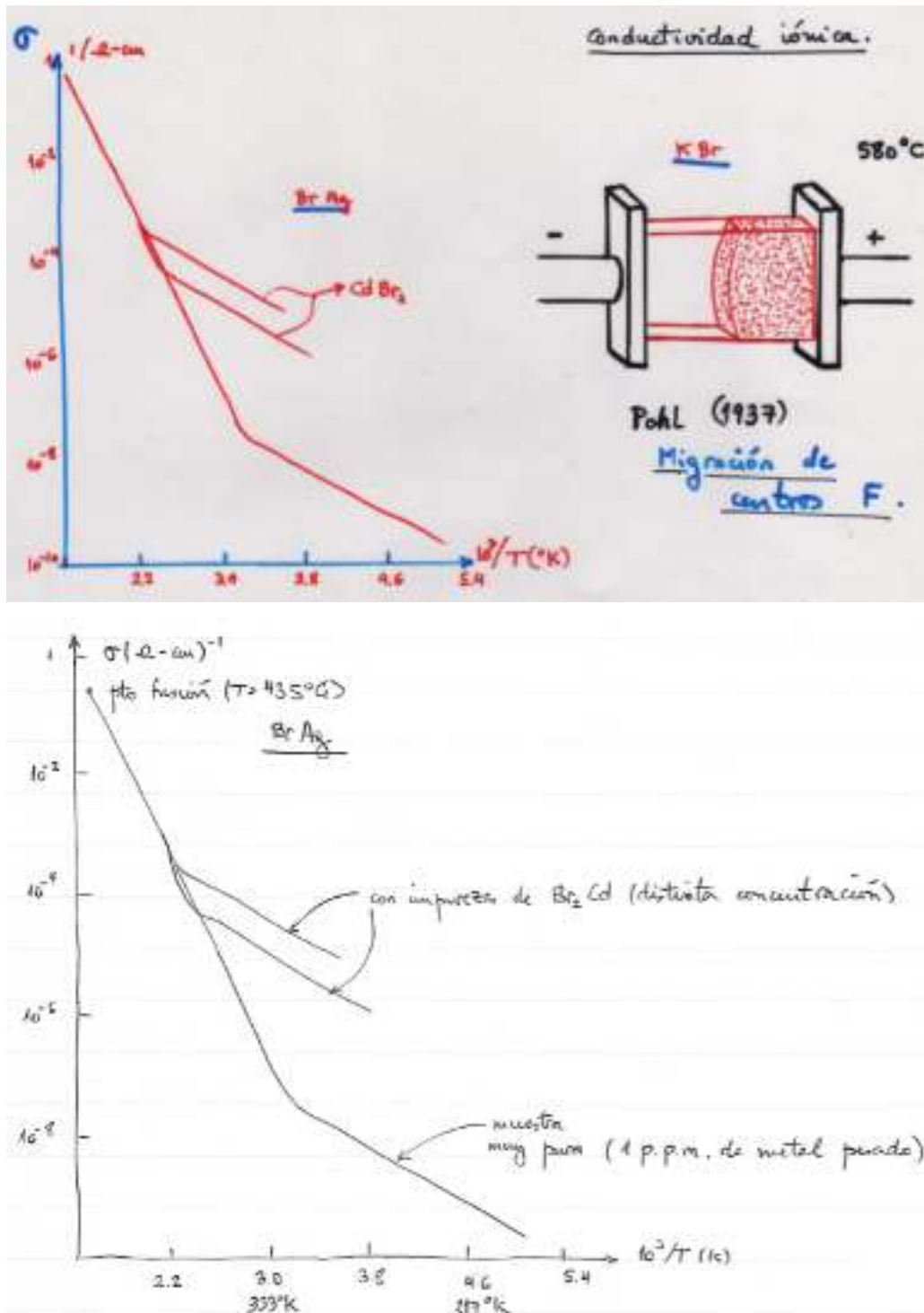


FIGURA conductividad iónica BrAg

Los resultados de las tres muestras coinciden a T elevadas y la conductividad aumenta exponencialmente cerca del punto de fusión (435°C). Por encima de esta temperatura, se vuelve un líquido iónico conductor, con $\sigma = 3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

La región de temperatura elevada se llama «intrínseca» ya que a temperaturas más bajas hay una clara dependencia con las impurezas (como se ve en la figura) y esa región se llama «extrínseca».

En la **región intrínseca** la conductividad se puede escribir como

$$\sigma = Ae^{-E/k_B T} \quad \Rightarrow \quad \ln \sigma \propto 1/T,$$

donde A y E son constantes, que dependen del cristal iónico en particular.

	$A (\Omega^{-1} \text{cm})^{-1}$	$E (\text{eV})$	
Br Ag	$1.7 \cdot 10^5$	0.79	} haluros de plata
Cl Ag	$3.0 \cdot 10^4$	0.80	
Cl Na	$3.5 \cdot 10^6$	1.86	} haluros alcalinos
Cl K	$8.0 \cdot 10^5$	2.0	
Br K	$1.0 \cdot 10^6$	1.9	

TABLA Datos de A y E para conductividad iónica

En la *región extrínseca* se obtiene una pendiente que apenas depende de la impureza que se trate, siendo aproximadamente la mitad de la pendiente obtenida a altas temperaturas. El valor de σ sí depende de la cantidad de impurezas (como se ve en la figura) y se ha observado que en el NaCl con impurezas de Ca esta dependencia es proporcional a la concentración de Ca. Por lo tanto, a baja temperatura solo contribuye a la conductividad una pequeña fracción de iones del cristal, de manera que se debe mayormente a la presencia de las impurezas.

Como se ve en la tabla anterior, los haluros alcalinos tienen una conductividad menor que los de la plata. Esto es debido a que en ellos predominan los defectos Schottky, mientras que en los de la plata predominan los defectos de Frenkel.

Otra manera de convencerse de que la conductividad es, en efecto, una característica iónica consiste en efectuar medidas del efecto Hall. Los iones se mueven debido a las excitaciones (o fluctuaciones) térmicas y no libremente, con lo que el efecto de un campo magnético es despreciable. Además, la movilidad iónica aumenta con la temperatura, mientras que la de los electrones disminuye.

9.5. COLOR DE LOS CRISTALES. CENTROS DE COLOR

Generalmente, aquellos cristales que a temperatura ambiente son aislantes eléctricos también son transparentes a la luz. Un cristal de grosor de 1 cm suele aparecer claro a la vista, transparente. Para que esto ocurra, no debe haber transiciones posibles (electrónicas, vibracionales, o de cualquier otro tipo) en el espectro visible: de 7400 Å (1.7 eV) a 3600 Å (3.5 eV). En caso de que no sea así, puede haber absorciones de la luz y el cristal deja de ser transparente aunque, cuando no presenta una absorción acusada, el color del cristal es el de la luz transmitida a través del mismo.

Presentamos un breve resumen acerca del color de algunos cristales.

- los **metales** reflejan la luz, de manera que no la transmiten y tienen brillo.
 - el intervalo prohibido de energías del **diamante** (carbono puro) es de 5.4 eV y el diamante puro es transparente; puede sin embargo colorearse mediante irradiación, lo que produce defectos en la red cristalina.
 - el **sulfuro de cadmio** (CdS) tiene una brecha de energías de 2.42 eV y, por lo tanto, absorbe la región azul del espectro.
 - el **silicio** tiene una brecha de 1.14 eV, y todas las frecuencias visibles excitan electrones de la BV a la BC, con lo que presenta brillo metálico (este brillo, sin embargo, no es debido a la presencia de portadores libres, sino a la excitación de los mismos de una banda a otra).
- Pero si se fabrica una película delgada de Si (de grosor menor que 0.01 cm) el color de la luz transmitida

es el rojo: la razón es que la brecha directa es 2.5 eV pero la absorción indirecta (1.14 eV) mediada por un fonón no es muy intensa y color del cristal es el de la luz transmitida.

- el **óxido de aluminio** Al_2O_3 (alúmina) puro no tiene color. Sin embargo, el rubí (0.5 % de Cr^{+3} sustitucional del Al^{+3}) es rojo y el zafiro (con muy pocas impurezas de Ti^{+3}) es azul.

- algunos compuestos con **impurezas de elementos de transición** presentan color, aunque las brechas de energía de los materiales no estén en el espectro visible. Esto es debido a que muchos iones de elementos de transición tienen estados excitados en la región visible.

- **algunos cristales pueden colorearse por irradiación** (nuclear, rayos X o γ) debido a que se producen defectos que pueden hacer que electrones o huecos se localicen y aparezcan transiciones a estados excitados en la región visible.

9.5.1. Centros de color

Los haluros alcalinos puros son transparentes en la región visible del espectro. Sin embargo, es posible colorear sus cristales de diversas maneras:

a) introducción de impurezas químicas

b) introducción de un exceso de metal alcalino, calentando el cristal en vapor de metal y enfriando el cristal con rapidez posteriormente. Se observa que la densidad del cristal disminuye (que se puede interpretar como que los átomos del metal se ionizan en el vapor y se difunden en el cristal, produciendo vacantes iónicas para neutralizar la carga; el resultado neto es una disminución de la densidad por esa presencia de vacantes). Así el NaCl se vuelve amarillo en presencia de vapor de Na y el KCl se vuelve de color magenta.

c) por bombardeo de electrones, rayos X, rayos γ

d) por electrólisis

Ya hemos indicado que la neutralidad de carga requiere que la aparición de vacantes se equilibre con iones intersticiales del mismo constituyente que la vacante (caso Frenkel) o con vacantes del otro constituyente (caso Schottky).

Sin embargo, existe otro procedimiento para ello: la carga perdida por la vacante de ión negativo se neutraliza con un electrón (o varios) localizado(s) en las cercanías de la vacante. Puede considerarse que el electrón (o los electrones, simplificamos hablando de un electrón) está ligado por un potencial efectivo positivo y que tiene un espectro discreto de energías (véase la discusión acerca de los estados localizados en el Tema sobre el teorema de Bloch). Existe, por tanto, la posibilidad de transición entre estos niveles: esas transiciones producirían líneas de absorción óptica similares a las de los átomos aislados y aparecerán picos destacados en el espectro de absorción. En general, estas absorciones no están en el espectro visible; en los haluros alcalinos suelen estar en el ultravioleta.

• Se llaman **centros de color** o **centros F** (del alemán *farben*, color) a los defectos de la red que absorben luz en el espectro óptico (que es más general que el visible, pues la luz visible es la parte visible del espectro óptico). Como ya se ha comentado, pueden estar asociados a electrones ligados a estos defectos.

La resonancia de espín electrónico ha permitido identificar un centro F como un electrón ligado a una vacante de un ión negativo. Esto se ve apoyado también por una serie de características experimentales:

1. La absorción óptica...
2. El análisis químico...
3. Los cristales coloreados son menos densos...

- Hay que notar dos cosas respecto a los centros F:

a) el electrón ligado se mueve en un campo de simetría cúbica y, dado que las energías de ligadura son del orden de 2-3 eV, el electrón está cerca de la vacante (no es, pues, el campo de los niveles de impureza de los SC).

b) la absorción producida por el centro F no es tan precisa como la de un átomo aislado (es, más bien, una banda de absorción): esto es debido a que la anchura de la línea de absorción es inversamente proporcional al tiempo de vida del estado excitado; mientras que los átomos aislados solo pueden excitarse radiativamente, el electrón excitado del centro F interacciona fuertemente con el resto del sólido y puede perder energía, p. e., mediante emisión de fonones.

- Existen otros centros de color en haluros alcalinos, con propiedades espectroscópicas distintas, y muy interesantes.

Por ejemplo, un centro F_A consiste en un centro F en el que uno de los seis iones positivos que rodean la vacante se ha cambiado por otro ión alcalino (en el KCl, se cambia un K^+ , p. e., por un Na^+). Dos centros F adyacentes constituyen un centro M. Si se producen tres centros F adyacentes (en el plano [111] de la estructura del NaCl, p. e.) reciben el nombre de centro R.

La distinción entre los distintos centros se hace en base a sus distintas propiedades ópticas.

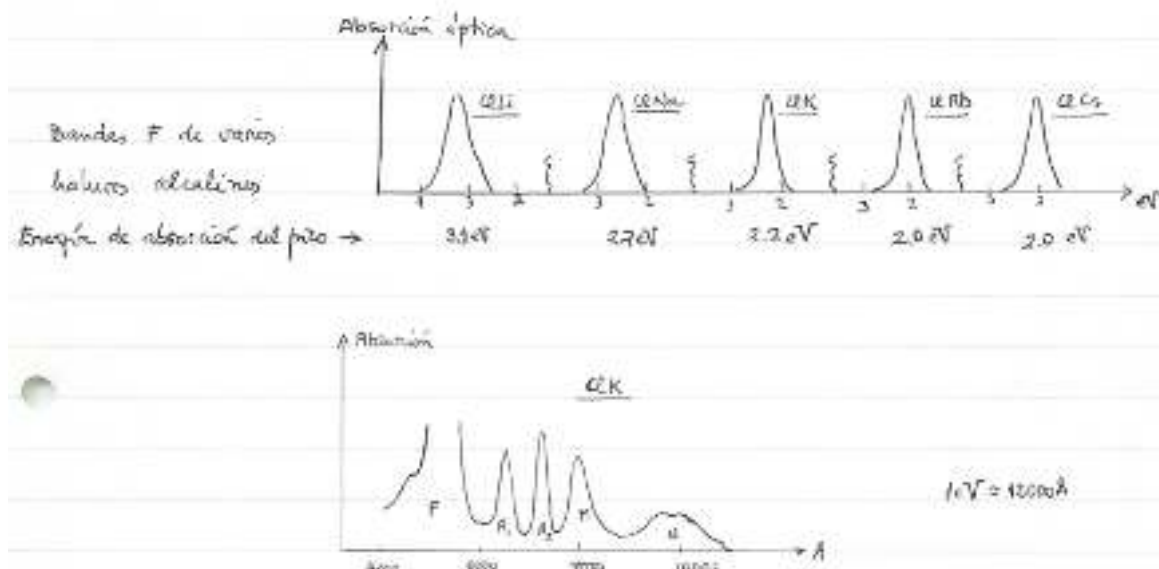


FIGURA Bandas F de haluros alcalinos

CAPÍTULO 10

CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DE LOS MATERIALES SEMICONDUCTORES Y MAGNÉTICOS

10.1. INTRODUCCIÓN

10.2. SEMICONDUCTORES

Sabemos que, dentro de la aproximación de electrones independientes, los aislantes se pueden caracterizar por un intervalo de energías prohibidas o «gap», cuya magnitud es E_g , definida como la energía que separa el borde superior de las bandas llenas y el borde inferior de las bandas vacías (se sobreentiende que a $T = 0$ K. Por lo tanto, si las condiciones son tales que el modelo semiclásico que hemos estudiado para tratar la dinámica de los electrones es válido, un sólido aislante no conduce a dicha temperatura.

Ahora bien, si $T \neq 0$ hay una cierta probabilidad de que algunos electrones sean excitados térmicamente a través del «gap» y salten desde las *bandas de valencia* a las de *conducción*, de forma que se pueda producir conducción eléctrica (por electrones en la BC y por huecos en la BV).

Veremos más adelante que la fracción de electrones que se excitan a través del «gap» a temperatura T es del orden del factor de Boltzmann $E^{-E_g/2k_B T}$, de forma que a temperatura ambiente $/k_B T \simeq 0,025\text{eV} = 1/40\text{eV}$) tendremos una probabilidad de $e^{-80} \simeq 10^{-35}$ si $E_g = 4$ eV, y de $e^{-5} \simeq 10^{-2}$ si $E_g = 0,25$ eV. Es evidente que en el segundo de los casos se observará conductividad.

Los sólidos cuyos «gaps» de energía son suficientemente pequeños para que conduzcan a temperaturas inferiores a la del punto de fusión se llaman **semiconductores**. Podemos decir que los semiconductores más importantes son los que tienen $E_g \leq 2$ eV y su resistividad típica varían desde el orden de $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ hasta $10^9 \Omega\text{-cm}$ (en los metales, $\rho \simeq 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ y en aislantes, $\rho \simeq 10^{22} \Omega\text{-cm}$).

Concentración de portadores en diversos materiales (electrones/cm ³)					
Metales	Cu: 9×10^{22}	Na: 5×10^{22}	K: 2×10^{22}		$\simeq 10^{22} - 10^{23}$
Semimetales	As: 4×10^{20}	Sb: 8×10^{19}	Grafito: 5×10^{18}	Bi: 5×10^{17}	$\simeq 10^{17} - 10^{21}$
					↑ semiconductores con impurezas
Semiconductores ($T_{\text{amb}} \simeq 300$ K)	InSb: 2×10^{16}	Ge (puro): 6×10^{13}	Si (puro): 10^{10}		

Como el número de electrones excitados varía exponencialmente como $e^{-1/T}$, la conductividad eléctrica de un semiconductor aumentará rápidamente con T , en contraste con la de los metales, para los que el número de portadores es constante y su conductividad ($\sigma = ne^2\tau/m$) depende solamente del tiempo de relajación τ , que disminuye con la temperatura debido a las colisiones electrón – fonón. En un semiconductor τ también disminuye con T , pero el número de portadores aumenta mucho más rápidamente y compensa sobradamente aquella disminución.

Un problema que surge al estudiar los semiconductores es la **influencia de las impurezas** de la muestra en sus propiedades físicas. Por ejemplo, la resistividad del Ge a una temperatura fija puede variar en 10^{12} si cambiamos la concentración de impurezas en un factor de 10^3 . se sabe también que

la resistividad del Ge deja de depender de la concentración de impurezas cuando la temperatura es muy alta. Esta resistividad se llama *resistividad intrínseca* ya que es la de una muestra perfectamente pura. En los otros casos se llama *conductividad extrínseca*.

En general, un semiconductor es *intrínseco* si sus propiedades electrónicas están dominadas por los electrones excitados térmicamente desde la BV a la BC, mientras que se llama *extrínseco* si están dominadas por los electrones que cambian su energía debido a la presencia de impurezas (esto es, que las impurezas ceden electrones a la banda de conducción o captan electrones de la banda de valencia).

10.2.1. Ejemplos de semiconductores

Los semiconductores son en general aislantes covalentes, con una distribución electrónica espacial que de entre los aislantes es la más parecida a la de un metal.

a) Elementos semiconductores

- columna IV del sistema periódico (Si, Ge), con estructuras del diamante.
- P (fósforo rojo), B (boro), Se (selenio) y Te, que tienen estructuras complicadas pero con enlace covalente.

b) Compuestos semiconductores

- Semiconductores III-VI (arseniuro de galio, GaAs, por ejemplo), con estructura de la zinc-blenda. El enlace es predominantemente covalente.
- Semiconductores II-VI: se suelen llamar *semiconductores polares* debido a que tienen un enlace muy iónico, con estructuras de la zinc-blenda o del NaCl.
- otros muchos semiconductores complicados

10.2.2. «Gaps» de energía

Los «gaps» de energía de los semiconductores dependen de la temperatura de la muestra. Esto es debido principalmente a dos razones:

- a) La expansión térmica hace que el potencial periódico que sufren los electrones varíe con la temperatura, de manera que también lo hacen las bandas y el «gap» de energías.
- b) El efecto de las vibraciones de la red sobre la estructura de bandas de energía (interacción electrón-fonón) puede variar con la temperatura, reflejando la dependencia de la distribución de fonones con la misma.

Estos dos efectos son comparables y dan lugar a un «gap» lineal en T para temperaturas altas (T_{amb}) y cuadrática en T cuando la temperatura tiende a cero.

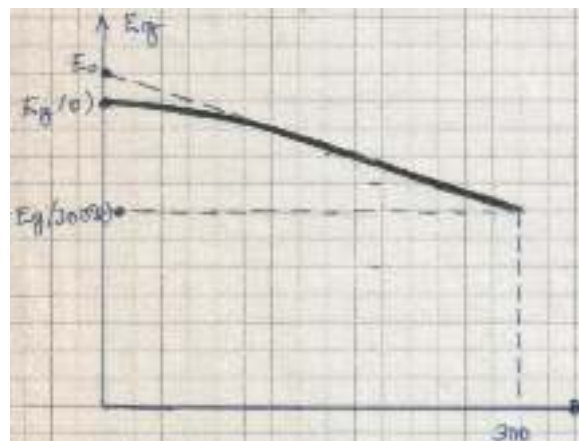


FIGURA Variación del «gap» con la temperatura

• ¿Cómo se mide el «gap» de energías

1.- Una de las maneras de medirlo es utilizando las **propiedades ópticas del cristal**. Cabe esperar que haya un fuerte incremento en la absorción de la radiación incidente en el momento en que $\hbar\omega > E_g$.

Esto nos da el «**gap**» **óptico**, que es la diferencia mínima de energía entre las bandas para transiciones entre estados caracterizados por un mismo punto del espacio $\mathbf{k}$,¹ cuando $\mathbf{k}$ barre toda la primera zona de Brillouin. Estas transiciones se llaman **directas**. En este caso, la absorción aumenta desde cero de manera abrupta cuando se hace $\hbar\omega > E_g$.

Pero si el máximo y mínimo de las bandas están en puntos distintos de $\mathbf{k}$, para conservar el momento cristalino interviene un fonón y la transición se llama **indirecta**. Dado que la energía del fonón será menor que $\hbar\omega_D \simeq 10^{-2}$ eV, ha de influir poco en la determinación del valor de E_g . Para este caso, la absorción aumenta desde el momento en que $\hbar\omega > \hbar\omega_g + \hbar\omega_f(\mathbf{q}) \simeq E_g$, para subir abruptamente cuando $\hbar\omega > E_{\text{vert}} > E_g$.

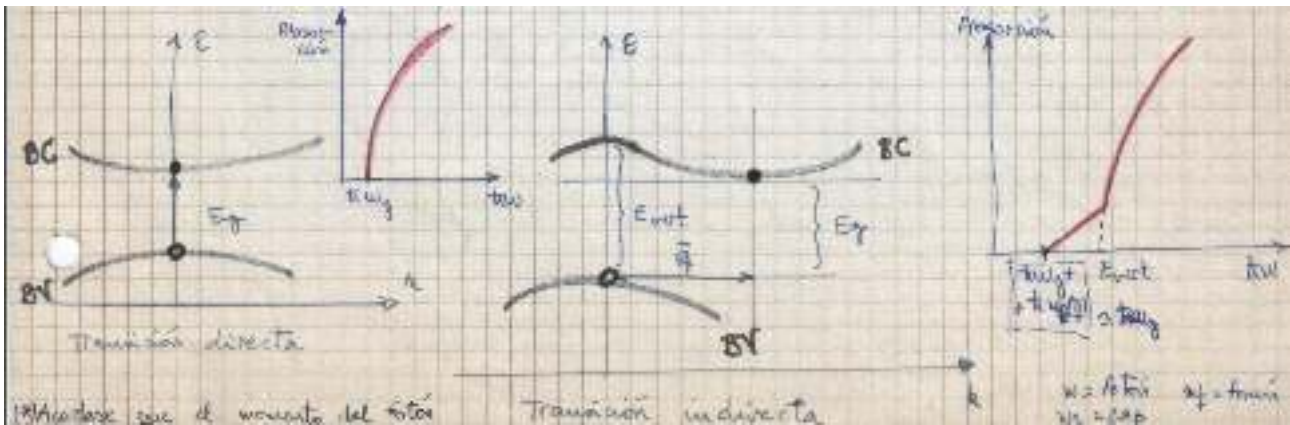


FIGURA Medidas del «gap»

2.- Otra manera de medir E_g es mediante los resultados experimentales de la **conductividad intrínseca** del semiconductor según se varía la temperatura. Esta dependencia es debida principalmente a la variación del número de portadores de carga, que va como $\exp -E_g/(2k_B T)$ (ya que la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura, $\tau(T)$ es mucho más suave, pues es una potencia de T).

Al representar $-\ln \sigma$ frente a $1/(2k_B T)$, la pendiente nos dará de manera aproximada el valor de E_g . Nota: en realidad, obtendríamos E_0 , no $E_g(0)$.

10.2.3. Estructura de bandas de semiconductores

Sabemos que las propiedades electrónicas de los semiconductores están determinadas por el pequeño número (en comparación con los metales) de electrones excitados en la BC, y de huecos correspondientes en la BV.

Por eso, los electrones van a tener una energía muy próxima al mínimo de la BV, y los huecos muy próxima al máximo de la BC.

¹ Recuerde que el momento del fotón es mucho menor que el de los electrones o fonones.

Por consiguiente, podemos afirmar que las bandas de electrones y de huecos (en la parte de ellas que nos interesa) pueden aproximarse cuadráticamente,

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_\mu (\mathbb{M}_e^{-1})_{\mu\nu} k_\nu$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_v - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_\mu (\mathbb{M}_h^{-1})_{\mu\nu} k_\nu$$

donde ε_c es el valor del mínimo de la BC, y ε_v el valor de la energía en el máximo de la BV. Aquí los subíndices e y h se refieren a electrones y huecos, respectivamente. Nótese que en cada una de las fórmulas anteriores hemos puesto el origen del espacio $\mathbf{k}$ en el mínimo y en el máximo de la BC y de la BV. Como es lógico, si hay más de un máximo o mínimo en las cercanías de estas energías, hay que incluir términos como los anteriores que correspondan a cada máximo o mínimo.

El tensor $\mathbb{M}$ es real y simétrico, y se puede encontrar un conjunto de ejes principales ortogonales (que no son los mismos para electrones y huecos) de manera que las energías tienen la forma diagonal

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_c + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{m_1^e} + \frac{k_2^2}{m_2^e} + \frac{k_3^2}{m_3^e} \right)$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_v - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{m_1^h} + \frac{k_2^2}{m_2^h} + \frac{k_3^2}{m_3^h} \right).$$

Por lo tanto, las superficies de energía constante (cercana a los máximos y mínimos) tienen forma elipsoidal. La forma y la posición de los elipsoides en el espacio $\mathbf{k}$ se especifican mediante los ejes ortogonales y las masas efectivas m_1 , m_2 y m_3 .

• a) Silicio

La estructura de bandas del silicio es aproximadamente la de la figura.

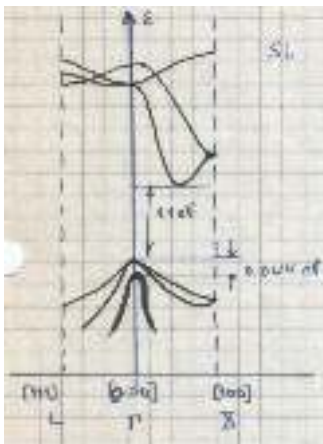


FIGURA Bandas del Si

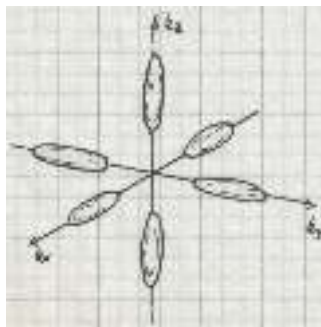


FIGURA Si: elipsoides de electrones

– Las **bandas de valencia** se encuentran degeneradas en el punto Γ ($\mathbf{k} = 0$) y dan lugar a los huecos «pesados» y «ligeros» (con $m = 0,49m_e$ y $m = 0,16m_e$).

La tercera banda, separada por la interacción espín-órbita, también da lugar a portadores a temperatura ambiente (ya que $k_B T_{\text{amb}} \simeq 0,025$ eV).

Las bandas tienen simetría esférica y por tanto las masas efectivas son escalares.

– Las **bandas de conducción** tienen seis mínimos en las seis direcciones $\langle 100 \rangle$ del espacio recíproco, cerca del borde de la zona (dirección Γ –X en la figura). Por simetría, esto da lugar a seis elipsoides de revolución alrededor de cada eje coordenado del espacio recíproco.

La masa efectiva longitudinal (a lo largo del eje) es $m_L \simeq m_e$ y la transversal es $m_T \simeq 0,2m_e$.

• b) Germanio

En este caso, los mínimos de la **banda de conducción** están en las direcciones $\langle 111 \rangle$ del espacio recíproco, de manera que hay cuatro mínimos justo en los bordes de la zona (claro está que los otros cuatro estados situados en las caras opuestas de la PZB son físicamente los mismos que estos de los que hablamos). Las superficies equienergéticas son elipsoides de revolución alrededor de las direcciones $\langle 111 \rangle$, con masas efectivas $m_L \simeq 1,6m_e$ y $m_T \simeq 0,08m_e$.

En la **banda de valencia** hay dos bandas degeneradas en $\mathbf{k} = 0$, que se pueden ajustar con dos masas efectivas de $0,28m_e$ y $0,044m_e$, respectivamente. En este caso, el desdoblamiento espín-órbita es de 0,3 eV.

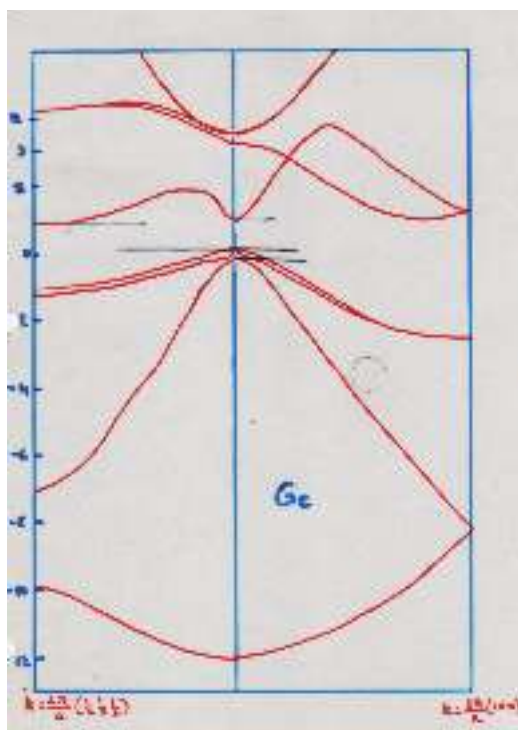


FIGURA Bandas del Ge

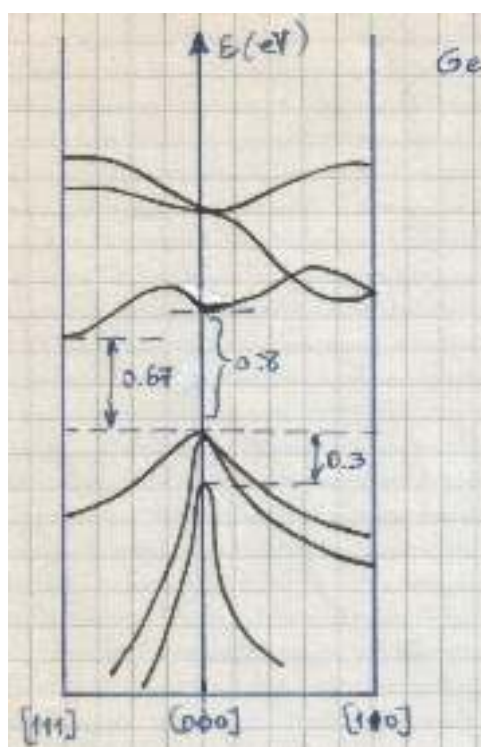


FIGURA Detalle de las bandas del Ge

10.2.4. Resonancia ciclotrónica

¿Cómo se miden las masas efectivas de las que estamos hablando?

Consideremos un electrón cercano al máximo o mínimo de las bandas, de manera que la energía sea cuadrática en $\mathbf{k}$. En este límite, la aproximación de la masa efectiva es válida, y

$$M\mathbf{v} = \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

con lo que la ecuación de movimiento de un electrón bajo la acción de un campo magnético uniforme $\mathbf{B}$, sin tener en cuenta las colisiones,

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B},$$

queda convertida en

$$\mathbb{M} \frac{\mathbf{v}}{dt} = \mp \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

Si tomamos $\mathbf{B} = B\hat{u}_z$ la ecuación anterior tiene una solución del tipo

$$\mathbf{v} = \Re(\mathbf{v}_0 e^{-i\omega_c t})$$

siendo $\omega_c = eB/(m_c^*c)$.

Esta m_c^* se llama **masa efectiva ciclotrónica** y viene dada por la expresión

$$m_c^* = \sqrt{\frac{\det \mathbb{M}}{M_{zz}}}$$

y en el sistema de coordenadas en el que $\mathbb{M}$ es diagonal,

$$m_c^* = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{u_1^2 m_1 + u_2^2 m_2 + u_3^2 m_3}}$$

donde u_i son las componentes de $\hat{u}_z$ a lo largo de los ejes principales de $\mathbb{M}$.

Tenemos, pues, que para un elipsoide determinado, la frecuencia ciclotrónica ω_c solo depende de la orientación relativa del campo magnético $\mathbf{B}$ respecto al elipsoide, ya que no depende del vector de onda ni de la energía del electrón.

Por consiguiente, dadas las orientaciones del cristal y del campo magnético (fijadas, pues, las direcciones de $\mathbf{B}$ y la orientación del elipsoide) los electrones de conducción de un determinado elipsoide tendrán una frecuencia igual para todos ellos, que vendrá determinada por el tensor $\mathbb{M}$ del elipsoide.

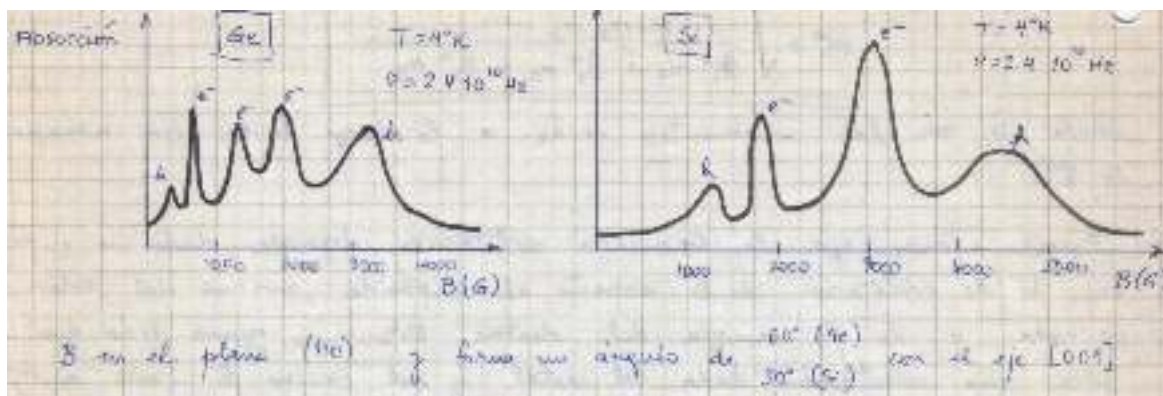
Como consecuencia, hay un número pequeño de frecuencias ciclotrónicas distintas, cada una de ellas correspondiente a la ecuación $\omega_c = eB/(m_c^*c)$ para las distintas m_c^* asociadas a los elipsoides donde hay portadores de carga.

Si vamos variando la orientación de $\mathbf{B}$ va cambiando el valor de m_c^* y de ahí podemos extraer información acerca de los valores m_i .

El experimento de resonancia ciclotrónica consiste en enviar un campo eléctrico $\mathbf{E}$ de la región de las radiofrecuencias² que sea perpendicular al campo magnético estático $\mathbf{B}$ que produce el movimiento de los electrones. Cuando la frecuencia del campo eléctrico es igual a la $\omega_c = eB/(m_c^*c)$ hay una absorción de resonancia.

Comentar algo acerca de las trayectorias en el espacio real?

Para una orientación fija del cristal y del campo magnético los electrones y huecos giran a una frecuencia que está fijada solamente por el tensor de masa efectiva del elipsoide. Si tenemos fija la dirección del campo eléctrico, la absorción variará con la intensidad del campo $\mathbf{B}$, como se muestra en los resultados experimentales.



² Esto se consigue mediante un campo electromagnético en esa región de frecuencias.

Para que la resonancia ciclotrónica sea observable, la frecuencia $\omega_c = eB/(m_c^*c)$ ha de ser mayor que (o al menos comparable) a la frecuencia de colisión de los electrones, lo que significa un **periodo ciclotrónico menor que el tiempo de relajación de los electrones**, esto es, $\omega_c\tau > 1$.

Por tanto, hay que trabajar con muestras muy puras y a muy bajas temperaturas. Esto hace que sea muy pequeño el número de portadores (baja conductividad) y que, en consecuencia, no haya apenas efecto pelicular, permitiendo la penetración del campo electromagnético de radiofrecuencia y la aparición de las resonancias.

Para poder hacer las medidas, sin embargo, hay que generar portadores (por ejemplo, mediante fotoexcitación) para que haya un número suficiente para que la resonancia sea medible.

10.3. IMPUREZAS EN SEMICONDUCTORES COVALENTES. NIVELES DE IMPUREZA

Algunos tipos de impurezas o imperfecciones de la red afectan mucho a las propiedades eléctricas de un semiconductor. Así, añadiendo boro a silicio en una parte en 100.000 se incrementa la conductividad del cristal puro, a temperatura ambiente, en un factor 10^3 .

En un material puro, el número de electrones y de huecos es igual, el material es intrínseco.³ Los cristales con concentraciones muy pequeñas de impurezas, que se han podido obtener en el laboratorio, tienen del orden de 10^{10} cm^{-3} impurezas. Esto da lugar a que en los cristales aparezcan portadores de carga a temperaturas bajas⁴ y que su número crezca rápidamente.

Por otra parte, la densidad de portadores intrínseca a temperatura ambiente ($T_{\text{amb}} \simeq 300 \text{ K}$) es

– $n_i = 6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ en el Ge

– $n_i = 7 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ en el Si

por lo que no cabe esperar obtener Si intrínseco a T_{amb} , aunque sí se ha obtenido Ge intrínseco a esa temperatura.

Vamos a estudiar especialmente las impurezas de semiconductores covalentes, como Si y Ge. Como tienen la estructura del diamante, cada átomo está rodeado de otros cuatro, situados en disposición tetraédrica.

Las impurezas trivalentes (B, Al, Ga, In, Tl) y las pentavalentes (P, As, Sb, Bi) sustituyen a los átomos normales, y no se sitúan en posiciones intersticiales, según se ha podido saber mediante medidas de la constante de la red de los semiconductores con impurezas.

Aquellas impurezas que contribuyen a aumentar la densidad de electrones en la banda de conducción se llaman *donadoras*⁵ (los átomos tienen un electrón más que los átomos del semiconductor huésped) y las que aumentan la densidad de huecos en la BV se llaman *aceptadoras*⁶ (los átomos tienen un electrón menos que los átomos del semiconductor huésped).

Estos nombres se explican porque unas impurezas «ceden» electrones al cristal y otras crean niveles que «aceptan» electrones de la BV, creando por consiguiente huecos en la BV.

- Vamos a discutir el problema de un semiconductor contaminado con impurezas donadoras (átomos de As en Ge, por ejemplo). Si nos fijamos en una de esas impurezas, en primera aproximación, podemos pensar que el átomo de As se sitúa en una de las posiciones del Ge y utiliza cuatro de sus cinco electrones para formar los cuatro enlaces covalentes de la estructura del diamante. Queda, pues, una carga positiva en el lugar en el que se ha situado la impureza, y un electrón adicional.

³ Y lo es independientemente de la temperatura, pues como ya se ha comentado se sabe que si T aumenta suficientemente se llega siempre a un comportamiento intrínseco.

⁴ Se verá más adelante que la energía de ionización de esas impurezas es del orden de 0,01 eV.

⁵ A veces reciben el nombre de *impurezas donoras*.

⁶ También se les llama *impurezas aceptoras*.

Se sabe que la energía de ionización del As es de 9,81 eV. Y, por otra parte, en el cristal de Ge con impurezas de As se ha medido una energía de ionización del orden de 0,01 eV. ¿Cuál es la situación física, entonces, del electrón sobrante que procede de la impureza?

Desde el punto de vista de la localización, hay dos posibilidades:

- a) Es un electrón localizado alrededor de la carga positiva de la impureza. Su energía puede ser cualquiera, sin restricciones.
- b) Es un electrón extendido a todo el cristal. Como la BV está llena, y su energía ha de estar necesariamente fuera de la brecha de energías (o «gap»), el electrón debe tener una energía en la BC. En este caso, ya que el cristal ha perdido la periodicidad perfecta, el electrón será una combinación lineal de estados Bloch, pero ha de tener la menor energía posible. En consecuencia, el electrón está cerca del mínimo de la BC y su dinámica se puede describir mediante una masa efectiva m^* .

Por otra parte, se sabe que en un potencial central existe una relación general entre la energía de ligadura de un estado y el «radio» de la trayectoria del electrón en dicho estado.

Así, en un potencial coulombiano (de alcance infinito) se sabe que $\langle r \rangle$ es aproximadamente proporcional a n^2 y que su energía es proporcional a $-1/n^2$ si el estado está ligado.

Por otro lado, en un potencial de alcance finito, como por ejemplo⁷

$$U(x) = -\frac{U_0}{\cosh^2(x/r_0)},$$

donde r_0 es el «alcance» del potencial, se tiene aproximadamente que $E \propto -1/r_0^2$.

Como estamos en una estructura tipo diamante, el potencial que sufre el electrón sobrante ha de tener aproximadamente una cierta simetría esférica. Por ello, podemos utilizar lo que acabamos de comentar acerca de las energías de ligadura y los radios de los estados ligados en potenciales centrales, y argumentar que la energía de ionización citada antes puede estar relacionada con un estado ligado cuya trayectoria tiene un radio muy grande.

Por tanto, cabe esperar que este estado «vea» la carga positiva de la impureza como una carga apantallada por la constante dieléctrica macroscópica del semiconductor.⁸ Vamos, pues, a considerar que el electrón sobrante de la impureza como una partícula de masa m^* que sufre un potencial $+e/\epsilon r$. Este es un problema idéntico al del átomo de hidrógeno, cambiando m por m^* y $-e^2$ por $-e^2/\epsilon$. La energía de ligadura respecto a los estados del continuo (también llamados estados de dispersión; en este caso son los estados del fondo de la BC, que representan los estados no ligados) es

$$\epsilon = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} \times 13,6 \text{ eV} \qquad r_0 = \frac{m}{m^*} \epsilon a_0,$$

que nos da una energía de ligadura del orden de 0,001 eV y un radio r_0 del orden de 50 a 100 Å.

Como para el caso de un gap estrecho tendremos una constante dieléctrica grande, entonces en general esta energía de ligadura es siempre pequeña comparada con E_g .

- Estos argumentos se aplican en igual medida al caso de impurezas aceptadoras, que dan lugar a niveles electrónicos ϵ_a de energía ligeramente superior a la energía máxima de la banda de valencia (ϵ_v) y siempre pequeña comparada con E_g .

En la figura se han representado los dos casos: impurezas donadoras (con nivel de impureza ϵ_d) e impurezas aceptadoras (con nivel de impureza ϵ_a)

⁷ Landau y Lifshitz, §23, ejemplo 5. Para este potencial, $U(0) = U_0$ y $U(2r_0) = \frac{7}{100} U_0$.

⁸ Para el germanio, $\epsilon_{\text{Ge}} = 15,8$, para el silicio, $\epsilon_{\text{Si}} = 11,7$.

La magnitud de la constante dieléctrica mide de alguna manera la deformación de las funciones de onda electrónicas frente a un campo externo débil. En un metal, ϵ es muy grande ya que los electrones pueden moverse libremente, y apantallan en distancias pequeñas. Si se utiliza una teoría de perturbaciones para la descripción de los cambios inducidos por ese campo externo, sabemos que en la expresión para las funciones de onda perturbadas aparecen las diferencias de energías ΔE entre los distintos estados del sistema. En consecuencia, para un gap pequeño se ha de obtener una ϵ grande. Y esto es lo que, de alguna manera, se tiene para el Si y el Ge (en el Ge el gap es menor que en el Si, y su ϵ es mayor).



Nota importante: Estos estados localizados o niveles de impureza **no son iguales** desde el punto de vista de los electrones.

El nivel E_d es un nivel en el que puede haber solamente un electrón, porque si hubiera dos la interacción coulombiana entre ellos haría cambiar la energía del nivel, con el resultado de que no puede haber un estado localizado con ocupación doble.

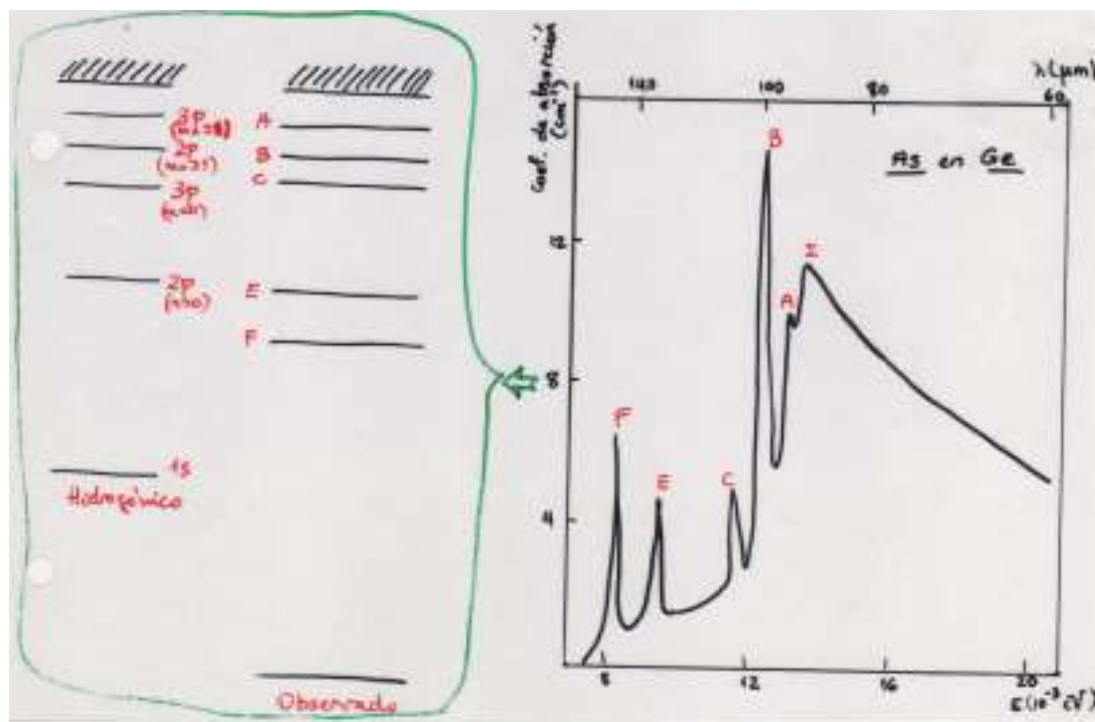
En el nivel de huecos pasa lo mismo: en este caso, pues, solamente puede haber un único hueco (y, por tanto, un electrón) o ninguno por haberse ionizado el hueco a la banda de huecos (lo que nos dice que habría dos electrones en el nivel ϵ_a).

• Las **medidas experimentales de ionización de estos niveles de impureza**, obtenidas mediante experimentos de absorción infrarroja y de conductividad a baja temperatura son las que se exponen en la tabla.

(eV)	E_g	B	Al	Ga	In	Tl	P	As	Sb	Bi
Si	1.1	0.046	0.057	0.065	0.16	0.26	0.044	0.049	0.039	0.069
Ga	0.67	0.0104	0.0102	0.0108	0.0112	0.01	0.012	0.0127	0.0096	—
Grupo III						Grupo IV				

Como se ve, para cada semiconductor la energía de ionización es muy parecida, a pesar de ser impurezas diferentes (tanto en el caso de electrones como de huecos). Por otra parte, la energía de ionización de los niveles localizados que introducen estas impurezas es comparable a $k_B T$ a temperatura ambiente. Esto significa que la ionización térmica es fundamental para explicar el tipo de conductividad eléctrica que presentan el Si y el Ge. Si, por ejemplo, la concentración de los donadores es mucho mayor que la de los aceptadores, la ionización térmica hará que haya más electrones en la BC que huecos en la BV, por lo que los portadores mayoritarios son negativos y el material recibe el nombre de material de tipo n . En caso contrario, los portadores mayoritarios son de carga positiva, y el material es de tipo p (véase más adelante).

La verificación de la carga de los portadores se hace mediante medidas del coeficiente de Hall y de propiedades termoeléctricas de los semiconductores contaminados por impurezas.



10.4. NÚMERO DE PORTADORES EN EQUILIBRIO TÉRMICO

Los números que controlan el comportamiento de la conductividad de un semiconductor a temperatura T son:

1.- el número de electrones por unidad de volumen en la BC, $n_c(T)$.

2.- el número de huecos por unidad de volumen en la BV, $p_v(T)$.

y, como se verá más adelante, estos números dependen de una manera crítica de la existencia de impureza en el semiconductor.

Se sabe que la presencia de impureza en el semiconductor hace aparecer niveles de energía en la brecha de energía, asociados a estados localizados (o *de impureza*), y que estos niveles no alteran de forma apreciable la forma de las bandas ni, por tanto, las densidades de estados en ellas.

Sin embargo, ya que estos niveles localizados pueden ionizarse con relativa facilidad para dar lugar a portadores de carga en las bandas, sí que influyen en el potencial químico $\mu(T)$ (a veces llamado *nivel de Fermi*)⁹ que está definido por la estadística de Fermi-Dirac.¹⁰

Por tanto, esa densidad de portadores (electrones o huecos por unidad de volumen) se puede calcular mediante las ecuaciones:

$$n_c(T) = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} d\varepsilon \mathcal{D}_c(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu(T))/k_B T} + 1} \quad (10.1)$$

$$p_v(T) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon \mathcal{D}_v(\varepsilon) \left[1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu(T))/k_B T} + 1} \right] = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon \mathcal{D}_v(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\mu(T) - \varepsilon)/k_B T} + 1} \quad (10.2)$$

donde se ha supuesto que únicamente hay una BV y una BC.¹¹

Para determinar el valor del potencial químico μ debemos conocer algún detalle acerca de los niveles de impureza que existan en el cristal. Para simplificar las ecuaciones (10.1) y (10.2) podemos

⁹ El potencial químico es la energía libre necesaria para la añadir una nueva partícula en el sistema

¹⁰ Para más detalles sobre esa distribución, consúltese la asignatura de *Mecánica Estadística*. Véanse también los contenidos de la asignatura *Termodinámica II*.

¹¹ Como las exponenciales decrecen muy rápidamente, esto no tiene una importancia excesiva.

suponer que se verifican las condiciones

$$\varepsilon_c - \mu(T) \gg k_B T \quad \mu(T) - \varepsilon_v \gg k_B T \quad (10.3)$$

Estas condiciones indican que el potencial químico está muy alejando, en unidades de $k_B T$, de las bandas de energía.

Como $\mu(T)$ es la **energía libre necesaria para la aparición de una nueva partícula en el sistema** y en un semiconductor puro en el límite $T \rightarrow 0$ se crean dos «partículas» (el electrón y el hueco) si se añade una energía E_g al sistema, cabe esperar que en general sea $\mu \simeq \frac{1}{2} E_g$. Y, en efecto, como se verá más adelante, se cumple que $\mu(T) = \frac{1}{2} E_g$ para $T \rightarrow 0$ si se verifican las condiciones (10.3), lo que concuerda con esta estimación de $\mu(T)$ que hemos hecho..

Por lo tanto, si $E_g \gtrsim 0,1$ eV y $k_B T_{\text{amb}} \simeq 0,025$ eV, parece claro que hay un rango de valores de $\mu(T)$ para los que las condiciones (10.3) se satisfacen. En este caso, el semiconductor se dice que es «no degenerado» (o que no existe degeneración).¹²

Si las ecuaciones (10.3) son ciertas se puede escribir

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} &\simeq e^{-(\varepsilon-\mu)/k_B T} & \varepsilon > \varepsilon_c \\ \frac{1}{e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T} + 1} &\simeq e^{-(\mu-\varepsilon)/k_B T} & \varepsilon < \varepsilon_v \end{aligned}$$

que nos recupera la estadística de Maxwell–Boltzman.¹³ Nos quedan, pues, las densidades de portadores

$$\begin{aligned} n_c(T) &= N_c(T) e^{-(\varepsilon-\mu(T))/k_B T} \\ p_v(T) &= P_v(T) e^{-(\mu(T)-\varepsilon)/k_B T} \end{aligned} \quad (10.4)$$

donde las funciones

$$\begin{aligned} N_c(T) &= \int_{\varepsilon_c}^{\infty} d\varepsilon \mathcal{D}_c(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_c)/k_B T} + 1} \\ P_v(T) &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon \mathcal{D}_v(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon_v-\varepsilon)/k_B T} + 1} \end{aligned} \quad (10.5)$$

han de variar con la temperatura T de una manera mucho más suave que las exponenciales que están explícitas en las igualdades (10.4).

En efecto, dado que los integrando en (10.5) se anulan en cuanto que ε se aleja de ε_c o ε_v unas cuantas unidades de $k_B T$, entonces podremos integrar (10.5) usando la aproximación cuadrática a la energía de los niveles de electrones y de huecos. Entonces, definiendo la masa efectiva

$$m_{c,v}^3 = m_1^{e,h} m_2^{e,h} m_3^{e,h}$$

se tiene la densidad de estados

$$\mathcal{D}_{c,v}(\varepsilon) = \sqrt{2|\varepsilon - \varepsilon_{c,v}|} \frac{\sqrt{m_{c,v}^3}}{\hbar^3 \pi^2}$$

¹² En caso contrario se dice que es «degenerado» y la simplificación para (10.1) y (10.2) que aquí vamos a proponer no se puede hacer.

¹³ Ese es el motivo de que sean sistemas «no degenerados», pues la densidad de partículas es suficientemente baja como para que sea aplicable la estadística clásica. A pesar de ser fermiones, la baja densidad de portadores, $n_c(T)$ y $p_v(T)$, hace que el sistema sea no degenerados y se pueda aplicar la estadística de MB.

y el cambio de variables $x = \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{c,v}}$ nos convierte esas integrales en otras de la forma $\int_0^\infty x^2 e^{-a^2 x^2} dx = \sqrt{\pi}/(4a^3)$. Así,

$$N_c(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = 2,5 \times \left(\frac{m_c}{m} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{3/2} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$P_v(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_v k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = 2,5 \times \left(\frac{m_v}{m} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{3/2} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Este resultado, válido para un semiconductor no degenerado¹⁴ nos indica que las densidades de portadores (tanto n_c como p_v) a T_{amb} que nos proporcionan las ecuaciones (10.4) han de ser como máximo del orden de 10^{18} o 10^{19} cm^{-3} .

El producto de ambas densidades de portadores resulta ser entonces

$$n_c(T) p_v(T) = N_c P_v e^{(\varepsilon_c - \varepsilon_v)/k_B T} \propto T^3 e^{-E_g/k_B T} \quad (10.6)$$

que es una **ecuación general** para un semiconductor no degenerado, pues para llegar a ella solamente hemos utilizado el hecho de que el SC sea no degenerado y que se cumpla que la densidad de estados $\mathcal{D}(\varepsilon)$ sea proporcional a $\sqrt{\varepsilon}$. Esta ecuación se suele llamar «ley de acción de masas»¹⁵ y nos dice que para una temperatura determinada es suficiente conocer el número de electrones para conocer el de huecos, y viceversa.

Aquí es donde resulta ser decisiva la presencia de las impurezas, pues sabemos que se pueden ionizar con facilidad, donando al semiconductor determinado tipo de portadores. Vamos a distinguir, pues, dos casos límite.

a) Caso intrínseco

Si las impurezas contribuyen de una manera despreciable a la densidad de portadores (el material es muy puro o nos interesamos en las altas temperaturas) estamos en el caso de un **semiconductor intrínseco**.

En este caso, el número de electrones en la BC es igual al número de huecos en la BV, de forma que

$$n_i(T) = n_c(T) = p_v(T)$$

y llegamos a

$$\begin{aligned} n_i(T) &= \frac{1}{4} \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_c m_v)^{3/4} e^{-E_g/2k_B T} \propto T^{3/2} e^{-E_g/2k_B T} \\ &= 2,5 \times \left(\frac{m_c}{m} \right)^{3/4} \left(\frac{m_v}{m} \right)^{3/4} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{3/2} e^{-E_g/2k_B T} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

$$n_i(T) = \sqrt{N_c(T) P_v(T)} e^{-E_g/2k_B T}$$

Igualando esta expresión a $p_v(T)$ o a $n_c(T)$ en (10.4) podemos obtener el potencial químico $\mu(T)$ para el caso intrínseco.

$$\begin{aligned} \mu_i(T) &= \varepsilon_v + \frac{1}{2} E_g + \frac{1}{2} k_B T \ln(P_v/N_c) \\ &= \varepsilon_v + \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln(m_v/m_c) \end{aligned}$$

¹⁴ Ya que hemos aplicado las condiciones (10.3).

¹⁵ La ecuación (estado cuántico del semiconductor $\longleftrightarrow$ electrones + huecos) sería equivalente a una ecuación de equilibrio químico.

de forma que para temperaturas muy bajas se tiene que

$$\mu_i(T) = \varepsilon_v + \frac{1}{2}E_g$$

y el potencial químico se sitúa en el medio de la brecha de energías.

Si $T \neq 0$, entonces

$$\mu_i(T) \simeq \varepsilon_v + \frac{1}{2}E_g \pm sk_B T,$$

siendo s un número pequeño (el potencial químico está cercano al centro de la brecha de energías).

Como resumen, si se cumple que $E_g \gg k_B T$ en el caso intrínseco el semiconductor es no degenerado y se verifican las condiciones (10.3).

a) Caso extrínseco

En este caso, como es evidente, las impurezas sí influyen en el número de portadores que hay en el semiconductor. Si el semiconductor es no degenerado, se sigue verificando la ley de acción de masas, de manera que si definimos

$$n_c - p_v = \Delta n \neq 0$$

y se tendrá que

$$n_c p_v = n_i^2$$

si todas las densidades de portadores se evalúan a la misma temperatura T . De estas dos ecuaciones obtenemos

$$n_c = \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} + \frac{1}{2}(\Delta n) \quad (10.7)$$

$$p_v = \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} - \frac{1}{2}(\Delta n) \quad (10.8)$$

En el caso intrínseco, las ecuaciones (10.4) quedan reducidas a

$$e^{-\varepsilon_c/k_B T} = \frac{n_i}{N_c} e^{-\mu_i(T)/k_B T}$$

(donde μ_i es el potencial químico en el caso intrínseco) y podemos reescribir las ecuaciones (10.4) como

$$n_c = N_c e^{-\varepsilon_c/k_B T} e^{\mu(T)/k_B T} = \frac{N_c}{N_c} n_i e^{-\mu_i(T)/k_B T} e^{\mu(T)/k_B T} = n_i e^{(\mu(T) - \mu_i(T))/k_B T} \quad (10.9)$$

$$p_v = n_i e^{-(\mu(T) - \mu_i(T))/k_B T} \quad (10.10)$$

Estas ecuaciones nos dicen que si el potencial químico extrínseco es mayor que el intrínseco ($\mu > \mu_i$) se cumple que $n_c > n_i$ (esto es, que hay más electrones que huecos en el caso intrínseco), mientras que si $\mu < \mu_i$ se tiene que hay más huecos que electrones en el caso intrínseco, $p_v > n_i$. Este resultado refleja el comportamiento general de μ según el tipo de impurezas.

De (10.9) y (10.10) se obtiene directamente que

$$\frac{\Delta n(T)}{n_i(T)} = 2 \sinh \left(\frac{\mu(T) - \mu_i(T)}{k_B T} \right)$$

Esta ecuación, como ya se ha comentado, es válida para semiconductores no degenerados, por lo que el valor de $\Delta n/n_i$ ha de ser tal que $\mu - \mu_i$ no sea comparable a E_g .

Para ser más cuantitativos, escribamos

$$\frac{\Delta n(T)}{n_i(T)} = 10^r \quad \mu(T) - \mu_i(T) = m k_B T.$$

y podemos hacer la tabla de valores

$$r \simeq 1 \implies m \simeq 2,5$$

$$r \simeq 2 \implies m \simeq 5$$

$$r \simeq 3 \implies m \simeq 7.$$

Como conclusión, según sea el valor de E_g , así será el máximo valor que puede tomar Δn para que el semiconductor sea no degenerado. En todo caso, vemos que los valores de m siguen siendo suficientemente pequeños según aumentan potencialmente los de $\Delta n(T)/n_i(T)$.

Si estamos considerando el caso de un semiconductor extrínseco, pero no altamente extrínseco, podemos decir que el semiconductor sigue siendo no degenerado si se cumple que $E_g \gg k_B T$, de igual manera que para el caso intrínseco.¹⁶

Pero si se tiene que $\Delta n \gg n_i$ (impurezas donadoras) y que $E_g \gg k_B T$, aunque dentro de los límites de los que estamos hablando,

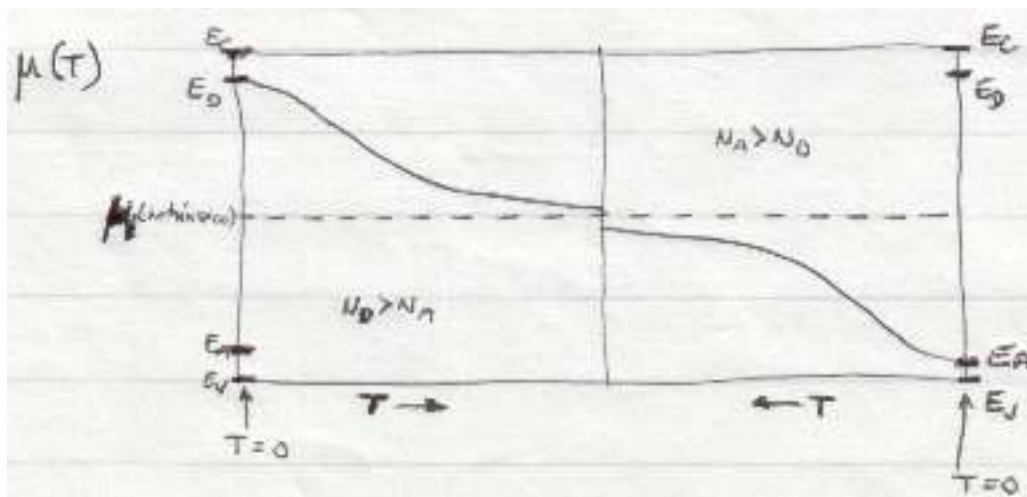
$$n_c \simeq \Delta n \gg n_i$$

$$p_v \simeq \left(\frac{n_i}{\Delta n}\right)^2 \Delta n \ll n_i.$$

Por consiguiente, cuando las impurezas donadoras son las que aportan el mayor número de portadores (caso extrínseco) los electrones se convierten en los portadores mayoritarios, de modo que el semiconductor se llama de **tipo n** (mayoritarios los electrones).

Si las impurezas son aceptadoras y aportan el mayor número de portadores al semiconductor (caso extrínseco), son los huecos los portadores mayoritarios y el semiconductor recibe el nombre de **tipo p** (mayoritarios los huecos).

Como nota final, podemos comentar que si E_D es la energía del nivel de impureza de un *donador* y E_A es la de un *aceptador*, la variación del nivel de Fermi μ con la temperatura puede verse en la figura (nótese que, como ya se ha comentado, mayor T significa estar más dentro de la región intrínseca)



¹⁶ Por ejemplo, si tenemos los valores de $E_g = 1$ eV, $k_B T \simeq \frac{1}{40}$ eV, entonces $\Delta n \simeq 10^3 n_i$.

10.5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS SÓLIDOS. GENERALIDADES

- Conviene hacer, antes de nada, una breve repaso de algunas de las propiedades básicas a las que se debe la aparición de los fenómenos magnéticos.

El primer punto importante es darse cuenta de que **los fenómenos magnéticos en un colectivo de átomos o iones (y, por lo tanto, en un sólido) son un efecto cuántico.**

Si bien Langevin explicó el **paramagnetismo** como debido al alineamiento de dipolos magnéticos permanentes bajo la acción de un campo magnético,¹⁷ se puede demostrar que clásicamente un conjunto de partículas cargadas **no** pueden crear momentos magnéticos permanentes.¹⁸

Por otra parte, la presencia del **diamagnetismo**, que es en esencia la tendencia de los materiales a «expulsar» el campo magnético, al estilo de la ley de Lenz, se puede explicar solamente si se toman en cuenta estados energéticos discretos, con cierta estabilidad frente a los campos externos.

Todo esto se puede justificar pensando que la estadística clásica de MB nos dice que la distribución de las partículas en velocidades depende solamente del factor de Boltzmann, $e^{-E/k_B T}$, donde E es la energía total del sistema. Ahora bien, E es la misma con campo que sin campo, ya que un campo magnético no efectúa trabajo sobre las cargas. Por lo tanto, si antes de que se aplicara el campo no había corrientes ni momentos magnéticos, tampoco los habrá después de aplicarlo. Mientras se conecta el campo aparecerán corrientes y sus momentos magnéticos asociados, pero serán nulos en equilibrio térmico.

- También hay que hacer notar que las propiedades magnéticas de los aislantes¹⁹ las vamos a estudiar en base a las propiedades magnéticas de los átomos o iones constituyentes, con alguna modificación debida al entorno cristalino en el que se encuentran situados. Supondremos que las interacciones electrón-electrón están incluidas en las propiedades de los átomos o iones en estos aislantes, y no hablaremos hasta más adelante de las interacciones electrón-electrón de largo alcance

En los metales, utilizaremos una descripción de electrones independientes.

- Vamos a definir ahora lo que se entiende por magnetización. Antes de nada, conviene comentar que, en las sustancias dia- o paramagnéticas normales, las correcciones locales al campo magnético externo son muy pequeñas.²⁰ A $T = 0$ K se define la *densidad de magnetización* $\mathbf{M}$ de un sistema cuántico de volumen V en un campo magnético uniforme $\mathbf{H}$, en el que suponemos que $\mathbf{M}$ es paralelo a $\mathbf{H}$, como

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H} \quad T = 0 \text{ K}$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental del sistema en presencia de H .

A temperatura $T \neq 0$ K hay que promediar sobre todos los estados que puedan estar ocupados,

$$M(H, T) = -\frac{\sum_n M_n(H) e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \quad T \neq 0 \text{ K} \quad (10.11)$$

siendo

$$M_n(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(H)}{\partial H}$$

¹⁷ Véase, por ejemplo, el análisis del paramagnetismo en la asignatura de *Mecánica Estadística*.

¹⁸ De hecho, en un análisis clásico los momentos magnéticos creados por cargas que se mueven bajo la acción de un campo magnético dan lugar a una susceptibilidad nula.

¹⁹ Es la primera vez que hablamos de aislantes bajo la acción de un campo magnético, pues anteriormente solo hemos hablado del comportamiento de los electrones de conducción de un metal en un campo magnético.

²⁰ Eso es debido a que en ambos casos el valor absoluto de la susceptibilidad es generalmente muy pequeño (el orden de 10^{-4} o 10^{-5} , frente al caso, por ejemplo, de la susceptibilidad $\chi = -1$ de un diamagnético perfecto, un superconductor)

La expresión (10.11) se puede escribir como

$$M(H, T) = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H}$$

con $F = -k_B T \ln \left(\sum_n e^{-E_n/k_B T} \right)$.

La **susceptibilidad** de una sustancia se define como la magnitud adimensional

$$\chi = -\frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad (10.12)$$

(en el caso en que la respuesta del sistema al campo magnético sea lineal, $M = \chi H$).

La magnetización de una muestra puede medirse, a T constante, mediante la fuerza que ejerce un campo no homogéneo sobre ella (supuesta una variación lenta del campo en el tamaño de la muestra). En efecto, si suponemos un campo H paralelo al eje OZ, al mover la muestra de x a $x + dx$ se cambia la energía libre

$$dF = F(H(x + dx)) - F(H(x)) = \frac{\partial F}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial x} dx = -VM \frac{\partial H}{\partial x} dx$$

y por tanto la fuerza f por unidad de volumen que se ejerce sobre la muestra es

$$f = -\frac{1}{V} \frac{dF}{dx} = M \frac{\partial H}{\partial x}$$

y la medida de f nos da directamente la magnetización M .

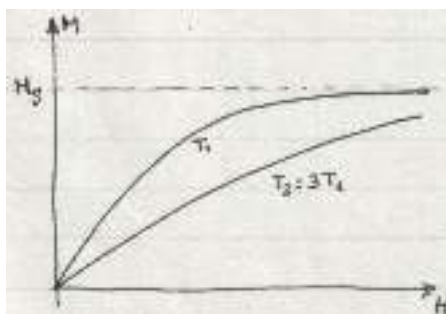
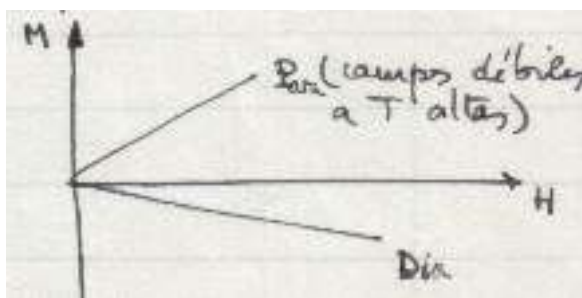
Nota: Las propiedades termodinámicas de los materiales magnetizados se pueden obtener mediante las expresiones termodinámicas comunes, en las que se sustituye la presión p por la magnetización M y el volumen V por el campo H . Así, si variamos de 0 a H la magnitud del campo magnético que actúa sobre una sustancia, la energía por unidad de volumen de la misma cambia en una cantidad

$$\int dU = - \int_0^H M dH = (\text{lineal}) = - \int_0^H \chi H dH = -\frac{1}{2} \chi H^2.$$

10.6. FENOMENOLOGÍA MAGNÉTICA EN SÓLIDOS

• Todos los materiales, dependiendo del valor y del signo de la susceptibilidad magnética χ , pueden clasificarse como

– **a) Diamagnéticos** ($\chi < 0$). En general, se tienen valores de $|\chi| \ll 1$ y, dado que se magnetizan en dirección opuesta a la del campo magnético externo, son empujados hacia zonas de baja intensidad de campo magnético.



– **b) Paramagnéticos** ($\chi > 0$). También suelen ser sus valores de $|\chi| \ll 1$. Pero la χ no es constante y la magnetización se «satura» para campos magnéticos fuertes y/o bajas temperaturas.²¹ La forma no lineal de $M(H)$ aparece a temperaturas bajas o a campos magnéticos altos.

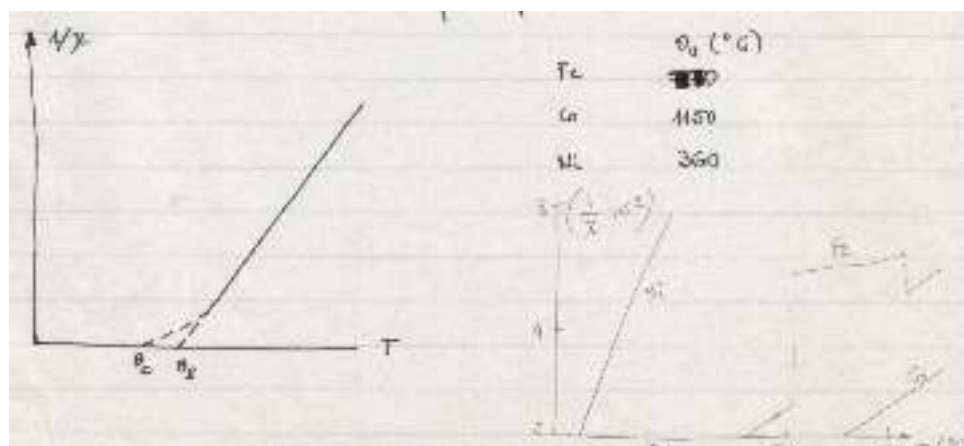
Al magnetizarse en la dirección del campo magnético externo, son empujados hacia aquellas zonas donde el campo magnético tiene máxima intensidad. Además, la susceptibilidad χ depende de la temperatura como $\chi C/T$, resultado llamado **ley de Curie**.²²

– **c) Ferro, antiferro y ferrimagnéticos** (con magnetización espontánea). Tienen valores muy elevados de χ (del orden de unas 10^5 veces la de un material paramagnético típico). También presentan saturación, aunque el comportamiento de $\chi(H)$ es distinto al de un paramagnético, presentando una variación discontinua de la magnetización con H .

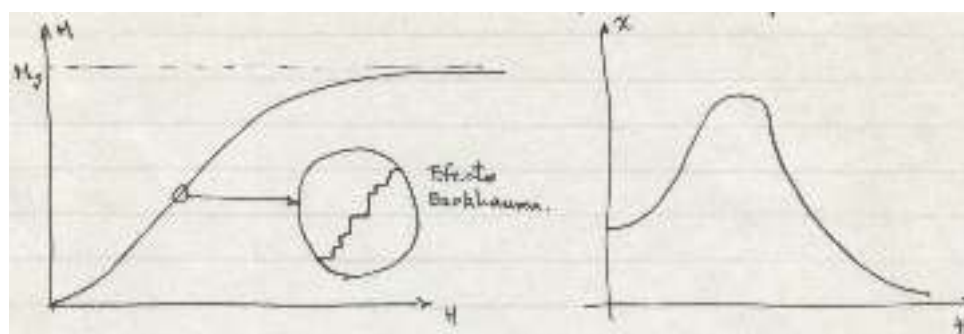
Si llamamos Θ_c a la temperatura a la cual un ferromagnético se transforma en paramagnético (lo que siempre ocurre), se ha observado que la variación de χ con T para $T > \Theta_c$ viene dada por la **ley de Curie-Weiss**

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_P}$$

con C la constante de Curie y Θ_P el llamado *punto paramagnético de Curie*, un poco mayor que Θ_c .



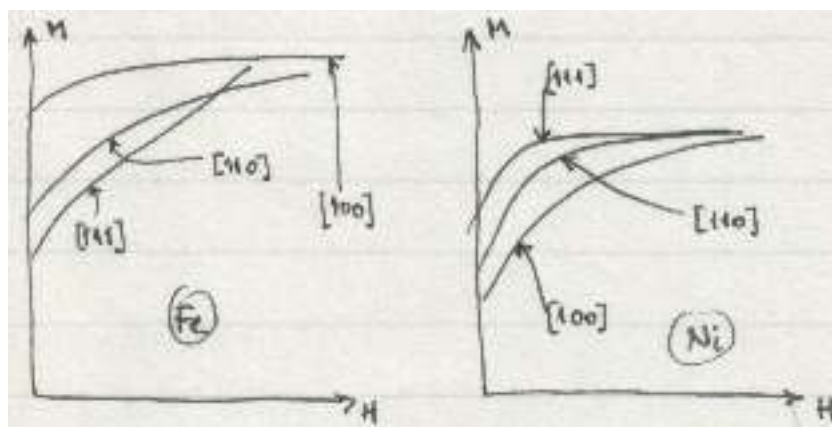
Solo aquellos cristales cuyos constituyentes son paramagnéticos individualmente (esto es, que tienen momentos magnéticos permanentes) son capaces de presentar el tipo de comportamiento cooperativo que conduce al ferromagnetismo.



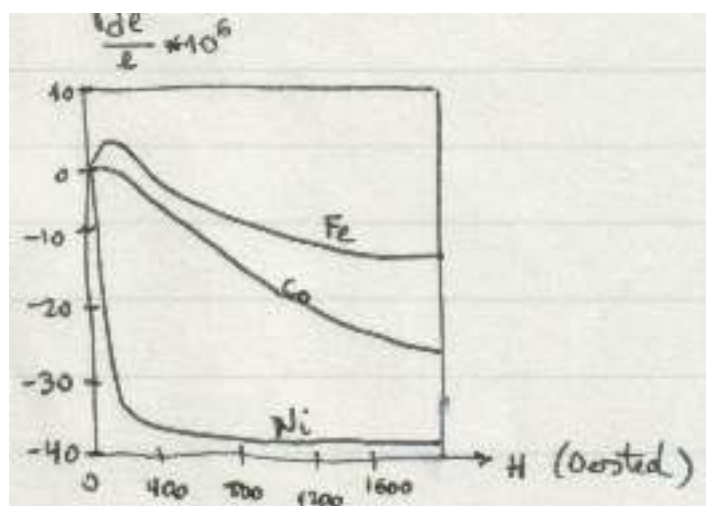
Dado que la magnetización de monocristales ferromagnéticos es anisótropa, las direcciones en las que la saturación magnética se obtiene para valores relativamente pequeños de H se llaman de *fácil magnetización* (de *difícil magnetización* en los casos contrarios).

²¹ «Saturación» significa que la susceptibilidad se hace nula cuando, por ejemplo, H se hace muy grande. Según los resultados experimentales de la figura, la función $\chi(H)$ es una función monótona decreciente.

²² La constante C se llama constante de Curie. Más adelante se verán las condiciones para que se cumpla esa ley de Curie.



Finalmente, la forma y las dimensiones de un ferromagneto varían con su magnetización (*magnetostricción*). Esto significará, según el principio de Le Chatelier, que la aplicación de esfuerzos de tensión o compresión a un material influirá en la mejor o peor magnetización de la muestra (*efecto magnetolástico*).



- En general, al situar una sustancia en un campo magnético aparece en ella un momento magnético por unidad de volumen, llamado **magnetización**. En materiales isótropos **M** y **H** son paralelos y entonces la relación

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

donde la **susceptibilidad** χ está definida por unidad de volumen y en este caso es un escalar. Si el material es anisótropo entonces χ es un tensor.

Diamagnéticos	Paramagnéticos	Ferromagnéticos
Bi $-18 \times 10^{-5} \text{ (cm}^3/\text{mol)}$	CaO 580×10^{-5}	Fe 1000 (1ª fila transición)
Cu $-0,9 \times 10^{-5}$	FeCl ₂ 360×10^{-5}	Co 240 (1ª fila transición)
Ge $-0,8 \times 10^{-5}$	NiSO ₄ 120×10^{-5}	Ni 150 (1ª fila transición)
Si $-0,3 \times 10^{-5}$	Pt 26×10^{-5}	Gd (lantánido)
$ \chi \simeq 10^{-5}$; $\chi = 1$ si diamagnético perfecto	$ \chi \simeq 10^{-5}$	Dy (lantánido)

Como ya se ha comentado antes, la ley de Lenz²³ nos indica que el diamagnetismo ha de ser algo intrínseco en todos los materiales. En los átomos con subcapas llenas, los momentos magnéticos de espín y los momentos magnéticos orbitales se cancelan separadamente. Esto significa que los cristales de gases nobles y muchos cristales iónicos no presentan paramagnetismo y son excelentes para estudio diamagnéticos.

En los cristales covalentes y en muchos cristales iónicos existe un acoplamiento de los electrones tal que los momentos dipolares magnéticos (si existen) **no** pueden cambiar su dirección sin cambiar la configuración electrónica de sus constituyentes. Esto hace que este tipo de cristales tampoco sean paramagnéticos.

Por otra parte, muchos de los elementos de transición y todas las tierras raras presentan (como sólidos) comportamientos paramagnéticos: tienen subcapas internas no llenas, y el aislamiento requerido de los momentos magnéticos individuales proviene del apantallamiento producido por las subcapas más externas de los propios átomos o iones.

²³ Y la propia existencia de estados energéticos discretos en los sistemas físicos.