

## CAPÍTULO 8

### Dinámica de los electrones de Bloch. Fenómenos de transporte

#### 8.1 Introducción

Este capítulo aborda parcialmente el comportamiento de los electrones de Bloch del cristal, que están sometidos a fuerzas externas independientes del tiempo. En primer lugar se relacionará la velocidad de los electrones con la estructura de bandas del cristal, se introducirá el concepto de *hueco*, así como una nueva *masa efectiva* para los portadores de corriente -muy útil para parametrizar la dinámica de los electrones en las bandas bajo la acción de los campos externos aplicados- y se mostrará que las bandas electrónicas completamente ocupadas no pueden transportar corriente.

Por otra parte, en presencia de un campo eléctrico o de un gradiente térmico, la probabilidad de que un estado electrónico esté ocupado ya no viene dada por la función de distribución de Fermi. La distribución se altera y la nueva da lugar a un transporte de carga o de calor. Utilizando los conocimientos adquiridos en capítulos anteriores sobre estructuras de bandas y superficie de Fermi se abordará, en la segunda parte de este tema, el problema del transporte de electricidad y calor en los metales. Estos procesos de transporte se pueden explicar mediante el uso de un modelo semiclásico y de la ecuación de transporte de Boltzmann, pero en este curso, por sencillez, no se llevará a cabo este desarrollo. En su lugar, el estudio del transporte en metales se basará en la idea de tiempo de relajación, sin justificar el mecanismo de dispersión del que procede.

#### 8.2 Necesidad de un modelo semiclásico para las ecuaciones de movimiento electrónicas

El modelo de Sommerfeld, discutido en el capítulo sexto, aplica las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica al gas de electrones libres. Así, entre colisiones, la trayectoria de un electrón con momento  $\hbar\mathbf{k}$ , bajo la acción de campos eléctricos y de inducción magnética, se calcula mediante las ecuaciones

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} \quad (1)$$

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2)$$

En la ecuación (2), el término de la derecha de la igualdad es la conocida *fuerza de Lorentz*.

Este tratamiento, aplicable a partículas, se puede compatibilizar con la descripción del movimiento electrónico en términos de ondas, si se supone que lo que se describe con esas ecuaciones es el movimiento de un paquete de ondas planas (electrón libre) en donde la velocidad media del electrón se identifica con la velocidad de grupo del paquete,

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \omega(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \quad (3)$$

con  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{r}$  representando, respectivamente, el momento y la posición media en donde se localiza el paquete de ondas, y  $E(\mathbf{k})$  la energía electrónica.

La extensión de este procedimiento al caso de electrones sometidos a un potencial periódico (electrones de Bloch) se conoce como el modelo semiclásico del transporte.

Como ya se ha indicado, no se analizará aquí el modelo en detalle ni se justificará su validez, únicamente se utilizarán sus resultados y se aplicarán a alguno de los problemas de los sólidos cristalinos cuya comprensión se mejora con su utilización.

Tampoco se abordará el problema de la naturaleza de las colisiones. La necesidad de considerar colisiones proviene del hecho de que la teoría de Bloch proporciona soluciones *estacionarias* de la ecuación de Schrödinger en presencia de un potencial periódico --que representa el potencial de los iones-- por lo que, para explicar resistividades, no se puede recurrir, como en el modelo de Drude, a colisiones con los iones en las que los electrones pierden velocidad. De hecho, en la teoría de Bloch la conductividad de un cristal perfectamente periódico es infinita, y la resistencia eléctrica que muestran los metales surge de las imperfecciones del sólido --impurezas, vacantes y cualquier otro defecto que limite la velocidad-- así como de las vibraciones térmicas de los iones. El estudio detallado de los mecanismos de colisión precisa abandonar la aproximación del electrón independiente, marco en el que se han desarrollado las teorías electrónicas explicadas en los capítulos anteriores, y este es un paso que por su complejidad no procede dar en este texto.

Lo que sí se hará, en su lugar, es estudiar el comportamiento de los electrones entre colisiones, asumiendo la existencia de un mecanismo de dispersión pero sin elaborar demasiado sobre el origen del mismo.

El modelo semiclásico predice cómo evoluciona la posición y el momento de un paquete de ondas bajo la acción de un campo externo, utilizando únicamente la estructura de bandas del metal, es decir, la forma de las funciones  $E_n(\mathbf{k})$ . Permite

obtener las ecuaciones de movimiento para la posición y el momento de los electrones, y extraer consecuencias muy interesantes de las mismas. Igualmente posibilita reflejar el efecto de las colisiones, cuando proceda hacerlo, mediante la denominada aproximación del *tiempo de relajación*.

### 8.3 Velocidad de los electrones de Bloch

En primer lugar se procederá a determinar la velocidad de los electrones de Bloch. El cálculo se realizará, por sencillez, en un cristal unidimensional.

Sea un electrón con función de onda

$$\Phi = u(k,x).\exp(ikx). \quad (4)$$

siendo  $u(k,x)$  periódica.

El momento del electrón será

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int \Phi^* \frac{d\Phi}{dx} dx$$

y como

$$\frac{d\Phi}{dx} = \left(iku + \frac{\partial u}{\partial x}\right) e^{ikx}$$

y

$$\int u^* u dx = 1$$

por sustitución se tiene

$$\langle p \rangle = \hbar k - i\hbar \int u^* \frac{\partial u}{\partial x} dx \quad (5)$$

Si se desarrolla la ecuación de Schrödinger para  $\Phi$  dada por (4), se obtiene una ecuación diferencial para  $u(k, x)$  en la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - i \frac{\hbar^2 k}{m} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u + V(x)u = E(k)u \quad (6)$$

Diferenciando esta expresión respecto a  $k$ , y luego multiplicando por  $u^*$ , se obtiene

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} u^* \frac{\partial^2 u}{\partial k \partial x^2} - i \frac{\hbar^2}{m} u^* \frac{\partial u}{\partial x} - i \frac{\hbar^2 k}{2m} u^* \frac{\partial^2 u}{\partial k \partial x} + \\ & + \frac{\hbar^2 k}{m} u^* u + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u^* \frac{\partial u}{\partial k} + V(x)u^* \frac{\partial u}{\partial k} = \frac{dE}{dk} u^* u + E(k) \frac{\partial u}{\partial k} \end{aligned} \quad (7)$$

Multiplicando la ecuación compleja conjugada de la (6) por  $\partial u / \partial k$  y restando el resultado a (7), se obtiene

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ u^* \frac{\partial^3 u}{\partial k \partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{\partial u}{\partial k} \right] - i \frac{\hbar^2 k}{m} \left[ u^* \frac{\partial^2 u}{\partial k \partial x} - \frac{\partial u^*}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial k} \right] - \\ & - i \frac{\hbar^2}{2m} u^* \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\hbar^2 k}{m} u^* u = \frac{dE}{dk} u^* u \end{aligned}$$

Integrando esta ecuación sobre el cristal, se observa que los dos primeros términos son derivadas exactas. El primero lo es de

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[ u^* \frac{\partial^2 u}{\partial k \partial x} - \frac{\partial u^*}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial k} \right]$$

y el segundo de

$$i \frac{\hbar k}{m} u^* \frac{\partial u}{\partial k}$$

Por tanto, las integrales de estos dos términos, al poner límites, se anulan. Queda entonces,

$$i \frac{\hbar}{m} \int u^* \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\hbar^2 k}{m} = \frac{dE}{dk} \quad (8)$$

Sustituyendo el valor de  $u^* \frac{\partial u}{\partial x}$  de (8) en (5), se tiene

$$\langle p \rangle = \frac{m}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

Un desarrollo análogo a éste, en tres dimensiones, proporciona un valor medio del momento de un electrón de vector de onda  $\mathbf{k}$  en la banda  $n$ , de

$$\langle p \rangle = \frac{m}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})$$

siendo  $\nabla_{\mathbf{k}} E_n$  el gradiente de la energía electrónica en el espacio- $\mathbf{k}$ .

La velocidad electrónica resulta

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \quad (9)$$

y dado que  $E = \hbar \omega$ , la velocidad de la partícula coincide con la velocidad de grupo de la onda,  $\nabla_{\mathbf{k}} \omega$ .

#### 8.4 Movimiento de los electrones en las bandas

El hecho de que la velocidad media de un electrón de Bloch venga dada por

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$$

lleva a considerar, en analogía con el modelo del electrón libre, la posibilidad de describir el electrón de Bloch mediante un paquete de ondas de Bloch, constituido por funciones de onda con vector de onda próximos al vector  $\mathbf{k}$ .

Si la dispersión  $\Delta k$  del paquete de ondas es pequeña comparada con las dimensiones de la zona de Brillouin, y  $E_n(\mathbf{k})$  varía poco en los niveles del paquete, la expresión (9) se puede tomar como la velocidad de grupo del paquete de ondas,

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left( \frac{E}{\hbar} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \quad (10)$$

Si el paquete de ondas tiene un vector de onda bien definido en la escala del tamaño de la celda de Brillouin, entonces debe extenderse en el espacio real a muchas celdas primitivas. Así que, para que se pueda utilizar el modelo semiclásico, los campos

externos aplicados deben variar muy lentamente en las dimensiones del paquete. (Esto es independiente de que el potencial periódico varíe rápidamente en dimensiones pequeñas comparadas con la dispersión  $\Delta k$  del paquete y que, por tanto, no se pueda tratar clásicamente).

De manera que, dadas las funciones electrónicas  $E_n(\mathbf{k})$ , con índice de banda,  $n$ , en presencia de un campo eléctrico,  $\mathfrak{V}(\mathbf{r}, t)$ , y una inducción magnética,  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ , la trayectoria, momento cristalino e índice de banda evolucionan de acuerdo con las siguientes reglas:

1) No se permiten transiciones de electrones entre las diversas bandas, es decir,  $n$  es una constante del movimiento.

2) La evolución del vector de posición y del vector de onda con el tiempo vienen dadas por

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (11)$$

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = -e[\mathfrak{V}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] \quad (12)$$

Estas ecuaciones son análogas a las (1) y (2) salvo que, ahora, en lugar de la sencilla relación,  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ , de los electrones libres se tiene para la energía  $E_n(\mathbf{k})$  un valor que no suele tener forma explícita, y cuya única propiedad general es su periodicidad con la red recíproca,  $E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k})$ . Y, como se ha encontrado en el capítulo séptimo,  $\hbar \mathbf{k}$  no es el momento del electrón de Bloch sino el momento cristalino.

La variación del momento del electrón viene dada por la fuerza total que se ejerce sobre el electrón, y en la ecuación (12) las únicas fuerzas que se tienen en cuenta son las de los campos externos aplicados y no se incluyen las del potencial periódico de la red.

En cuanto a la velocidad del electrón, en general no es colineal con  $\mathbf{k}$ . La colinealidad de  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{k}$  sólo se dará en superficies equienergéticas esféricas, es decir, en las superficies de Fermi de electrones libres.

## 8.5 Consecuencias de las ecuaciones de movimiento semiclásicas

Se considera, por sencillez, la existencia de una única banda, por lo que no se incluirá el índice de banda  $n$ , excepto al comparar las propiedades de dos o más bandas (esto no es ninguna limitación puesto que al no permitirse transiciones interbanda, cada banda se puede tratar de manera independiente). Además, se asume que la función de distribución electrónica en equilibrio es la correspondiente al cero

absoluto. (Para un metal, y para las propiedades que aquí se tratan, la discrepancia entre los valores reales y los así obtenidos es muy pequeña).

### 8.5.1 Contribución de las bandas a la corriente eléctrica

Se considera un volumen elemental  $d\mathbf{k}$ . El número de estados electrónicos por unidad de volumen en  $d\mathbf{k}$ , es  $g(\mathbf{k})d\mathbf{k} = 2 \times \frac{V}{8\pi^3} d\mathbf{k}$ , con  $V$  el volumen del cristal y el factor multiplicador 2, para incluir el espín. La probabilidad de que un nivel electrónico esté ocupado la proporciona la función de distribución  $f(\mathbf{k})$ . En consecuencia, el número de electrones por unidad de volumen será

$$n = \int f(\mathbf{k})g(\mathbf{k})d\mathbf{k}.$$

Si  $v(\mathbf{k})$  es la velocidad electrónica, la densidad de corriente se puede expresar por,  $\mathbf{J}_n = -nev$ , de donde, por sustitución, se tiene

$$\mathbf{J}_n = -\frac{e}{4\pi^3} \int f(\mathbf{k})v(\mathbf{k})Vd\mathbf{k}$$

con la integral extendida a la primera zona de Brillouin.

Para una banda totalmente llena la probabilidad de ocupación de cada nivel es  $f(\mathbf{k}) = 1$ ; además,  $v(\mathbf{k}) = -v(-\mathbf{k})$  porque  $E(\mathbf{k})$  es una función par en  $\mathbf{k}$ ; y la función de distribución de estados en la zona de Brillouin es simétrica respecto al origen ( $\mathbf{k} = 0$ ). Por todo ello, la densidad de corriente de una banda totalmente llena es nula. Es decir que, una banda llena no puede contribuir a la corriente eléctrica o térmica, por lo que al calcular las propiedades electrónicas de un sólido sólo se deben considerar los electrones que están en bandas parcialmente ocupadas.

### 8.5.2 Movimiento del electrón de Bloch bajo la acción de un campo eléctrico continuo

Para un campo eléctrico uniforme y estático,  $\mathfrak{E}$ , en ausencia de campo magnético, la ecuación (12) se expresa

$$\frac{d(\hbar\mathbf{k})}{dt} = \hbar \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F} = -e\mathfrak{E} \quad (13)$$

cuya solución es

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e\mathfrak{E}t}{\hbar} \quad (14)$$

Esta ecuación indica que el momento cristalino de cada electrón varía en la misma cantidad en un mismo intervalo de tiempo.

Consecuencia de la ecuación (14) es que todos los electrones verán modificado su vector de onda de manera uniforme por lo que, si la banda está totalmente llena, no habrá alteraciones en la densidad electrónica en el espacio- $\mathbf{k}$ . Al no existir variaciones de densidad electrónica no se transportará corriente. De manera que se encuentra de nuevo la consecuencia principal del punto anterior: que para analizar las propiedades de transporte electrónico de un sólido sólo se deben tener en consideración las bandas parcialmente llenas.

De (14) también se deduce que, en la situación idealizada de ausencia de colisiones, un único electrón en una banda, que se encuentre inicialmente en el fondo de la banda ( $\mathbf{k} = 0$ ), responde al campo eléctrico moviéndose en la misma dirección que éste. Pero la fuerza hace que  $\mathbf{k}$  varíe a un ritmo uniforme ( $d\mathbf{k}/dt$  es constante) de modo que se desplaza en el tiempo a lo largo de la banda  $E(\mathbf{k})$ . La banda  $E(\mathbf{k})$  es periódica en el espacio- $\mathbf{k}$ , por lo que las magnitudes electrónicas asociadas ( $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{x}$ ) se repiten también en el tiempo.

La función de onda electrónica también refleja el comportamiento de  $\mathbf{k}$  dado por la ecuación (14). Ahora es una función dependiente del tiempo,  $\Phi(\mathbf{r}, t)$ . Si el electrón se encuentra en el estado inicial en un estado con momento cristalino  $\hbar\mathbf{k}(0)$ , en un tiempo posterior  $t$ , la parte espacial de la función de onda será  $\varphi(\mathbf{k})$  con  $\mathbf{k}$  dado por la ecuación (14).

### 8.5.3 *Movimiento bajo la acción de un campo magnético constante*

Se considera de nuevo la ecuación (12) suponiendo que sólo actúa un campo magnético constante que ocasiona una inducción magnética  $\mathbf{B}$ , se tiene entonces

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e[\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] \quad (15)$$

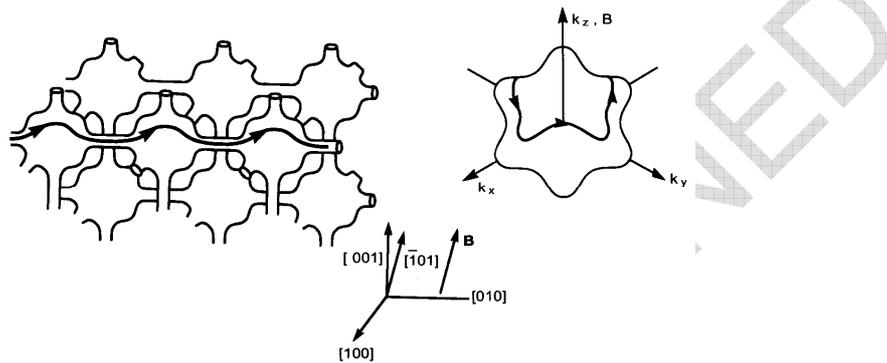
y sustituyendo el valor de  $\mathbf{v}$  dado por (9) se obtiene

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \times \mathbf{B} \quad (16)$$

Esta expresión indica que, en presencia de un campo magnético, el electrón se mueve en el espacio de momentos en una dirección normal al gradiente de energía, lo que equivale a decir que el electrón se mueve en una superficie de energía constante. Además, el movimiento en el espacio- $\mathbf{k}$  es en un plano normal a  $\mathbf{B}$ . Ambos hechos indican que la órbita del electrón en el espacio recíproco viene dada por la intersección de este plano normal a  $\mathbf{B}$ , con la superficie de energía constante (figura 1). Cabe señalar que la órbita no tiene que ser necesariamente cerrada, en determinadas

situaciones y dependiendo de la orientación del campo magnético, el electrón tiene una órbita abierta.

En el caso de electrones libres, las superficies de energía constante son esferas, cuyas intersecciones con un plano generan circunferencias, con lo que se tiene el resultado familiar de que un electrón libre se mueve en el espacio- $\mathbf{k}$  en una órbita cerrada, perpendicular al campo magnético (movimiento ciclotrón), cuya frecuencia (frecuencia ciclotrón) es  $\omega_c = \frac{eB}{m_e}$ .



**Figura 1.** Intersección de una superficie de energía constante con un plano normal al campo magnético.

La trayectoria clásica del electrón en el espacio real, en presencia de un campo magnético, es una hélice de eje paralelo al campo aplicado, cuya proyección en un plano normal a  $\mathbf{B}$  también es una circunferencia, pero girada  $90^\circ$  y multiplicada por un factor  $\frac{\hbar}{eB}$  con respecto a la órbita ciclotrón.

En general, la acción de un campo magnético altera sustancialmente el movimiento de los electrones y ocasiona variados e interesantes fenómenos que no se discutirán aquí. No obstante, vale la pena señalar que la consideración de la cuantización orbital (que en el modelo semiclásico no se ha tenido en cuenta) conduce a los denominados niveles de Landau --con valores discretos de energía para los electrones moviéndose en un plano normal a  $\mathbf{B}$ , y con órbitas en el espacio- $\mathbf{k}$  en tubos de área cuantizada-- ocasionando una gran alteración en la densidad de estados.

#### 8.5.4 Huecos

Entre los mayores logros del modelo semiclásico se encuentra la explicación de fenómenos que en la teoría del electrón libre requerían de la existencia de portadores de carga positiva, tal como el signo anómalo del efecto Hall. El modelo semiclásico permite la consideración de los niveles electrónicos desocupados de una banda casi llena en términos de unas partículas ficticias de carga positiva que se denominan *huecos*. Un

huevo actúa en presencia de un campo eléctrico o magnético externo como una cuasipartícula de carga positiva  $+e$ . Este concepto de huevo es muy interesante; en particular, la presencia de un único huevo en una banda que de otra forma estaría llena, puede explicar las propiedades colectivas de todos los electrones de esa banda.

Se puede determinar el momento cristalino de un huevo suponiendo una banda totalmente llena, salvo por un estado. Como en una banda completa se verifica que  $\sum_i \mathbf{k}_i = 0$  (por la simetría de la red y de la zona de Brillouin) la falta de un electrón de vector de onda  $\mathbf{k}_e$  deja al resto de la banda con un vector de onda equivalente  $-\mathbf{k}_e$  y éste es el valor que se atribuye al huevo,

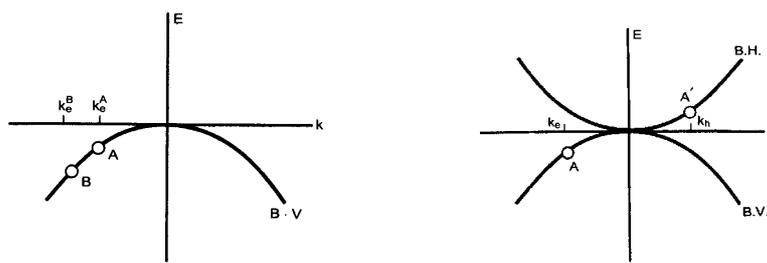
$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e \quad (17)$$

Se considera ahora la energía de un huevo. Si se supone, como es bastante usual, que el cero de energía de la banda se encuentra en  $\mathbf{k} = 0$ , coincidente con el máximo de la banda de valencia (figura 2), un electrón en una posición B requerirá más energía que otro en A para ser emitido, lo que se traduce en que la banda con un electrón de menos en B tendrá un estado de mayor excitación que si el electrón que se quita estuviese en A. Como una banda con un electrón de menos es un huevo, cuanto menor sea la energía del estado del que se emite el electrón mayor será la energía del huevo, y como resultado de la simetría de inversión se tiene,

$$E_e(\mathbf{k}_e) = E_e(-\mathbf{k}_e) = -E_h(-\mathbf{k}_e) = -E_h(\mathbf{k}_h)$$

es decir,

$$E_h = -E_e \quad (18)$$



**Figuras 2 y 3.** Banda de valencia (B.V.) mostrando la falta de dos electrones en A y B. Banda de valencia (B.V.) con un electrón de menos en A, y la correspondiente banda de huecos (B.H.) con el huevo situado en A'.

De la consideración del momento y energía de un huevo, se ve que se puede tratar una banda de huecos como la inversa de la correspondiente banda de electrones, con energías y vectores de onda relacionados mediante una inversión en el origen (figura 3).

En cuanto a la ecuación de movimiento de un hueco es la misma que la correspondiente a un electrón pero, ahora, con carga positiva. En efecto, en presencia de un campo eléctrico uniforme el momento cristalino de todos los electrones cambia en la misma proporción y esto incluye al correspondiente al estado vacío. Sin embargo, para  $\mathbf{k}_h$  se tiene de las expresiones (17) y (12)

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = +e[\mathbf{E} + \mathbf{v}_h(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] \quad (19)$$

Es decir, que el momento cristalino de un hueco varía de igual manera que el de una partícula de carga  $+e$ .

Nótese que

$$\mathbf{v}_h(\mathbf{k}_h) = \mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e) = \mathbf{v}_k \quad (20)$$

puesto que la curvatura de  $E(\mathbf{k})$  es la misma.

Por tanto, los electrones de una banda con un estado vacante se comportan de manera colectiva, bajo la acción de un campo eléctrico, como una única carga positiva.

Por lo que respecta a la corriente que transporta un hueco, dado que la corriente que transporta un electrón en un estado  $\mathbf{k}$  es

$$\mathbf{j} = (-e)\mathbf{v}_k,$$

la correspondiente al hueco (banda llena salvo por un electrón) es

$$\mathbf{j}_h = 0 - (-e\mathbf{v}_k) = e\mathbf{v}_k \quad (21)$$

puesto que la banda llena no transporta corriente.

La ecuación (21) indica que la carga eléctrica efectiva que transporta un hueco es positiva. Es decir, el hueco se comporta de nuevo como una partícula cargada positivamente.

De modo que, aunque los únicos portadores de carga son los electrones, siempre que resulte conveniente se puede considerar que la corriente se debe a partículas totalmente ficticias de carga positiva, que ocupan los niveles de una banda no cubiertos por los electrones.

### 8.5.5 Masa efectiva

Si se combinan las ecuaciones (11) y (13) se puede calcular la aceleración del electrón en una banda

$$\mathbf{a}_i = \dot{\mathbf{v}}_i = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_i} \right\} = \sum_j \frac{\partial}{\partial k_j} \left\{ \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_i} \right\} \frac{\partial k_j}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} (-eE_j) \quad (22)$$

Si se compara esta ecuación con la correspondiente ecuación de Newton,  $m \dot{\mathbf{v}} = -e\mathfrak{E}$ , se puede definir un tensor de masa efectiva  $\mathbf{m}^*$ , de componentes  $m_{ij}^*$ , tal que la inversa de este tensor venga dada por la *curvatura* de  $E(\mathbf{k})$

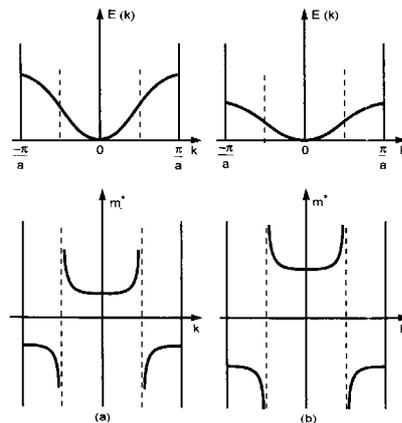
$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (23)$$

Tanto  $m^*_{ij}$  como su inversa son tensores simétricos. Esta expresión de la masa efectiva corresponde al caso de una superficie de energía que sea anisótropa; esto sucede en muchos materiales, entre ellos los semiconductores como el silicio y el germanio. Así, dependiendo de la dirección del vector de onda  $\mathbf{k}$ , se obtienen valores distintos para la masa efectiva.

En el caso sencillo en el que las masas efectivas correspondientes a los tres ejes principales del cristal sean iguales, la expresión (19) se simplifica proporcionando un valor *escalar* para  $m^*$  de la forma,

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (24)$$

La masa efectiva --equivalente a una masa dinámica para el electrón y que puede ser positiva o negativa-- es la masa con que responde un electrón, en un potencial periódico, al campo externo aplicado; no determina las propiedades inerciales ni gravitatorias del electrón. La masa efectiva depende de la geometría de la estructura de bandas. Como se ha visto en la ecuación (23) está ligada a la curvatura de las bandas en el espacio recíproco. Es evidente que en el caso de electrones libres, con  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , la masa efectiva degenera en un escalar cuyo valor no es otro que la masa del electrón.



**Figura 4.** Comportamiento de la masa efectiva  $m^*$  para dos cristales unidimensionales cuya estructura de bandas esta representada en la parte superior de la figura. En el caso (a) la banda tiene una curvatura mayor que en el caso (b), por lo que la masa efectiva menor en (a) que en (b).

En cuanto al signo de la masa efectiva, suponiendo una dependencia  $E \sim k$  de una de las bandas similar a la del ejercicio 4, tal como las representadas en la parte superior de la figura 4, no resulta extraño encontrar valores negativos de  $m^*$  en las

proximidades de una frontera de zona y, desde luego, aparecerán en la cercanía de un máximo porque la curvatura de la banda no es mas que  $\partial^2 E / \partial k^2$ . Cuanto más grande sea la curvatura de la banda menor será la masa efectiva. Nótese que donde se observa la inflexión de la curva  $E \sim k$  la masa efectiva se hace indeterminada.

En general, es en las proximidades de los extremos de la banda --donde las desviaciones de  $E(\mathbf{k})$  del comportamiento del modelo del electrón libre son más notorias--, donde la posibilidad de un valor negativo de  $m^*$  resulta apreciable. En la mayoría de los metales las bandas están semiocupadas y no resulta factible la existencia de una masa efectiva negativa. Sin embargo, en materiales con bandas llenas -como son los semiconductores- el efecto es muy importante.

Una masa efectiva negativa para un electrón (valor que adopta cuando está en un estado  $\mathbf{k}$  próximo a la frontera de la zona de Brillouin) significa que al pasar de un estado  $\mathbf{k}$  a otro  $\mathbf{k}' = (\mathbf{k} + d\mathbf{k})$ , por la acción de una fuerza externa, la transferencia de momento a la red por parte del electrón es mayor que la transferencia de momento al electrón por parte de la fuerza aplicada, porque el incremento de  $\mathbf{k}$  aproxima más el electrón a la frontera de la zona de Brillouin, en donde se ve retrodifundido por los planos cristalinos, pasando del estado  $\mathbf{k}'$  al  $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}' - \mathbf{G}$ , en la frontera de la zona de Brillouin, correspondiente a los valores de  $\mathbf{k}$  negativos.

La masa efectiva negativa también indica que el electrón se comporta como si la aceleración que adquiere bajo la fuerza aplicada fuese de sentido *opuesto* a la fuerza.

Las propiedades de un electrón con una masa efectiva negativa son tan distintas de las propiedades de los electrones ordinarios que resulta más conveniente, en ocasiones, discutir su comportamiento como el correspondiente a un hueco en una banda casi llena en lugar de considerar el del conjunto de electrones.

Como la banda de huecos esta invertida con respecto a la banda de electrones correspondiente, las respectivas curvaturas tendrán signos opuestos con lo que resulta evidente que,

$$m_h = -m_e \quad (25)$$

Resulta fácil ver esto calculando directamente  $m_h$ , con el mismo procedimiento seguido para electrones. Así, de manera análoga a (22) pero teniendo en cuenta (19), se llega a

$$\mathbf{a}_h = \dot{\mathbf{v}}_i = \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left\{ \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \right\} \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{k}^2} (e\mathfrak{E}) \quad (26)$$

Con el concepto de masa efectiva, las propiedades dinámicas de las partículas se pueden describir de este modo a la manera clásica. Aunque para los electrones,

normalmente esto sólo es posible cuando se encuentran en el fondo o en los máximos de la banda de energía.

Los valores de la masa efectiva para electrones y huecos pueden diferir mucho del valor de la masa del electrón en reposo. En los materiales semiconductores la diferencia es notoria, como se observa de la Tabla I.

TABLA I  
MASA EFECTIVA DE ELECTRONES Y HUECOS EN ALGUNOS SEMICONDUCTORES.

<i>Material</i>	$E_g$ (eV)	$m_e^*/m_e$	$m_h^*/m_e$
GaAs	1,43	0,067	0,53
InP	1,27	0,073	0,58
InSb	0,17	0,015	0,42

## FENÓMENOS DE TRANSPORTE

### 8.6 Necesidad de las colisiones

En la sección anterior se ha indicado la necesidad de introducir algún proceso de colisión para los electrones del cristal, cuando se mueven bajo la influencia de un campo externo o de un gradiente de temperatura, que altere su movimiento y les proporcione una velocidad electrónica finita.

En el marco de la aproximación de los electrones independientes de Bloch, en donde el efecto de las interacciones electrón-ión y electrón-electrón se incorpora en el potencial periódico, son las vibraciones de la red --sobre todo a temperaturas elevadas-- y los defectos presentes en el cristal --como vacantes, intersticiales, dislocaciones, etc., genéricamente denominados imperfecciones-- los responsables de impedir la propagación del electrón sin perturbaciones.

Experimentalmente se ha establecido que en los metales, a temperaturas normales, la principal fuente de colisiones procede de las vibraciones de la red pero, a temperaturas muy bajas (~ 4K), la denominada resistencia residual es debida a las impurezas. En las aleaciones, la mayor contribución a la resistividad proviene de la distribución aleatoria de los átomos en la red; y en los semiconductores, tanto los fonones como las impurezas tienen un papel relevante en los procesos de conducción.

Estos hechos experimentales, junto con la dinámica electrónica de los apartados anteriores, permite suponer que en los fenómenos de transporte intervienen dos mecanismos opuestos: la fuerza aceleradora que ejercen los campos aplicados y los gradientes, y el efecto disipativo de las colisiones.

Como ya se ha indicado, la ecuación de transporte de Boltzmann --con la aproximación del tiempo de relajación-- es un marco adecuado para el transporte electrónico, pero no se explica aquí<sup>1</sup>. Se formula considerando el equilibrio que alcanzará en el estado estacionario la función de distribución electrónica, por la acción de los campos externos en presencia de procesos de colisión para los electrones o huecos. Es una ecuación de difícil manejo, pero que se puede aproximar y linealizar, y esto permite la utilización de las ecuaciones de movimiento del modelo semiclásico en presencia de campos y /o gradientes que varían con el tiempo.

La aproximación del tiempo de relajación implica asumir la existencia de un mecanismo para las colisiones, sin entrar en detalles de los procesos de colisión. Colisiones que tienen lugar con una probabilidad  $dt/\tau$ , con  $\tau$  el tiempo de relajación, que se considera función de  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{k}$ ,  $n$ . En esta aproximación, la función de distribución electrónica fuera de equilibrio no desempeña ningún papel sobre el ritmo de las colisiones o la distribución de los electrones después de cada choque, en tanto que el papel que se atribuye a las colisiones es el de mantener el equilibrio termodinámico a cualquier temperatura. Abandonar la aproximación del tiempo de relajación supone no poder obtener una expresión para la función de distribución a partir de las ecuaciones dinámicas, y que  $\tau$  pase a depender de la función de distribución.

En la descripción de un proceso de colisión se precisa conocer la probabilidad de que un electrón se vea difundido, desde un estado  $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  a otro  $\varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ , por alguna de las imperfecciones antes mencionadas. Esto equivale a conocer la distribución de los electrones en el cristal, y cómo se ve alterada por la presencia de fuerzas externas.

En equilibrio térmico, es decir, en condiciones de temperatura homogénea y en ausencia de campos externos, esta función de distribución, para el caso de electrones, es la función de Fermi,

$$f_0(E_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\exp\{(E_{\mathbf{k}} - \mu)/k_B T\} + 1} \quad (27)$$

Y como la probabilidad de que un estado con vector de onda  $\mathbf{k}$  este ocupado es la misma que la de un estado con vector de onda  $-\mathbf{k}$ , no hay posibilidad de transporte.

Cuando existe transporte de carga (conducción eléctrica) o de energía (conducción térmica) la función de distribución difiere de la del estado de equilibrio, es decir, se ve modificada por la presencia de campos eléctricos, o magnéticos, o por el gradiente de temperatura, de manera que la nueva distribución dependerá de  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{k}$ , -- que se ven alterados por los campos--, y también de  $t$ . No obstante, en el límite,

---

<sup>1</sup> El lector interesado puede encontrarla en textos más avanzados, por ejemplo, en Ashcroft-Mermin.

cuando desaparece la perturbación correspondiente, la función de distribución fuera de equilibrio debe tender a la función de distribución en equilibrio. Disponer de la función de distribución fuera de equilibrio es una base excelente para afrontar el estudio de los procesos de transporte en el cristal, y la ecuación de Boltzmann proporciona esta posibilidad.

La ecuación de transporte de Boltzmann describe las variaciones que ocasionan los campos externos, los gradientes de temperatura y los procesos de dispersión en la distribución electrónica del cristal. Su resolución permite encontrar soluciones para la densidad de corriente eléctrica,  $\mathbf{J}$ , y el flujo de energía,  $Q$ , magnitudes que, a su vez, están relacionados con la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , ( $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ ) y la térmica ( $Q = -\kappa \nabla T$ ). Al ser una ecuación integro-diferencial no lineal, ha dado lugar a variadas e ingeniosas técnicas para extraer la información en ella contenida. Información de la que se hará uso en los próximos apartados.

### 8.6.1 Aproximación del tiempo de relajación

Una aproximación muy empleada, cuando la desviación de la función de distribución de su posición de equilibrio es pequeña, consiste en suponer que, en ausencia de campos externos y gradientes, la distribución electrónica de Fermi vuelve a su forma inicial,  $f_0$ , al cabo de un cierto tiempo, tiempo que depende de la eficacia de las colisiones en la redistribución de la energía, siendo la velocidad con que se realiza este proceso proporcional a la pequeña desviación de la función  $f$  de su valor de equilibrio,  $f_0$ . Con esta aproximación, que recurre a un tiempo de relajación, el término de colisiones se expresa,

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \approx - \frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau} \quad (28)$$

donde  $\tau$ , el tiempo de relajación, para una distribución homogénea, depende únicamente de  $\mathbf{k}$ . (En una aproximación más drástica se puede tomar  $\tau$  como constante; y en el caso general en que la distribución espacial no sea homogénea,  $\tau$  pasa a depender de  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{r}$ ).

El tiempo de relajación que se ha introducido se puede entender como la constante de tiempo con la que una distribución fuera de equilibrio se relaja, mediante procesos de colisión, hacia un estado de equilibrio cuando se elimina la perturbación externa. Pero la validez de esta aproximación es cuestionable. Su utilización es adecuada para pequeñas desviaciones del equilibrio pero, en la situación más general, hay que utilizar otros recursos, como la introducción de un recorrido libre medio vectorial,  $\Lambda$ , para los electrones de Bloch, que se supone independiente de la energía.

## 8.7 Conductividad eléctrica de los metales

La contribución a la corriente eléctrica de los electrones del cristal con valores diversos de  $\mathbf{k}$ , de acuerdo con la ecuación de Boltzmann linealizada y con la aproximación del tiempo de relajación para un cristal isótropo adopta la forma,

$$\sigma \approx \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{E=E_F} \frac{v_x^2(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \tau(\mathbf{k}) dS_E \quad (29)$$

Es decir, que la conductividad eléctrica de un metal,  $\sigma$ , se puede expresar como una integral sobre la superficie de Fermi  $E(\mathbf{k}) = E_F$  en el espacio- $\mathbf{k}$ . Dada la dependencia de la conductividad con el área de la superficie de Fermi, los materiales con superficie de Fermi de área máxima tendrán conductividades elevadas.

Se puede determinar la expresión de la conductividad para un cristal isótropo del sistema cúbico, en la aproximación de electrones libres, a partir de la expresión general de la ecuación (29).

Se supone a los electrones libres con una masa efectiva escalar,  $m^*$ , y la relación de dispersión,  $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ . Si se tiene en cuenta que en este caso que,

$$\int_E dS_E = 4\pi k_F^2$$

Y que el número de electrones de conducción por unidad de volumen, con el factor dos por las posibilidades de espín, es  $n = 2 \times \frac{1}{8\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi k_F^3$ , lo que conduce a que

$k_F^3 = 3\pi^2 n$ . Además,  $v = \hbar k_F / m^*$  y, al ser el cristal cúbico e isótropo, se puede

suponer que  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{v^2}{3}$

De manera que haciendo todas las sustituciones necesarias en (29) y operando

$$\sigma \cong \frac{ne^2 \tau(E_F)}{m^*} \quad (30)$$

expresión que se asemeja a la ecuación del modelo de Sommerfeld del capítulo sexto (que, a su vez, tiene la misma forma que la expresión del modelo de Drude) pero ahora  $\tau$  y  $m^*$  están definidos de manera distinta. Todos los parámetros deben ser evaluados para la energía de Fermi y, en particular,  $\tau(E_F)$  es el tiempo medio entre colisiones para los electrones en la superficie de Fermi.

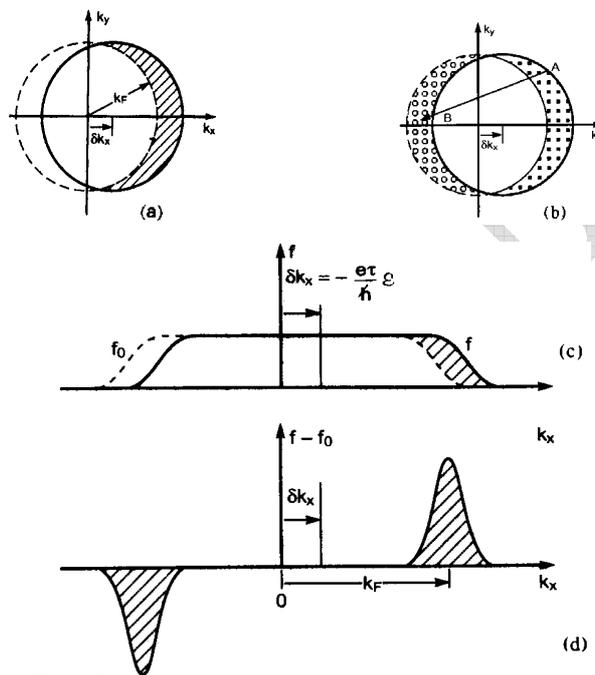
La ecuación (30) también se denomina *expresión cinética* de la conductividad.

## 8.8 El campo eléctrico y la función de distribución electrónica

Puede resultar chocante que en la expresión de la conductividad aparezca el número total de electrones de la banda de conducción, pese a que sólo aquellos

próximos a la superficie de Fermi intervienen en el proceso de conducción. La razón se debe a la integración sobre todo el espacio- $\mathbf{k}$  que se ha realizado en (29) y no se debe interpretar --como en el modelo de Drude-- como que todos los electrones contribuyan al transporte. La elevada conductividad metálica, del orden de  $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , se debe a la corriente que trasportan estos pocos electrones.

Lo que se debe entender es que todos los electrones ven alterados su vector de onda por el campo eléctrico, pero sólo los cercanos a la superficie de Fermi pueden cambiar su vector de onda mediante colisiones.



**Figura 5.** El efecto de un campo eléctrico constante  $\mathcal{E}$  aplicado en la dirección  $\mathbf{x}$ . (a) La esfera de Fermi correspondiente a la distribución de equilibrio  $f_0$  (línea punteada) en el estado estacionario, se desplaza en un valor  $\delta k_x = -e\mathcal{E}\tau/\hbar$ . (b) Los procesos de dispersión restauran el equilibrio. (c) La función de distribución de Fermi se desplaza en  $\delta k_x$  por la acción del campo eléctrico, la nueva distribución sólo difiere de la distribución de equilibrio  $f_0$  en las proximidades de  $E_F$ . (d) La zona sombreada representa la derivada de la función de distribución de Fermi.

Se puede suponer que los electrones, cuyo vector de onda se ve alterado en  $\delta k_x = \frac{-e\tau\mathcal{E}}{\hbar}$  bajo la acción del campo eléctrico  $\mathcal{E}$ , ocupan con preferencia los estados de la derecha de la esfera de Fermi [figura 5(a), y que las colisiones deberían pasar estos estados a la izquierda a fin de restaurar el equilibrio [figura 5 (b)]. De manera que la perturbación que ocasiona el campo eléctrico sobre la distribución electrónica se puede considerar como un desplazamiento de la esfera de Fermi en un valor

$\delta k_x = \frac{-e \tau \tilde{\mathcal{E}}}{\hbar}$ , así que la nueva distribución,  $f$ , sólo difiere de la distribución de equilibrio original,  $f_0$ , en la región próxima a  $E_F$  [figura 5(c)].

Esta situación, para electrones libres y a  $T = 0$  K, no es muy diferente de la que tiene lugar a una temperatura finita, ni tampoco si se considera en el contexto de la teoría de bandas, cuando las superficies de Fermi, no son exactamente esféricas.

### 8.8.1 Movilidad electrónica

En ocasiones conviene expresar la conductividad  $\sigma$  de manera que se haga evidente la dependencia con los electrones próximos al nivel de Fermi. La forma de realizarlo es introduciendo la *movilidad*, que es la constante de proporcionalidad entre  $|\mathbf{v}|$  y  $|\tilde{\mathcal{E}}|$ , y cuya expresión es,

$$\mu \approx \frac{e\tau(E_F)}{m^*} \quad (31)$$

Por comparación de (30) y (31), la conductividad eléctrica también se escribe,

$$\sigma = n |e| \mu \quad (32)$$

Cuando se trata con semiconductores es particularmente interesante utilizar la expresión (32) para la conductividad, con  $n$  el número de portadores libres, de manera que  $\sigma$  resulta proporcional a la densidad de electrones de conducción, densidad que, a diferencia de un metal, crece exponencialmente con la temperatura.

Como en un semiconductor electrones y huecos contribuyen a la corriente de manera independiente, la expresión de la conductividad se escribe,

$$\sigma = n_e |e| \mu_e + n_h |e| \mu_h \quad (33)$$

Hay que tener en cuenta que, en el caso de los semiconductores, además de la dependencia de  $n$  con  $T$  también es muy importante el hecho de que  $\tau$  depende de la energía  $E$ , por lo que hay que determinar su valor medio. En este caso, la movilidad depende de  $T$ .

En la tabla II se indican los valores de la conductividad para diversos tipos de materiales.

TABLA II  
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE ALGUNOS MATERIALES A TEMPERATURA AMBIENTE

Clasificación	Material	Conductividad $\sigma$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
Conductores	Aluminio	$3,54 \times 10^7$
	Cobre	$5,88 \times 10^7$
	Hierro	$1,02 \times 10^7$
	Oro	$4,55 \times 10^7$
	Plomo	$4,8 \times 10^6$

Semiconductores	Germanio (alta pureza) Silicio (alta pureza) Sulfuro de plomo	2,0 $0,4 \times 10^{-2}$ 38,4
Aislantes	Oxido de aluminio Diamante Poliestireno	$10^{-11}$ $10^{-12}$ $10^{-20}$

### 8.9 Ley de Mathiessen para la resistividad eléctrica

En la expresión (29) para la conductividad eléctrica, el mecanismo de dispersión de electrones se ha introducido a través de  $\tau(E_F)$  el tiempo de relajación, que restaura a su posición de equilibrio la distribución electrónica, perturbada por la acción del campo eléctrico aplicado, y proporciona un valor finito de la conductividad eléctrica.

Normalmente, en un sólido opera más de un mecanismo de dispersión y, si se asume que la existencia de un mecanismo no altera el funcionamiento del otro, la dispersión se puede expresar como suma de términos correspondientes a mecanismos diferentes, cuya contribución se determina asumiendo que sólo ese mecanismo está presente y que cada mecanismo de dispersión se puede reflejar mediante un tiempo de relajación característico  $\tau_i$ . Si estos tiempos de relajación  $\tau_i$  no son funciones de  $\mathbf{k}$ , y si el resultado de cada proceso de dispersión no afecta a los restantes, el ritmo de las colisiones electrónicas se considera aditivo, es decir, que

$$1/\tau = \sum_i 1/\tau_i \quad (34)$$

De esta expresión se deduce que el mecanismo de dispersión que tenga el tiempo de relajación más pequeño será el mecanismo dominante. Así que, en función del rango de temperaturas, se puede predecir qué mecanismos serán despreciables y cual el dominante.

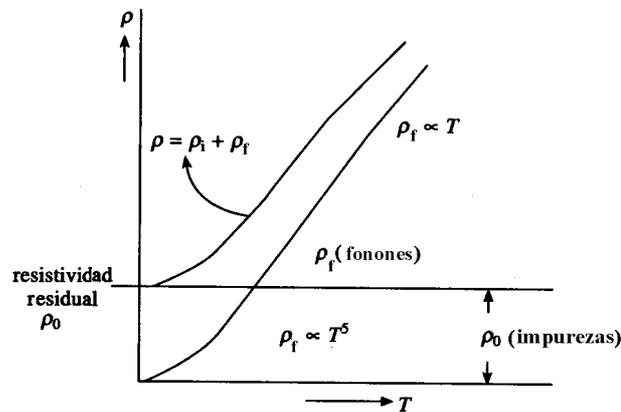
Si la dispersión es isótropa, el tiempo de relajación es independiente de  $\mathbf{k}$ . Y, puesto que la resistividad eléctrica es proporcional a la inversa del tiempo de relajación, la resistividad total será la suma de las resistividades de los diversos mecanismos,

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \dots \quad (35)$$

Esta relación entre resistividades, conocida como la *ley de Mathiessen*, y en el caso de los metales se suele expresar por

$$\rho = \rho_0 + \rho_i \quad (36)$$

siendo  $\rho_0$  la *resistividad residual*, que depende del grado de perfección del cristal (cuanto más puro y perfecto es el cristal, menor es el valor de  $\rho_0$ ) y de su tamaño; y  $\rho_i$  la resistividad intrínseca, que en los metales depende de la interacción entre los electrones y las vibraciones térmicas de los iones.



**Figura 6.** Ilustración de la ley de Mathiessen de la resistividad eléctrica de un metal.

La figura 6 ilustra la descomposición de la resistividad eléctrica de un metal de acuerdo con la ley de Mathiessen. También se muestra la dependencia con la temperatura de la resistividad, debida a las impurezas y a los fonones, que se analizará en un próximo apartado.

### 8.10 Procesos de dispersión electrónica

Ya se ha indicado la importancia de los procesos de colisión en las propiedades de transporte. Cuando, en un apartado anterior, se consideró la conductividad eléctrica, las colisiones se estaban asumiendo como elásticas entre estados de Bloch. Pero, a temperaturas distintas del cero absoluto, parece evidente que los electrones se pueden dispersar a estados con momento y energía diferente al inicial, por lo que tiene que existir algún proceso de relajación de tipo inelástico que permita esta variación de energía.

Si se piensa en posibles procesos de dispersión electrónica, resulta casi inmediato considerar una colisión electrón-electrón. En la aproximación del electrón independiente esta interacción no existe, esto es una limitación de esta aproximación. No obstante, la contribución electrón-electrón no es muy notable en el análisis de la conductividad eléctrica de los metales con superficie de Fermi sencilla. No es así en los metales de transición ya que, a bajas temperaturas, esta contribución no es tan pequeña y tiene un tiempo de relajación que varía con  $T^{-2}$ .

Otros posibles procesos de dispersión tendrían su origen en la existencia de imperfecciones en la periodicidad del cristal. Imperfecciones que pueden ser de naturaleza *estática* –defectos estructurales, impurezas, el propio tamaño de la muestra— o dinámica, como los fonones.

La dispersión por defectos estáticos se puede considerar como elástica. Se analiza en términos de la sección eficaz de colisión, que sigue la ley de Rutherford y, ésta es independiente de la temperatura. En consecuencia, las resistividades que ocasionan, también son independientes de la temperatura.

Los procesos de dispersión electrónica con la intervención de fonones pueden ser de dos tipos: procesos *elásticos*, en los que la variación del vector de onda electrónico y fonónico se ajusta a la ley de conservación del momento y de la energía, y procesos *inelásticos* en los que la dispersión tiene lugar con la absorción, o emisión, por el electrón de uno o varios fonones, ocasionando una variación en el vector de onda y energía del electrón.

La ley de la conservación de la energía indica que el proceso de dispersión electrónica del estado  $\mathbf{k}$  al  $\mathbf{k}'$  está acompañado de transferencia de energía entre el sistema de electrones y el de fonones. De manera que, se hace evidente que la probabilidad de que tenga lugar un proceso de dispersión inelástica electrón-fonón tiene que ser función de la ocupación electrónica y también de la ocupación de cada estado fonónico.

Ya en el tema quinto, cuando se analizó la dispersión entre fonones, se encontró que el número de colisiones por unidad de tiempo es proporcional al número de fonones disponibles y que, por tanto, depende de la temperatura. También se dedujo allí que el tiempo entre colisiones es inversamente proporcional al número de procesos de dispersión por unidad de tiempo.

### **8.11 Dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura**

Para analizar la dependencia con la temperatura de la resistividad eléctrica en los metales y, puesto que la concentración de electrones  $n$  es casi independiente de la temperatura, de acuerdo con (29) es suficiente considerar la dependencia de  $\tau(E_F)$  con la temperatura, ocasionada por los procesos inelásticos con la emisión o absorción de fonones. El estudio se llevará a cabo por rangos de temperatura.

-- A temperaturas elevadas ( $T \gg \Theta_D$ ) todos los modos fonónicos estarán excitados. El número de fonones de un modo normal es del orden de  $T/\Theta_D$ . El número de procesos de dispersión por unidad de tiempo es proporcional al número de fonones disponibles con el valor de  $\mathbf{q}$  adecuado,  $n \approx T/\Theta_D$ , y por tanto depende de  $T$ . Tanto

los procesos normales como los procesos-U contribuyen a la relajación electrónica. El tiempo de relajación resulta inversamente proporcional a la temperatura de manera que la conductividad depende de  $T^{-1}$  y la resistividad varía linealmente con  $T$ .

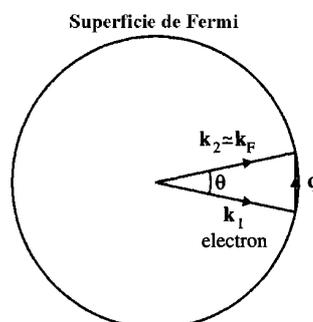
Es decir, en un metal a temperaturas elevadas, en donde el proceso dominante es la colisión electrón-fonón, la resistividad aumenta linealmente al aumentar la temperatura

$$\rho(T) \sim T \quad (T \gg \Theta_D) \quad (37)$$

La conductividad disminuye al aumentar la temperatura  $\sigma \sim 1/T$ . Este comportamiento lineal se mantiene en algunos metales (como el cobre) hasta  $T \approx \Theta_D/2$ .

-- A temperaturas intermedias-bajas ( $T < \Theta_D$ ) la situación se complica. El número de fonones es ahora proporcional a  $T^3$ , y los fonones que predominan tienen un vector de onda pequeño<sup>2</sup>. Pero no todos los fonones son igual de eficaces a la hora de devolver el sistema de electrones al equilibrio térmico, con lo que la dependencia de la resistividad eléctrica para el límite inferior de este rango de temperaturas (para temperaturas del orden de 20-25 K) varía con  $T^5$ . Esta ley ya fue establecida por Grüneisen, en 1933, utilizando la aproximación de Debye.

El hecho de que el número de fonones que ocasionan los procesos de dispersión en este rango inferior de temperaturas sea proporcional a  $T^5$ , y no a  $T^3$ , se puede explicar de manera algo burda si se considera que la eficacia de las colisiones depende del factor de peso  $(1 - \cos\Theta)$ , donde  $\Theta$  es el ángulo que forma el vector de onda del electrón incidente y el del difundido (no se justifica aquí este hecho). Utilizando, por sencillez, la aproximación de Debye, los fonones --en este rango de temperaturas-- verifican  $\hbar\omega \sim k_B T$  y, además, que  $\omega \sim v \cdot q$ , por lo que  $q \sim T$ .



**Figura 7.** Dispersión electrón-fonón de bajo ángulo

<sup>2</sup> La dependencia con  $T^3$  se encontró al deducir el comportamiento del calor específico con el modelo de Debye.

-- A bajas temperaturas, los procesos que intervienen son prácticamente de tipo N, poco eficaces porque son prácticamente elásticos ( $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{q} \approx \mathbf{k}_i$ ) y, son los fonones de bajo ángulo [con  $q \approx 2k_F \sin(\Theta/2)$ , asumiendo superficies de Fermi esféricas] los que producen la dispersión en ese rango de temperatura (ver figura 7).

Porque el factor de peso es  $(1 - \cos \Theta) = 2\sin^2(\Theta/2) \sim \frac{1}{2} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2$  y, puesto que  $q \sim T$ , se tiene que  $(1 - \cos \Theta) \sim T^2$ .

Así que, a la dependencia con  $T^3$  proveniente del número de fonones, hay que añadir el factor de peso que da cuenta de la eficiencia del proceso y que es  $(1 - \cos \Theta) \sim T^2$ . Con lo que, finalmente, el tiempo de relajación a temperaturas bajas es proporcional a  $T^{-3} \cdot T^{-2} = T^{-5}$  y, en ausencia de otros mecanismos de dispersión, la conductividad en este rango de temperaturas tiene una dependencia  $\sigma \sim T^5$ , y la dependencia de la resistividad es,

$$\rho \sim T^{-5} \quad (T \ll \Theta_D) \quad (38)$$

relación conocida como la *ley  $T^5$  de Bloch*.

Esta dependencia sólo se cumple para metales con superficie de Fermi esférica, en general la dependencia de la conductividad en metales es con  $T^{-n}$  estando  $n$  comprendida entre 3 y 5.

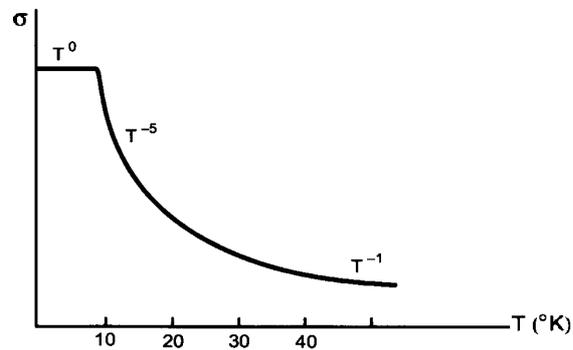
La dispersión por defectos y bordes también contribuye a la resistividad, de hecho, llega a ser la dominante a muy bajas temperaturas ( $T < 10$  K), cuando los procesos de colisión electrón-fonón están congelados. Como se ha indicado anteriormente, estos procesos de colisión con impurezas estáticas son independientes de  $T$  y, en consecuencia, también lo es el tiempo de relajación. De modo que la contribución de este mecanismo a la resistividad es constante, es la resistividad residual,  $\rho_0$ . Su valor depende del número de defectos o impurezas presentes en el material, cuanto mayor sea el número de impurezas más elevada será la resistividad  $\rho_0$ .

Considerando la resistividad residual, a temperaturas  $T \ll \Theta_D$ , la *resistividad eléctrica* de un metal se puede expresar por la suma

$$\rho(T) = \rho_0 + BT^n \quad \text{con } n \sim 3 - 5. \quad (39)$$

En los metales de transición, en el régimen de bajas temperaturas, la dispersión electrón-electrón también contribuye a la resistividad con un tiempo de relajación que varía con  $T^{-2}$ , la expresión de la resistividad se escribe

$$\rho(T) = \rho_0 + BT^n + CT^2 \quad (n \sim 3 - 5) \quad (40)$$



**Figura 8.** Variación de la conductividad eléctrica de los metales con la temperatura.

La figura 8 es una representación de la dependencia de la conductividad eléctrica de un metal con la temperatura, en todo el rango de temperaturas.

Existe una desviación notoria del comportamiento de la resistividad de la ecuación (39 o 40), que tiene lugar cuando se añaden al metal impurezas magnéticas (tipo Fe o Mn). En este caso, aparece un término adicional en la resistividad, como resultado de la interacción entre espines, proporcional a  $-\ln T$  y a la concentración de las impurezas magnéticas. Y, dado que la contribución crece con la temperatura, ocasiona un mínimo de resistividad en las proximidades del cero absoluto, en donde se debería observar una resistividad prácticamente constante. Este fenómeno se conoce como el *efecto Kondo*.

Conviene señalar que la dependencia de la conductividad con la temperatura en los semiconductores difiere de la de los metales. El régimen de bajas temperaturas esta caracterizado por la dispersión de los electrones por las impurezas, mientras que en la región de temperaturas elevadas es la dispersión fonónica la dominante.

### 8.12 Conductividad térmica de los metales. Dependencia con la temperatura

Se considera ahora la situación de un metal con un gradiente de temperatura. Si se supone un modelo físico en el que el flujo de calor difunde por el sólido de manera análoga a como la hace una molécula de un gas, entonces el papel del gradiente es mantener una concentración distinta de partículas en las diferentes regiones del metal. Las partículas difundirán desde las regiones de mayor concentración hacia la de menor y en este proceso de difusión, electrones y fonones transportaran energía. Esto implica un proceso de conducción de calor, pero también un flujo de corriente eléctrica, lo que genera la existencia de diversos efectos termoeléctricos (en los que no se entrará en este curso).

De nuevo, la ecuación de transporte de Boltzmann permite una explicación de estos efectos y muestra que, en un metal, los electrones son los portadores mayoritarios de la energía térmica y que son los estados de energía próxima al potencial químico  $\mu \approx E_F$ , esto significa que son los electrones en las proximidades de la superficie de Fermi los responsables del transporte de energía y carga. (Para un semiconductor son los electrones en las proximidades del fondo de la banda de conducción y los huecos cercanos al máximo de la de valencia los responsables).

Así, la conductividad térmica, que se sabe que se define por,

$$\kappa = -\frac{Q}{dT/dx}$$

para el caso de un metal cuyos electrones siguen una relación de dispersión parabólica, tipo electrones libres, se expresa por

$$\kappa = \frac{\pi^2 n \tau}{3m^*} k_B^2 T \quad (41)$$

El hecho de que sean los electrones los portadores mayoritarios de la energía térmica puede parecer sorprendente si se recuerda el pequeño valor de la capacidad calorífica electrónica. Pero, la relevancia de los electrones para la conductividad térmica estriba en el valor elevado del recorrido libre medio y de la velocidad, que compensan con creces la pequeña capacidad calorífica electrónica (en comparación con la fonónica). Como en el caso de la resistividad eléctrica, el estudio de la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura se hace por rangos de temperatura.

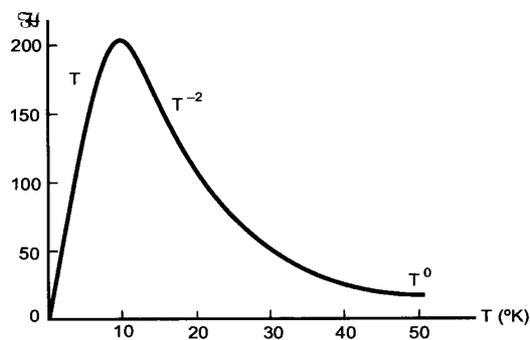
-- A temperaturas elevadas,  $T > \hbar\omega_D$ , es la interacción electrón-fonón el mecanismo dominante en la resistividad y, al igual que en los procesos de conducción eléctrica, el tiempo de relajación es inversamente proporcional a  $T$ . De manera que, al depender  $\tau$  de  $T^{-1}$ , y de acuerdo con la expresión (41) se encuentra que la conductividad térmica en este rango de temperaturas resulta prácticamente independiente de la temperatura, es casi constante.

Al disminuir la temperatura, la conductividad térmica aumenta rápidamente debido a que el número de fonones se reduce porque disminuye la amplitud de las vibraciones reticulares.

-- A temperaturas ( $T_{\max} < T \leq \Theta_D/10$ ), con  $T_{\max}$  la temperatura donde la conductividad térmica alcanza su máximo valor, el número total de fonones es proporcional a  $T^3$  por lo que el tiempo de relajación se espera que varíe con  $T^{-3}$ . Y, de la

expresión para  $\kappa$ , se deduce que la contribución electrónica a la conductividad térmica, a baja temperatura, resulta proporcional a  $T^{-2}$ . Este resultado sólo es válido, sin embargo, si el metal tiene una superficie de Fermi esférica. Experimentalmente se observa que, para la mayoría de los metales, la dependencia es con  $T^{-n}$ , y que  $n$  varía entre 2 y 3.

-- A temperaturas muy bajas ( $0 < T < T_{\max}$ ), el proceso dominante en la resistividad térmica es la colisión de los electrones con los defectos, o con las fronteras del cristal, y el tiempo de relajación es casi independiente de la temperatura. El término de conductividad debido a estos defectos estáticos es proporcional a  $T$ .



**Figura 10.** Dependencia de la conductividad térmica de los metales con la temperatura.

La variación con la temperatura de la conductividad térmica de un metal se ilustra gráficamente en la figura 10. Se puede apreciar la dependencia lineal con  $T$  a baja temperatura (domina la difusión por imperfecciones) y que  $\kappa$  se aproxima a un valor casi constante a temperaturas elevadas. Asimismo, se observa que  $\kappa$  pasa por un máximo a una determinada temperatura de orden bajo,  $T_{\max}$ , que marca un cambio en el mecanismo de dispersión.

A la vista de lo expuesto anteriormente, se puede concluir que la contribución electrónica a la *resistividad térmica* de un metal  $\rho_{t,e}$  en función de la temperatura se puede expresar por

$$\rho_{t,e} = A.T^n + \frac{B}{T} \quad (42)$$

con  $A$  y  $B$  constantes, y  $n \approx 2$ .

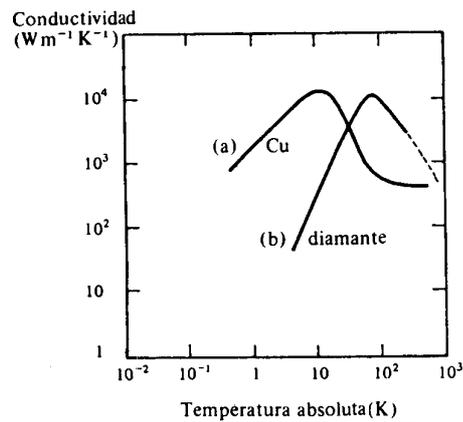
Para un metal como el cobre, el último término, correspondiente a las colisiones con los defectos y fronteras, es el que domina con claridad.

En los metales de transición, que presentan un valor elevado de la densidad de estados, también contribuyen a la resistividad los procesos de difusión electrón-

electrón. La contribución a la resistividad térmica de estos procesos es proporcional a  $T$ , de manera que, a bajas temperaturas, la expresión de la resistividad en estos metales se escribe

$$\rho_{t,e} = A.T^n + \frac{B}{T} + C.T \quad (43)$$

Los fonones también contribuyen a la conductividad térmica de los metales, aunque de manera reducida. Prácticamente la aportación electrónica a la conductividad térmica de los metales constituye el 90 % de la misma.



**Figura 11.** Dependencia con la temperatura de la conductividad térmica del cobre (a) y del diamante (b).

La figura 11 ilustra la dependencia con la temperatura de la conductividad térmica del cobre. Se muestra —para comparación—la correspondiente al diamante, un aislante con una conductividad térmica especialmente elevada.