

# Física d'estat sòlid i superfícies

---

## INTRODUCCIÓ A FÍSICA DE SUPERFÍCIES

---

**Grau d'Enginyeria Matemàtica i Física**

Prof.: Francesc Díaz



## □ Electrons com "Gas de Fermi".

Algunes situacions de l'estat sòlid per poder ser interpretades necessiten, a més a més de tenir present el comportament reticular, estudiar i incorporar el comportament dels electrons més externs. Un cas clar d'aquesta situació el constitueixen els "metalls" que disposen d'un col·lectiu electrònic que presenta una significativa "autonomia" en relació a la "retícula". En aquest cas si no tenim present el comportament electrònic no podem explicar les propietats del cristall.

La física s'ha apropat a l'estudi d'aquest col·lectiu en diferents <sup>maneres i</sup> ben diferenciats cronològicament fins arribar a la visió quàntica.

Models i teories anteriors a la quàntica encara són útils actualment, donat que donem interpretació de manera simplificada a determinats aspectes o comportaments.

Per exemple un model simplificat com és el "gas electrònic de Fermi" explica prou bé la conductivitat elèctrica dels materials conductors

Les premisses que defineixen el gas de Fermi són:

- Col·lecció d'electrons independents (no repulsió electrostàtica entre electrons)
- La retícula presenta un fons de càrrega positiva distribuïda uniformement. Els  $e^-$ s poden interaccionar amb la retícula, però no entre ells
- Són fermions sotmesos per tant al Principi exclusió de Pauli

A partir del gas de Fermi es pot explicar el model de Drude de la conductivitat elèctrica.

La no interacció <sup>d'aquest model,</sup> elèctrica ens permet resoldre l'equació de Schrödinger individualment i amb l'e<sup>-</sup> tancada en una caixa de potencial. Si a més a més el potencial creat per la retícula es cte (homogeni), podem suposar que els <sup>estats</sup> dins de la caixa  $3D$   $E_p = cte$ , en aquest cas

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_p \quad | \quad H \psi = E \psi \Rightarrow \psi_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{V}{V}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \left( \begin{array}{l} \text{part espacial} \\ \text{de la} \\ \text{funció d'ona} \\ \text{quàntica} \end{array} \right)$$

i podem suposar  $E_p = 0$

$$\text{amb } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right); \quad 3 \text{ nombres quàntics}$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$k_x = n_x \cdot 2\pi / L_x$$

$$k_y = n_y \cdot 2\pi / L_y$$

$$k_z = n_z \cdot 2\pi / L_z$$

Per tant en l'espai recíproc el "pixel 3D" té un volum

$$\frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} \cdot \frac{2\pi}{L_z} = \frac{8\pi^3}{V} \quad \leftarrow \text{etiquetat per } (n_x, n_y, n_z)$$

Si tenim  $N_e$  electrons per col·locar <sup>en portadors quàntics</sup> a  $T=0$ , és a dir si volem configurar l'estat fonamental i tenint present el Principi d'exclusió de Pauli ( $2 e^-$ s per pixel), ocuparem una esfera, el radi de la qual es dirà:

\*  $|\vec{k}_F| = k_F$ , vector d'ona de Fermi

$$N_e = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{8 \pi^3 / V} \Rightarrow \frac{N_e}{V} = N' = \frac{2 k_F^3}{3 \pi^2} \Rightarrow k_F = (3 \pi^2 N')^{1/3}$$

↑  
densitat numèrica d'electrons

\* Superfície de Fermi: esfera de radi  $k_F$ , que separa els estats ocupats dels desocupats a  $T=0$ .



\* També es defineix energia de Fermi

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

\* també velocitat de Fermi

$$\frac{1}{2} m v_F^2 = E_F \Rightarrow$$

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$$

\* i també temperatura de Fermi

$$k_B T_F = E_F \Rightarrow T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

Com acabem de demostrar tots aquests paràmetres  
solament depenen de la densitat numèrica del gas  
de Fermi:  $N'$

(en metalls:  $N'(\text{cm}^{-3})$ ?)

$$10^{22} < N'(\text{cm}^{-3}) < 10^{23}$$



$$1\text{eV} < E_F < 10\text{eV}$$

$$10^4\text{K} < T_F < 10^5\text{K}$$

$$0.7 \cdot 10^8 \text{ cm/s} < v_F < 2 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$$

$$0.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} < k_F < 1.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Densitat d'Estats

La densitat d'estats del gas de Fermi en l'espai recíproc serà

$$D(E) \cdot dE = 2 \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{8\pi^3/V} \cdot \frac{2mE}{\hbar^2} = \underbrace{\frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}}_{D(E)} \sqrt{E} \cdot dE$$

i utilitzant l'expressió de  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 N'}$$

llavors

$$D(E) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}$$



### \* Ocupació d'estats per $T > 0$

Aquesta ocupació vindrà donada per la distribució de Fermi-Dirac,

$$f_F(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1}$$

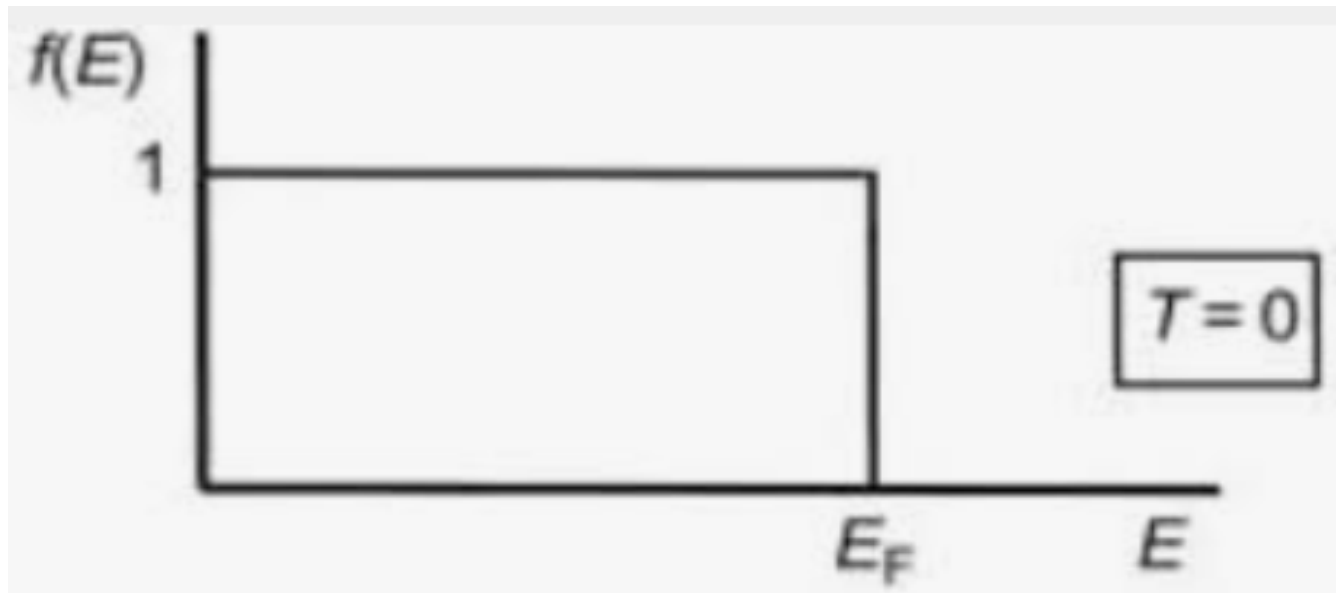
$f_F(\vec{k})$  = probabilitat de que l'estat  $\vec{k}$  estigui ocupat

$\mu$  = paràmetre que introdueix aquesta estadística i que significa l'energia que ha de tenir un estat del gas de Fermi per tenir una probabilitat del 50% de estar ocupat.  $\mu(T)$   
(1/2)

$$f_F(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1}$$

En  $T=0$ :

Els estats tenen  $E < E_F$  i tots estan ocupats  
per tant  $f_F = 1$  per tots  
I els valors d'energia  $E > E_F$  no tenen cap opció  
d'estar ocupats  $\Rightarrow f_F = 0$



Utilitzant la lligadura

$$N = \int_0^{\infty} f_F \cdot \mathcal{D}(E) \cdot dE$$

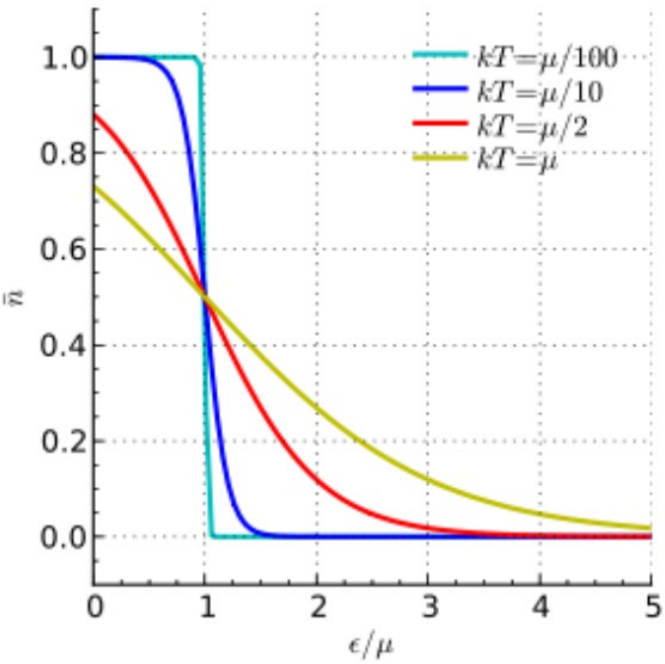
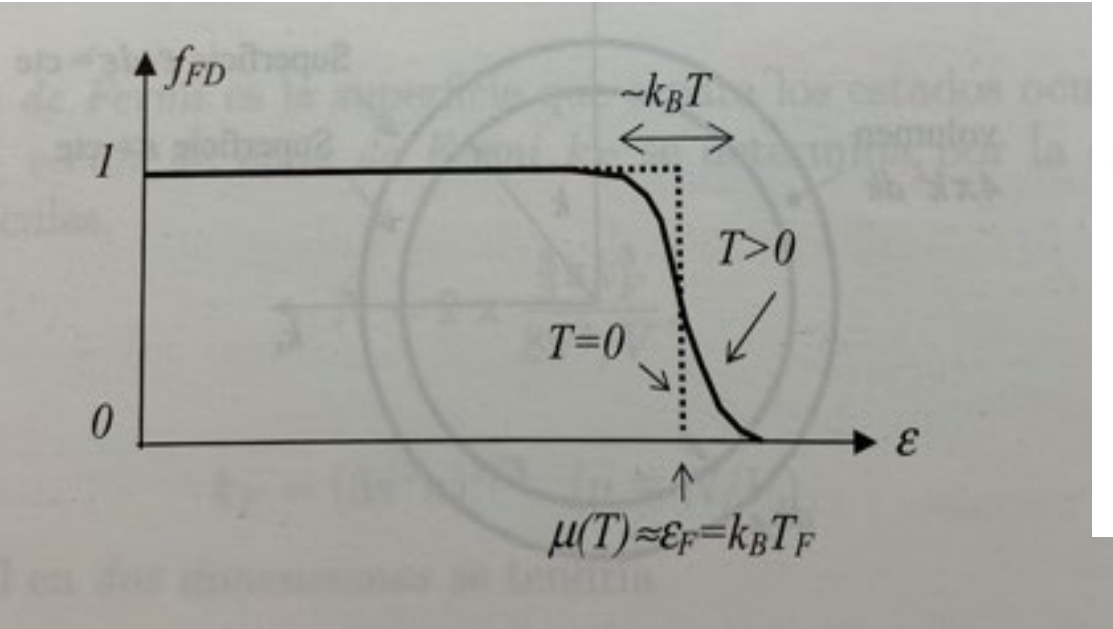
i un càlcul realitzat a partir de (expansió de Sommerfeld) s'obté  
la dependència  $\mu(T)$  (funcionament estadística)

$$\mu(T) = \mu_0 \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{\pi T}{2 T_F} \right)^2 \right]$$

$\mu_0 = \mu(T=0) \Rightarrow \mu_0 = E_F$

tenint present  $T_F = \frac{E_F}{k_B} \Rightarrow \mu(T) \approx E_F$

$$\mu(T) = \mu_0 \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{\pi^2 T}{2 T_F} \right)^2 \right]$$
  
 $\mu_0 = \mu(T=0) \Rightarrow \mu_0 = E_F \quad (T=0)$   
tenint present  $T_F = \frac{E_F}{k_B} \Rightarrow \mu(T) \approx E_F$



$$E_{\text{total}} = \int_0^{\infty} E \cdot f_{\frac{1}{2}}(E, T) \cdot D(E) \cdot dE \Rightarrow \text{per } T=0 \Rightarrow E(T=0) = \int_0^{\infty} E \cdot D(E) dE$$

amb  $D(E) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} \sqrt{\frac{E}{E_F}}$

$$E_{\text{total}}(T=0) = \frac{3}{5} E_F N$$

total del col·lectiu de Fermi

$$e_{e^-} = \frac{3}{5} E_F$$

Interacció  $e^- - e^-$  molt feble !

En un metall la distància entre  $e^-_s$  es de l'ordre de  $1 \text{ \AA}$ , no obstant el  $\tau^\uparrow$  (a Tambient). El principi d'exclusió de Pauli es la causa. Si un  $e^-$  no té probabilitat d'ocupar altre estat no es mobilitza i no desplega  $E_{cinètica}$ . Per aquest motiu la seva contribució a la,  $C_v$  capacitat calorífica es irrellevant solament  $\approx 1\%$  en els metalls i menys en els altres cristalls. Per aquest motiu també està justificada la premissa de Fermi:  $e^-_s$  independents.

El gas de Fermi constitueix la base d'altres models que expliquen propietats físiques amb plantejaments pre- quàntics. (Recupera el model de Drude, pre- quàntic)



## □ Modelo de Drude de la conductivitat elèctrica.

### Model de Drude de la conductivitat elèctrica

Com per exemple <sup>naupera</sup> el model de Drude (1900), model pre-quàntic i que trata al col·lectiu d'electrons com un "gas" i aplica la "teoria cinètica"

- col·lectiu d'electrons independents. No repulsió electrostàtica entre electrons.
- la retícula mostra un fons de càrrega positiva uniformement distribuïda, interacciona amb la retícula, però no entre ells.
- els  $e^-$  assoliran equilibri tèrmic a través de les col·lisions amb la retícula (els  $\text{core}^+$ )

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

- si el temps mitjà entre col·lisions és  $\tau$ , també anomenat temps de relaxació
- i consegüentment el cami lliure mitjà serà
$$l = \bar{v} \cdot \tau$$
- la probabilitat de que en un interval de temps  $\Delta t$  de que un  $e^-$  col·lisió amb la retícula és
$$\frac{\Delta t}{\tau}$$
 per tant  $\frac{1}{\tau}$ : densitat de probabilitat temporal.

I sota aquestes premisses Drude va lograr explicar i interpretar tècnicament la llei d'Ohm (llavors se deixat de ser una llei per passar a ser un teorema)

(esmoriment)  
coeficient atenuació de la velocitat

$$m \frac{dv}{dt} = -eE - b'v \Rightarrow \frac{dv}{dt} + \frac{b'}{m}v = -\frac{eE}{m}$$

suposem  $v = e^{pt} \Rightarrow$  si  $p = -\frac{b'}{m}$

per tant

$$v = e^{-\frac{b'}{m}t} + \frac{-eE}{b'}$$

Si ens situem en condicions estacionaries

$$e^{-\frac{b'}{m}t}, \text{ transitoria} \rightarrow 0; \frac{b'}{m} = \frac{1}{\tau}$$

$$v \approx \frac{-eE}{b'} \cdot \frac{1}{m}; \left[ \frac{m}{b'} \right] \in t \Rightarrow \frac{m}{b'} = \tau$$

$$v = \frac{eE/m}{b'/m} \Rightarrow v = \frac{eE/m}{1/\tau} = \frac{eE}{m} \tau \Rightarrow \boxed{\bar{v} = \frac{eE\tau}{m}}$$

(\*)

$\tau$ : Temps de relaxació en el que decau la velocitat en un  $63\% \approx \frac{1}{e}$ .



També podem introduir el concepte de mobilitat:

$$\frac{\vec{v}}{E} = \frac{e\tau}{m} = \mu, \text{ mobilitat elèctrica}$$

Introduint el concepte de densitat de corrent

$\vec{J}$  = pas de càrrega a través d'una superfície per unitat de temps i de superfície

$$\vec{J} = N'(-e) \cdot \vec{v} = -e N' \vec{v}$$

seguim (\*)

$N'$  = densitat numèrica d'electrons

$$\vec{J} = \frac{N'e^2\tau}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}$$

$$\sigma = \frac{N'e^2\tau}{m} \Leftarrow \text{conductivitat elèctrica}$$

$$\frac{1}{\sigma} = \rho \Leftarrow \text{resistivitat elèctrica}$$

a on la  $N'$  pot estar lligada a un pas de Fermi.

Donat que la propietat  $\sigma$  relaciona una acció (causa  $\equiv$  agent) física  $\vec{E}$  que produeix un efecte  $\vec{J}$  també vectorial el seu operador compatible ha de ser un tensor de 2<sup>on</sup> ordre (rang 2)

$$\vec{J}_i = \sigma_{ij} \vec{E}_j$$

Aquesta propietat de transport està sota les condicions del Teorema d'Onsager

“si l'efecte es transforma en causa ( $\vec{J}$ ) produeix un efecte que mirà la  $\Delta V \Rightarrow$  aparició d' $\vec{E}$ ”

$$\text{per tant } \sigma_{ij} E_j = J_i \Rightarrow \sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

$$\begin{array}{l} \sigma_{ij} \quad j: \text{causa} \Leftrightarrow j: \text{efecte} \\ \quad \quad i: \text{efecte} \Leftrightarrow i: \text{causa} \end{array}$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

Onsager (premi Nòbel 1968) el demostra suposant que a nivell microscòpic, encara que macroscòpicament estigui operant una irreversibilitat, es pot suposar una situació quasi-d'equilibri.

A nivell microscòpic els canvis sempre són petits i encara així impliquen canvis finits a nivell macroscòpic.



La resistivitat està relacionada principalment amb les interaccions atractives amb la xarxa i també els defectes reals de la xarxa reticular i menys, encara que també, amb les repulsions electròniques.

Podem dir que

$$\rho_{ij} = \rho_{ij}^{\text{def}} + \rho_{ij}^{\text{(fons)}} \left\{ \begin{array}{l} \downarrow \\ \text{depen de la } T \end{array} \right. \rho_{ij}(T)$$

$$\rho_{ij} \propto \langle N \rangle \text{ de fons} \propto T$$

per tant podem afirmar que  $\rho \propto T$ .

Relacionant  $k_{\text{fònica}}$  i  $\sigma_{\text{electrònica}}$ , es demostra

que

$$\frac{k}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2} = L, \text{ n.º de Lorentz}$$

que com veiem es una constant universal trobada per Wiedemann-Franz

$$L = 2.45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2}$$