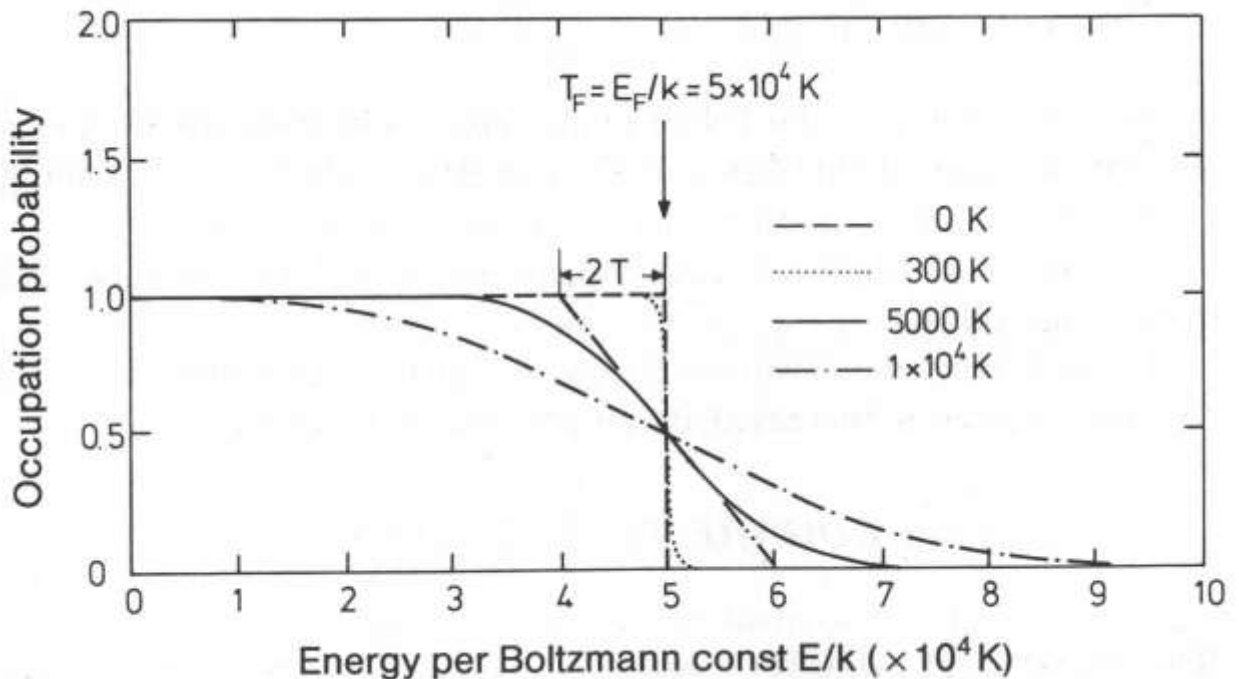


PROPRIETA' ELETTRICHE DELLA MATERIA

- Elettroni nei metalli;
- Calcolo dell'energia di Fermi;
- Conducibilità elettrica dei metalli;

DISTRIBUZIONE DI FERMI



La distribuzione riportata in grafico descrive la probabilità di occupazione di uno stato ad energia E per particelle quantistiche non interagenti che obbediscono al **PRINCIPIO di PAULI** (fermioni) all'equilibrio termico.

Il significato del **POTENZIALE CHIMICO** μ è chiaro se si prende $f(E, T)$ a $T=0\text{ K}$.

$f(E, 0)$ è la funzione a gradino.

$$f(E, T = 0\text{ K}) = 1 \quad E < \mu$$

$$f(E, T = 0\text{ K}) = 0 \quad E > \mu$$

Per gli elettroni μ è detta energia di Fermi E_F .

Nelle bande la **DENSITA' DEGLI STATI** $g(E)$,
cioè il numero di stati disponibili agli
elettroni tra le energie E e $E+dE$ vale

$$g(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

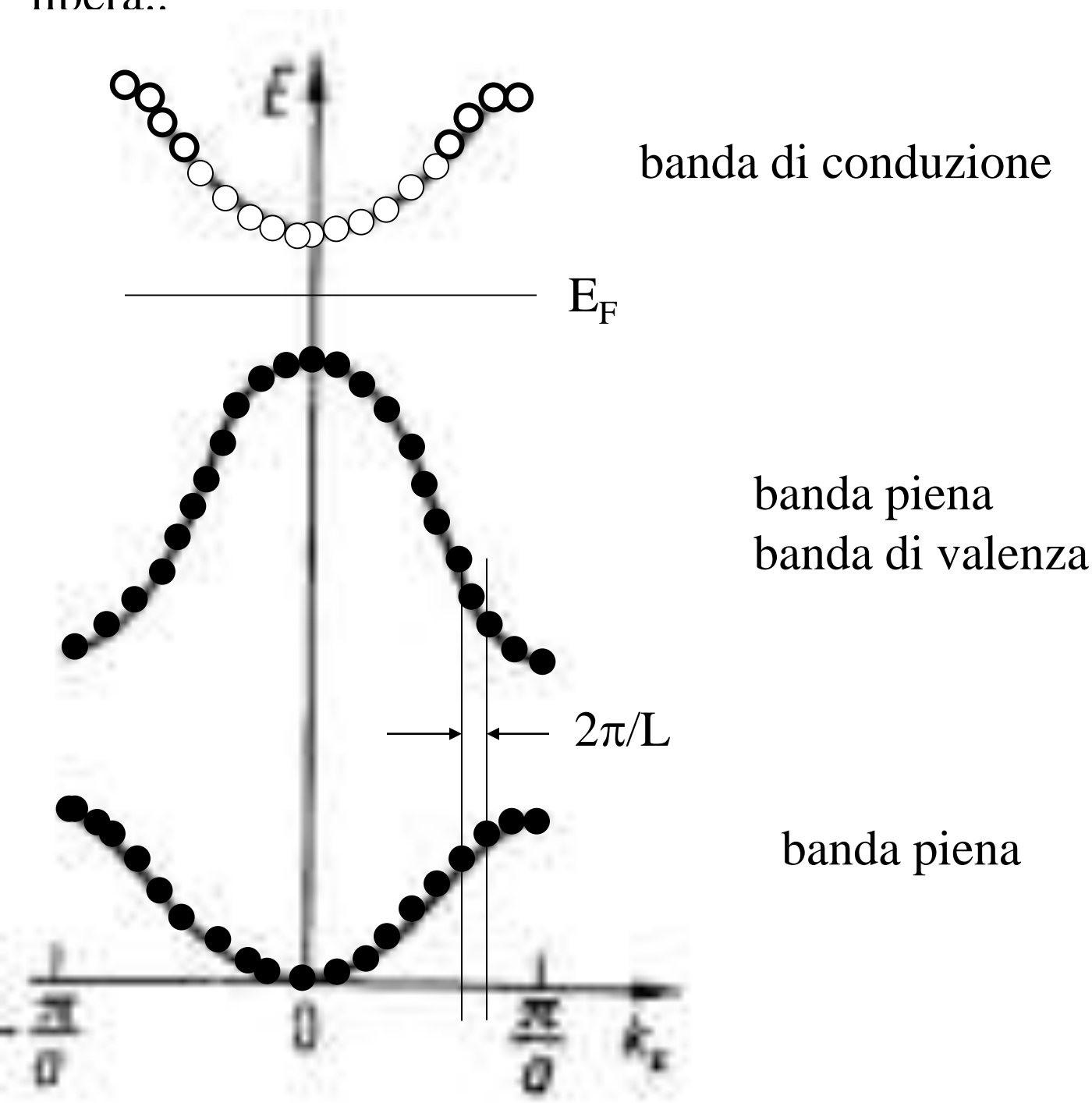
Se prendiamo gli N_e elettroni di conduzione in un
blocco di metallo di volume L^3 e supponendo che
possano essere trattati come particelle libere,

essendo gli elettroni dei fermioni e
seguendo la statistica di Fermi-Dirac, il numero di
stati occupati nell'intervallo di energia E e $E+dE$,
pari a $n(E)dE$ è dato dal

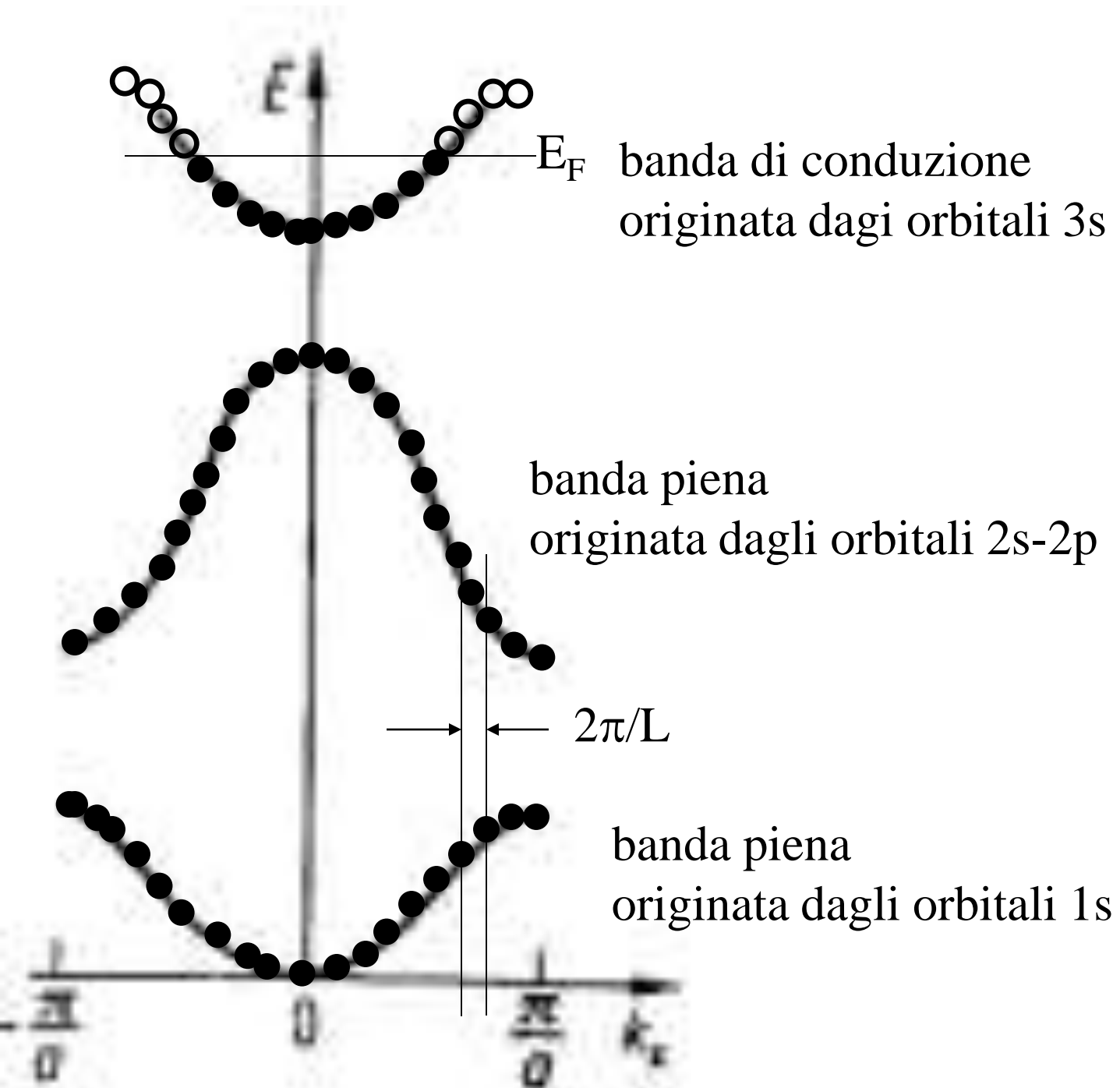
prodotto
tra densità degli stati ad energia E e probabilità
di occupazione dei singoli stati ad energia E .

$$n(E)dE = g(E)f(E,T)dE$$

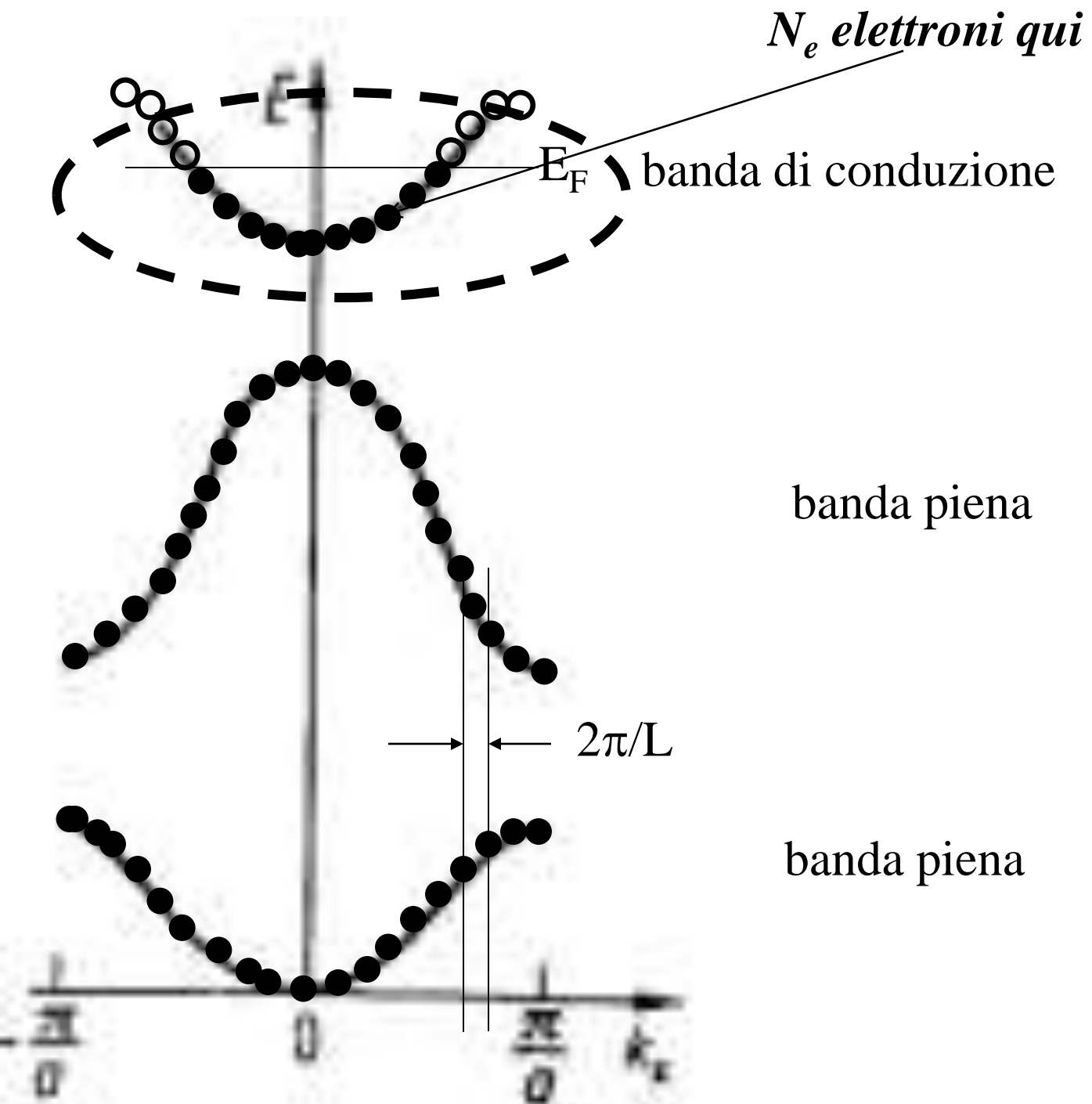
Un blocco di semiconduttore/isolante di lato L a $T=0K$ presenta uno schema a bande in cui gli elettroni occupano a coppie tutti gli stati a energia crescente fino ad occupare completamente l'ultima banda, detta di valenza, lasciando la banda successiva, detta di conduzione, completamente libera..



Un blocco di metallo di lato L a $T=0K$ presenta uno schema a bande in cui gli elettroni occupano a coppie tutti gli stati a energia crescente fino al livello di Fermi. La banda semi-piena ad energia più elevata è detta di conduzione.



Un blocco di materiale conduttore (es. metallo) di lato L a $T=0\text{K}$ presenta uno schema a bande in cui gli elettroni occupano a coppie tutti gli stati a energia crescente fino al livello di Fermi. La banda semi-piena ad energia più elevata è detta di conduzione.



Ovviamente, se N_e sono gli elettroni liberi del conduttore nel volume L^3

$$N_e = \int_0^{\infty} n(E) dE = \int_0^{\infty} g(E) f(E, T) dE$$

con
$$f(E, T) = \left[\frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{kT}} + 1} \right]$$

Dove il potenziale chimico μ è detto energia di Fermi E_F

$$\mu = E_F$$

Vediamo come si distribuiscono gli elettroni sui vari stati e il significato dell'energia di Fermi.

Se la temperatura $T > 0$ K

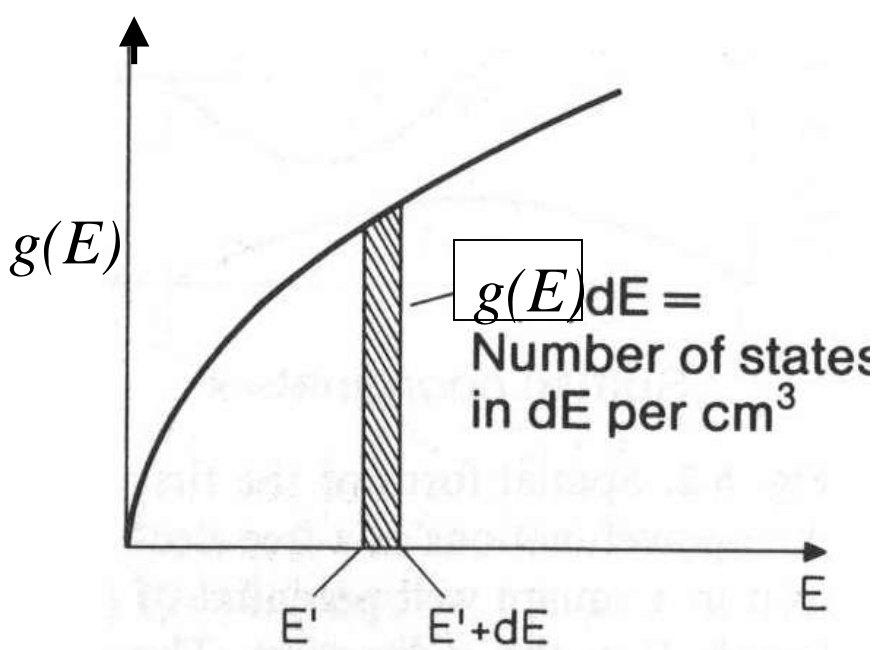
$$n(E, T) = \left[\frac{g(E)}{e^{\frac{(E - E_F)}{kT}} + 1} \right]$$

ci sono cioè stati occupati a tutte le energie e stati liberi anche a basse energie.

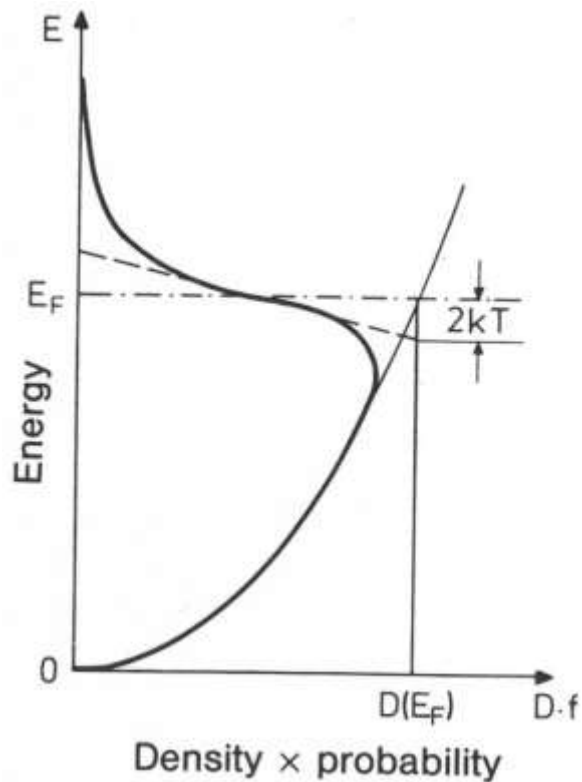
$$\begin{array}{llll} \text{Se } T \rightarrow 0 \text{ K} & f(E, T) \rightarrow 1 & \text{per} & E < E_F \\ & f(E, T) \rightarrow 0 & \text{per} & E > E_F \end{array}$$

$$n(E < E_F, T = 0 \text{ K}) = g(E)$$

$$n(E > E_F, T = 0 \text{ K}) = 0$$



$$n(E) = \frac{g(E)}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} = \frac{\frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$



Calcoliamo adesso il valore dell'energia di Fermi del conduttore

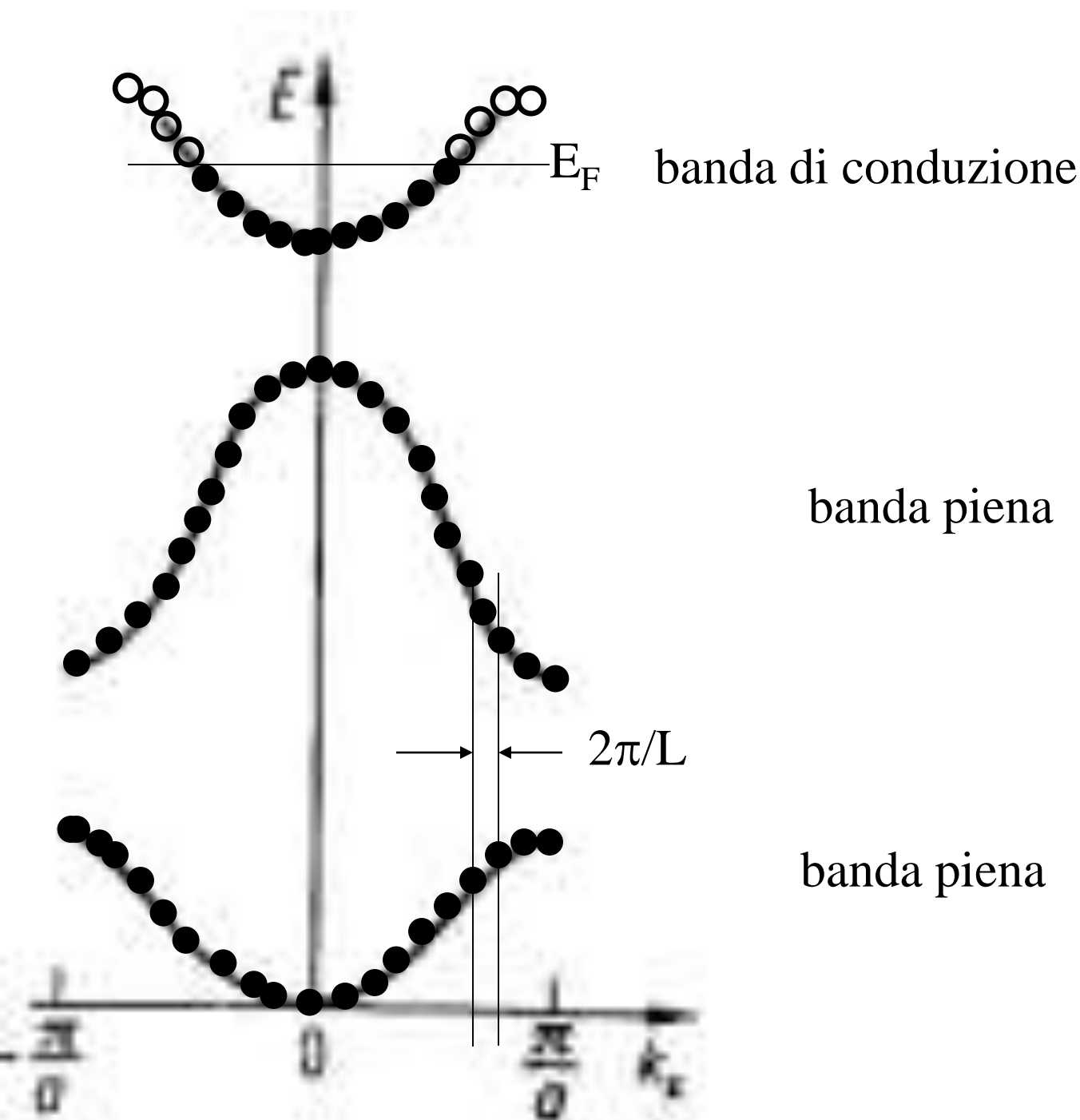
Alla temperatura **T= 0 K** gli stati occupati si trovano ad una energia massima (E_F , energia di Fermi) data da

$$N_e = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{L^3}{3\pi^2} \left[\frac{2m}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}}$$

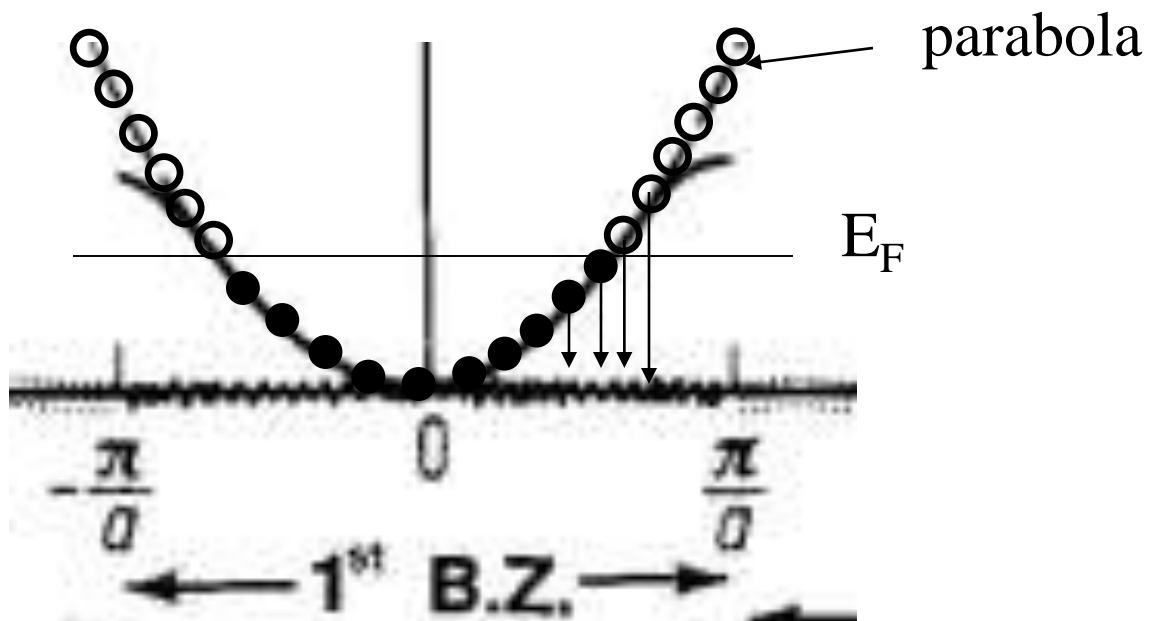
quindi

$$E_F = \left[\frac{3\pi^2 N_e}{L^3} \right]^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m}$$

Un blocco di metallo di lato L a $T=0\text{K}$ presenta uno schema a bande in cui gli elettroni occupano a coppie tutti gli stati a energia crescente fino al livello di Fermi. La banda semi-piena ad energia più elevata è detta di conduzione.



Gli elettroni responsabili della conduzione elettrica sono quelli posti nella banda di conduzione. Infatti tutti gli altri elettroni stanno in bande in cui non sono disponibili stati a energia o quantità di moto superiori.



La banda di conduzione è approssimabile con una parabola.

Dal punto di vista analitico si tratta di uno sviluppo in serie troncato al secondo ordine

La relazione ***energia-k_x*** per la banda di conduzione è

$$E_{BC}(k_x)$$

Sviluppando in serie intorno a ***k_x=0***

$$E(k_x) = E(0) + \left[\frac{\partial E(k_x)}{\partial k_x} \right]_0 k_x + \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2} \right]_0 k_x^2 + ..$$

Troncando al 2° termine; ponendo ***E(0)=0***

$$E(k_x) \approx \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2} \right]_0 k_x^2$$

Ricordando la relazione ***E(k)***
per un elettrone libero:

$$E_{libero}(k_x) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$$

$$E(k_x) \approx \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2} \right]_0 k_x^2 = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}$$

Si ottiene che gli elettroni in
BC di un metallo si comportano
come liberi ma con massa efficace

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left[\frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2} \right]_0}$$

Definendo **DENSITA' DEGLI STATI** $g(E)$ il numero, pari a $dN(E)$, di stati disponibili agli elettroni tra le energie E e $E+dE$ e tenendo conto degli spin

$$g(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

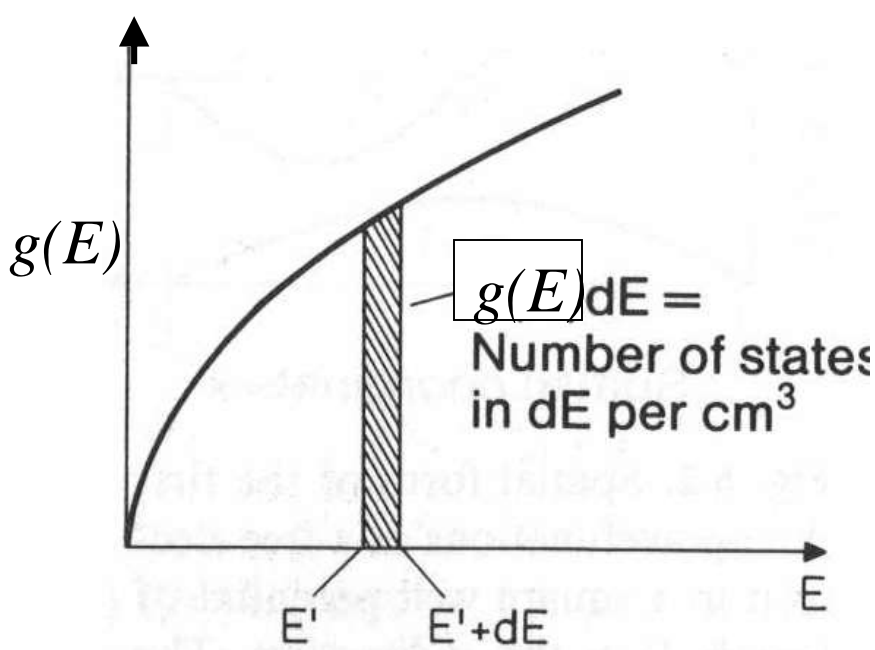
Essendo gli elettroni dei fermioni e seguendo la statistica di Fermi-Dirac, il numero di stati occupati nell'intervallo di energia E e $E+dE$, pari a $n(E)dE$, è dato dal

prodotto tra

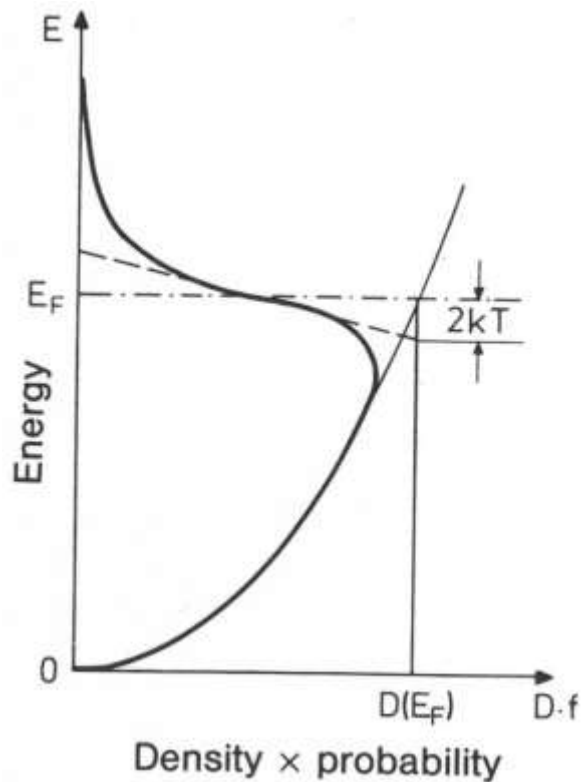
- i) la densità degli stati ad energia E
- ii) e la probabilità di occupazione dei singoli stati ad energia E .

$$n(E)dE = g(E)f(E,T)dE$$

$$f(E,T) = \left[\frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{kT}} + 1} \right]$$

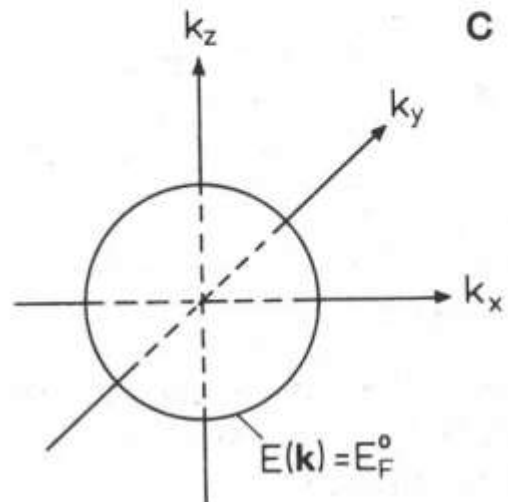
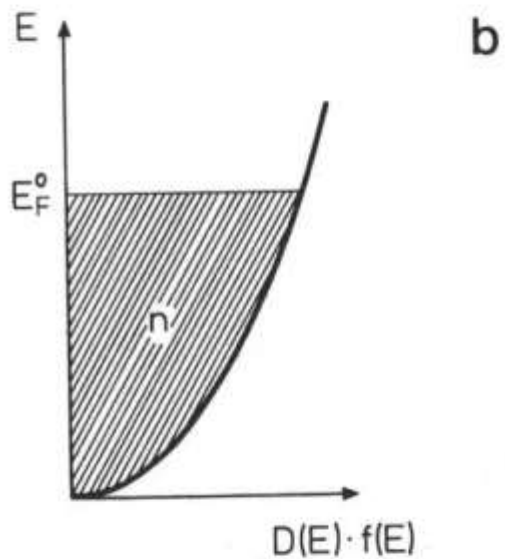
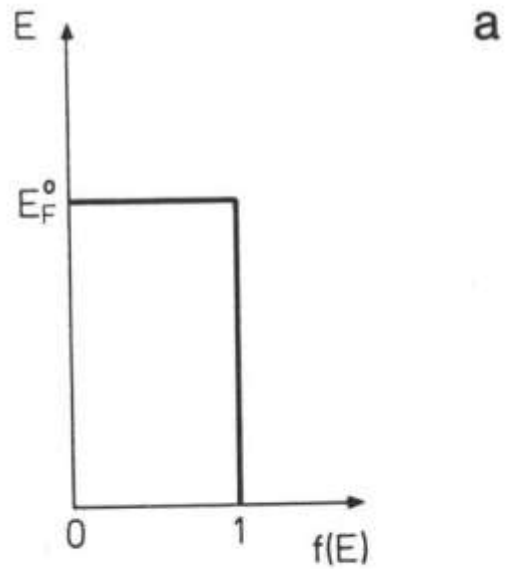


$$n(E) = \frac{g(E)}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} = \frac{\frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$



Alla temperatura $T=0$ K abbiamo il caso particolare affrontato lezioni fa quando ipotizzammo che gli elettroni si posizionassero al minimo dell'energia.

Questo è vero solo quando non c'è a disposizione l'energia termica (vibrazionale) del reticolo.



Noto: i) il numero N di atomi del blocco di metallo,
ii) il numero s di elettroni liberi del livello più esterno di ogni atomo,
iii) il numero w di stati non occupati del livello più esterno in ogni atomo (tenuto conto anche dello spin),

$s+w$ è il numero totale degli stati più esterni (occupati e liberi) di un atomo del metallo

Si forma una banda di stati con
 $(s+w)N$ stati disponibili agli elettroni

sN stati sono occupati
 wN stati sono liberi.

Ad esempio nel caso del metallo alcalino sodio (Na)

l'elettrone libero occupa il livello $3s$
l'altro stato $3s$ è vuoto.

Se mettiamo assieme N atomi di Na abbiamo:

$$\frac{N \text{ stati occupati}}{N \text{ stati liberi}}$$

in una unica banda.

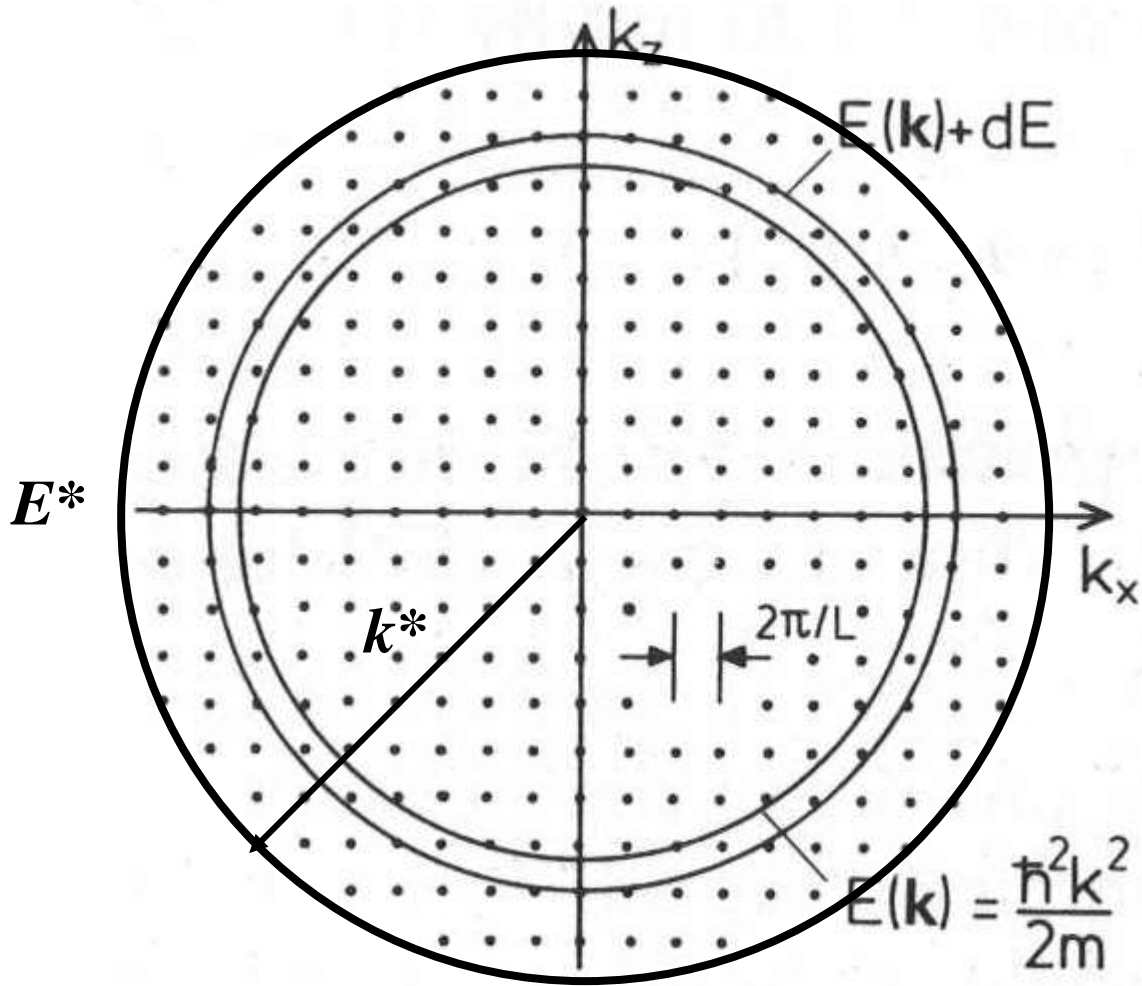
Fuori della banda non ci sono stati.

Possiamo quindi dedurre che esiste un diametro massimo alla sfera degli stati accessibili nello spazio k ,

o alternativamente una energia massima E^* data dalla relazione

$$N_{\text{STATI OCCUPABILI}} = (s + w)N = \int_0^{E^*} g(E) dE$$

Fuori da questa sfera non ci sono stati fino alla banda più vicina.



Al massimo gli elettroni nella banda di conduzione del metallo potranno occupare stati fino alla energia massima E^* , limite della zona degli stati occupabili nell'approssimazione di banda parabolica.

Calcoliamo adesso il valore dell'energia di Fermi

Alla temperatura **T= 0 K** gli stati occupati si trovano ad una energia massima

(E_F , energia di Fermi) data da

$$sN = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{L^3}{3\pi^2} \left[\frac{2m}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}}$$

quindi

$$E_F = \left[\frac{3\pi^2 sN}{L^3} \right]^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m}$$

Gli elettroni in un metallo sottoposto ad un campo elettrico

Vediamo adesso di dedurre cosa succede ad un filo di metallo quando un campo elettrico C è applicato ai suoi estremi in direzione dell'asse x .

La fisica classica direbbe che tutti gli elettroni liberi $N_f = sN$,
che in assenza di campo si agitano nel metallo come se fossero un gas ideale, sentiranno una forza eC e quindi accelereranno.

Acquisteranno una velocità di deriva v_d costante, come conseguenza degli urti con i nuclei degli atomi che avvengono in media ogni intervallo di tempo τ .

Un tale modello, dovuto a **Drude**, porta alla valutazione della densità di corrente \vec{j} che nella fisica II abbiamo scritto come:

$$\vec{j} = \sigma \vec{C}$$

$$\vec{j} = N_f e \vec{v}_d$$

La velocità di deriva viene acquistata tra due urti e quindi vale

$$v_d = \frac{e C \tau}{m} \quad \text{molto inferiore alla velocità di agitazione termica } v_{th}.$$

Quindi la conducibilità elettrica viene a valere

$$\sigma = \frac{N_f e^2 \tau}{m}$$

Se questo modello è corretto deve prevedere quantitativamente il valore della conducibilità elettrica di qualsiasi metallo e della sua dipendenza dalla temperatura:

Ma $\sigma(T)$:

- va come $1/T$ per alte T
- va come $1/(T^5 + \alpha N_{im})$ per basse T
dove N_{im} è la conc. di impurezze.

Nel modello di Drude
$$\sigma = \frac{N_f e^2 \tau}{m}$$

l'unico termine che dipende dalla temperatura sembra essere $\tau(T)$ il tempo medio tra due urti avvenuti a distanza l :

$$\tau = \frac{l}{v_{th}} \quad v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{gas ideale !}$$

Quantisticamente si può fare un ragionamento diverso (*modello di Bethe e Sommerfeld*).

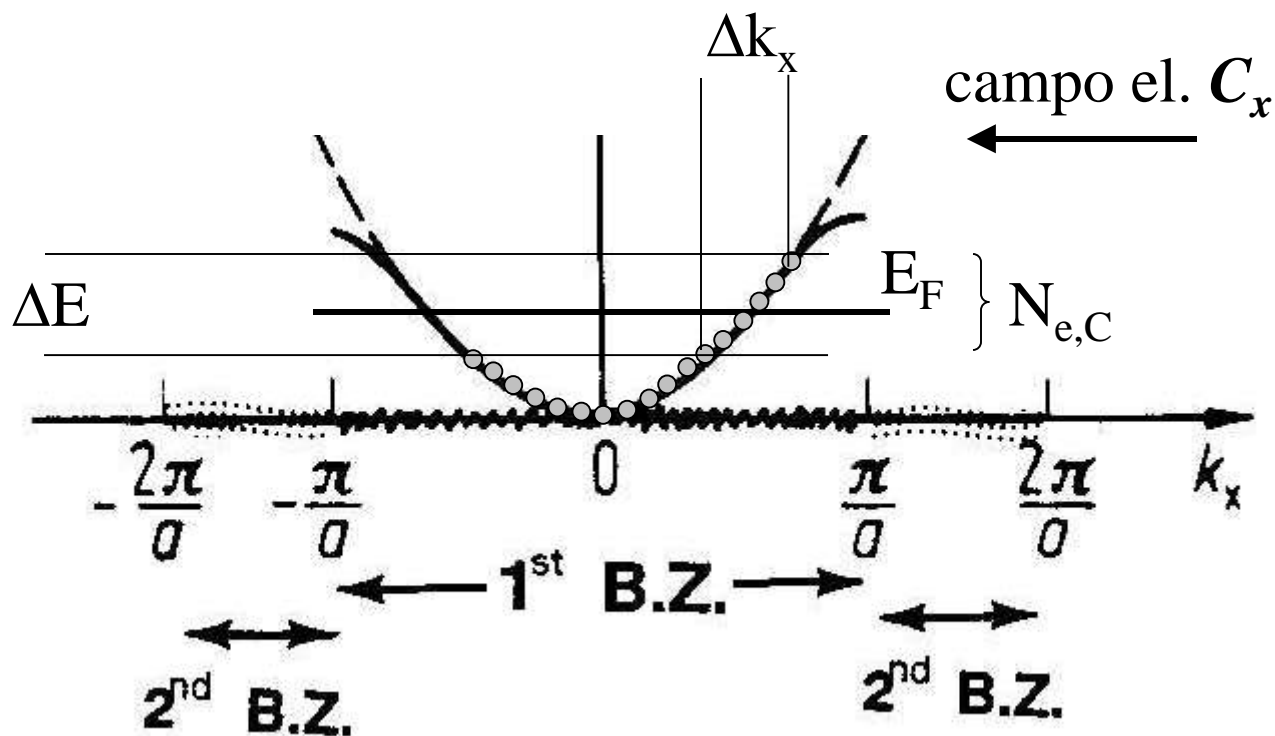
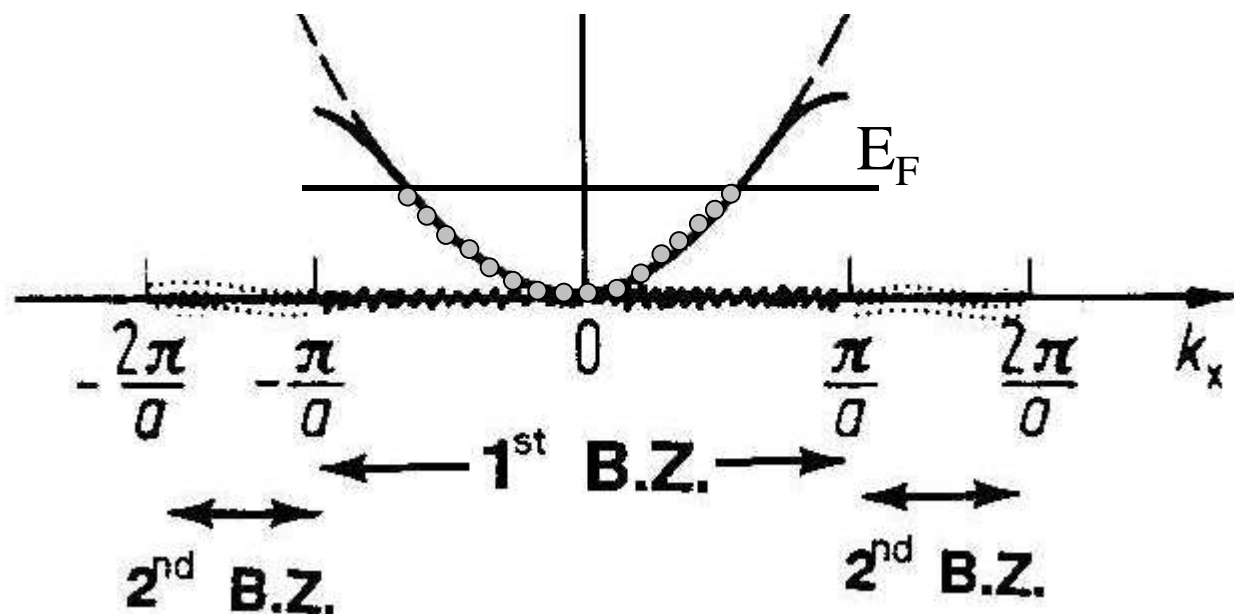
Nello spazio dei numero quantici \mathbf{k} o delle velocità \mathbf{v} , non dimentichiamo la relazione di deBroglie:

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

gli elettroni riempiono stati discreti con una energia, e quindi una velocità, minore ad un valore massimo che possiamo valutare:

$$v_F = \frac{\hbar \pi^{\frac{2}{3}} (3N_f)^{\frac{1}{3}}}{mL}$$

Calcolo della conducibilità in una dimensione alla temperatura $T=0$ K



In un metallo alla temperatura $T=0$ K gli elettroni si posizionano in stati ad energia crescente fino ad una energia massima denominata energia di Fermi (E_F).

Non si ha un trasporto netto di carica (anche se gli elettroni hanno quantità di moto non nulla) perché ad ogni stato k corrisponde uno stato $-k$.

All'accensione di un campo elettrico C_x gli elettroni acquistano quantità di moto ed energia spostandosi in stati liberi contigui.

Come conseguenza per gli elettroni prossimi all'energia di Fermi non è più vero il bilanciamento, abbiamo quindi l'instaurarsi di una corrente di densità j_x

$$j_x = \sigma C_x = -N_{e,C} v_e e$$

Il numero $N_{e,C}$ di elettroni che partecipano alla conduzione vale

$$N_{e,C} \approx g(E_F) \Delta E$$

$$N_{e,C} \approx g(E_F) \left[\frac{\partial E}{\partial k_x} \right]_{k_F} \Delta k_x$$

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$$

$$\frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{\hbar^2 k_x}{m} = \frac{\hbar}{m} p_x = \hbar v_{F,x}$$

$$\Delta v_x = \frac{eC}{m} \tau \Rightarrow \Delta k_x = \frac{eC}{\hbar} \tau$$

Dove τ è il tempo di azione del campo elettrico prima che l'elettrone perda la sua energia e la sua quantità di moto.

La conducibilità elettrica in un metallo prevista dal modello vale

$$\sigma \propto e^2 v_F^2 g(E_F) \tau$$

Cioè dipende dal numero di elettroni che hanno la energia massima E_M , dalla velocità corrispondente a tale energia e, di nuovo, dall'intervallo di tempo tra due urti.

Ma il significato di urto nella descrizione quantistica è diverso dal caso classico.

In linea di principio gli elettroni che occupano stati ammessi (stazionari) hanno una funzione d'onda che inviluppa i nuclei e non può urtarli.

Quindi gli urti sono causati dallo scostamento dal caso ideale:

- presenza di spostamento dei nuclei

(vedremo in seguito il perché !!)

(agitazione termica) $\tau \propto \frac{1}{T}$

- presenza di impurezze nel reticolo $\tau \propto \frac{1}{N_{imp.}}$

Ricordiamo che
$$v_F = \left[\frac{3\pi^2 s N}{L^3} \right]^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar}{m}$$

Ad una temperatura diversa da 0 K, $T > 0$ K, il numero degli elettroni N_e responsabili della conduzione, prossimi all'energia di Fermi, vale

$$N_e = g(E_F) f(E_F, T)$$

$$N_e = \frac{L^3}{2\pi^2} \left[\frac{2m}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} E_F^{\frac{1}{2}}$$

Il valore della conducibilità diventa

$$\sigma \propto e^2 v_F^2 N_e \tau$$

Determinazione del parametro τ

Il parametro τ ha come significato il tempo medio durante il quale il campo elettrico riesce ad agire sull'elettrone prima che la particella ceda l'energia cinetica e la quantità di moto.

L'energia cinetica degli elettroni può essere ceduta (i) alle impurezze
(ii) al reticolo.

L'interazione degli elettroni con le impurezze

può essere descritto calcolando la probabilità di interazione nell'unità di tempo p che ovviamente risulta proporzionale alla concentrazione di impurezze N_{imp} da cui il tempo medio tra due interazioni vale

$$\tau = \frac{1}{p} \propto \frac{1}{N_{imp}}$$

L'interazione degli elettroni con il reticolo

è causato dallo spostamento dei nuclei dalla loro posizione di equilibrio come conseguenza dell'agitazione termica alla temperatura T .

Tale interazione può essere calcolata considerando che l'agitazione termica dei nuclei è una onda elastica che attraversa il materiale, tale onda elastica è quantisticamente descrivibile come una particella detta fonone. I fononi sono particelle analoghe ai fotoni e soddisfano alla statistica di Bose-Einstein, cioè il loro numero alla frequenza ω vale:

$$n(\omega, T) = \left[\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right]$$

Quindi il tempo medio tra due urti vale:

$$\tau = \frac{1}{p} \propto \frac{1}{n(\omega, T)} \approx \frac{1}{T}$$