

Electrones en sólidos

Abordaremos el tema de la conducción electrónica en metales, en una perspectiva cuántica, considerando que los electrones tienen un carácter ondulatorio, que están en una situación estacionaria (ecuación de Schrödinger) y que deben satisfacer el principio de Exclusión de Pauli y que están constreñidos dentro del volumen del metal. Se entiende que nos referimos a los electrones de valencia, que conforman el gas de electrones libres del metal, gas que participa en el enlace metálico.

En un primer acercamiento, haremos abstracción de la presencia de los cationes del metal, y consideraremos sólo a los electrones dentro de una caja con un volumen igual al del material. De este modelo, llamado de **Electrones en una Caja o Teoría del Electrón Libre**, obtendremos resultados muy interesantes y correctos para los metales. Particularmente destacaremos que no todos los electrones libres del gas de valencia aceleran cuando se aumenta la temperatura o bien se aplica un campo eléctrico; así, sólo los electrones más rápidos del gas participan en la conducción eléctrica, por ejemplo. Debe sorprendernos que este modelo, que no considera los cationes, sea tan bueno para los metales, y hay que buscar la explicación.

Después pasaremos a un modelo más completo, el de la **Teoría de Zonas**, aunque bastante más complicado, que considera la presencia de potenciales periódicos dentro del cristal debido a la red de cationes. Este modelo puede considerarse una versión más avanzada del anterior. Por la interacción de las ondas electrónicas con la red cristalina, aparecen unos vectores de onda (k vector) prohibidos dentro del cristal. Escalarmente, esto lo interpretamos como que hay ciertas energías prohibidas, aunque estrictamente son energías cinéticas en una cierta dirección. Este modelo es suficientemente poderoso como para ser extendido al caso de los electrones de valencia también de aisladores y de semiconductores; de hecho, este modelo predijo la existencia de los semiconductores, materiales de enorme relevancia tecnológica en electrónica. Además este modelo también explica por qué el modelo de Electrones en una Caja es bueno para los materiales metálicos.

Así, empezaremos abordando metales y terminaremos tratando materiales semiconductores (intrínsecos y extrínsecos) basados en Si y Ge.

Veremos dos modelos { Teoría del electrón libre o modelo de electrones en una caja
Teoría de zonas.

3.17. Teoría del electrón libre. Ahora presentaremos brevemente la teoría del electrón libre de Sommerfeld de un metal. Sus suposiciones básicas son que los electrones de valencia en un metal son libres y que están confinados a moverse dentro de los límites de un objeto metálico, esto es, se mueven de un lado para el otro dentro del metal, pero no lo abandonan. En efecto, los electrones en el metal constituyen un gas y se les denomina comúnmente como gas electrónico. Como tales, no obedecen a las leyes de la estadística (estadística de Boltzmann) de un gas ordinario en un recipiente donde $N = N_0 e^{-q/kT}$ y N es el número de moléculas de gas con una energía igual a q . N_0 es el número total de moléculas de gas en el recipiente, k es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-16} ergio por $^{\circ}\text{K}$), y T es la temperatura absoluta. Los electrones se conforman más bien a la estadística de Fermi que se discutirá en breve. Esta idea conforma con el concepto de que los electrones tienen una energía potencial menor dentro del metal que fuera de él o que toma trabajo remover un electrón de una pieza metálica. En la teoría de Sommerfeld, se supone también que el potencial de un electrón es constante en el interior de un metal. El enunciado es una sobresimplificación, porque un electrón se mueve realmente en un campo potencial muy complicado debido a la presencia tanto de los demás electrones como de la disposición periódica de iones cargados positivamente dentro del metal. A pesar de esta simplificación, la teoría elemental rinde ciertos resultados importantes.

Al desarrollarla, consideremos primero lo que se conoce como el problema de "la partícula dentro de una caja". Aquí suponemos que un electrón está confinado dentro de una caja y que su energía potencial es cero (constante) en el interior

de la caja e infinita fuera de ella. Estas condiciones sobre el potencial nos aseguran que la probabilidad de hallar al electrón fuera de la caja será cero, lo cual, a su vez, nos dice que cualquier solución ψ^{13} de la ecuación

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + (W - V)\psi = 0$$

debe ser cero en todos los puntos fuera de la caja y, en particular, en los límites de la misma. Para simplicidad, supongamos que el electrón es capaz de moverse en una sola dirección, de manera que estamos trabajando efectivamente con una caja unidimensional. El problema básico se ilustra ahora en la Fig. 3.16 donde se ha seleccionado la longitud de la caja como igual a L . Por la condición de que ψ debe ser cero en los límites, tenemos

$$\psi = 0 \text{ a } x = 0$$

$$\psi = 0 \text{ a } x = L$$

Estas son las mismas condiciones de contorno que se aplican a la amplitud de vibración de ondas que viajan en una cinta de longitud L cuyos extremos están fijos. Debido a que la misma ecuación ondulatoria básica controla el movimiento de los electrones en una dimensión y la vibración de una cinta, podemos utilizar las soluciones conocidas de la cinta con extremos fijos para poder definir las soluciones del electrón en la caja. Es bien sabido que una cinta de este tipo es capaz de vibrar a ciertas frecuencias naturales. Estas frecuencias, por supuesto, se determinan por los diagramas de las posibles ondas estacionarias que pueden desarrollarse en una cinta de longitud L . Así, en la Fig. 3.17 la frecuencia fundamental, o menor, de la cinta vibratoria tiene una longitud de onda igual a $2L$. El segundo modo de vibración corresponde a una longitud de onda L , el tercero a $2/3L$, etc., y, en general, podemos escribir

$$\lambda = \frac{2}{n_x} L \quad n_x = 1, 2, 3, 4, \dots$$

donde n_x supone valores enteros desde uno hasta el infinito. Esta misma condición es válida para las ondas estacionarias de la función ψ del electrón en la caja unidimensional y, por definición, $k = 2\pi/\lambda$, de manera que

¹³ En general, la función ψ debe tener las propiedades siguientes: debe ser (1) un valor simple, (2) continuo, (3) de variación suave excepto en el infinito de la función potencial V , (4) finita en cualquier parte, (5) no debe ser cero en parte alguna y (6) $\psi\psi^*$ debe ser integrable (p. ej., $\int \psi\psi^* dx$ es finita).

Principios de Metalurgia Física
Segunda Edición, CECSA, 1973
Robert Reed - Hill

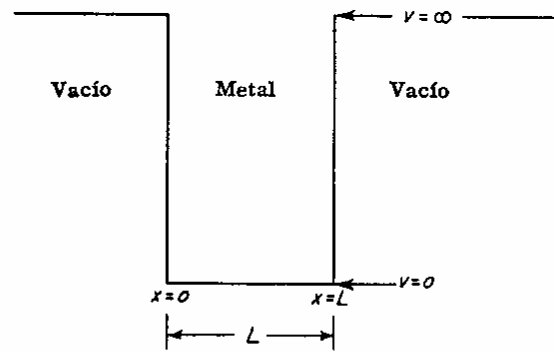


FIG. 3.16. Pozo potencial dentro de una caja unidimensional como se supone en la teoría del electrón libre

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + (W - V)\psi = 0$$

$$\psi = 0 \text{ a } x = 0$$

$$\psi = 0 \text{ a } x = L$$

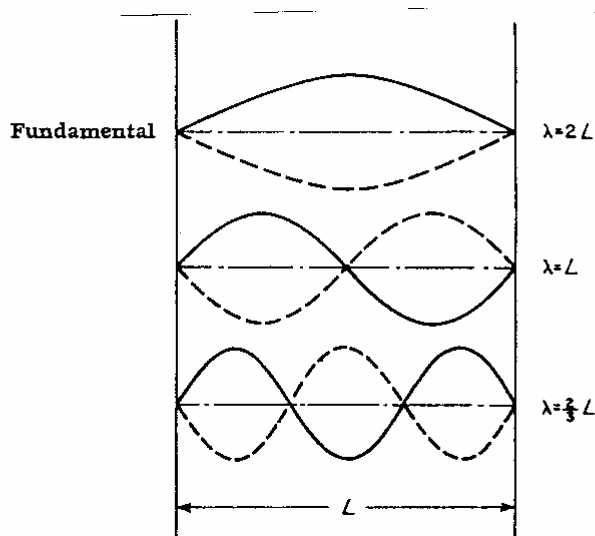


FIG. 3.17. Ondas estacionarias en una cinta con extremos fijos

$$\lambda = \frac{2}{n_x} L \quad n_x = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$k = \frac{n_x \pi}{L}$$

y

$$k^2 = \frac{n_x^2 \pi^2}{L^2}$$

Sin embargo, ya hemos visto que, en general,

$$k^2 = \frac{2}{\hbar^2} m(W - V)$$

pero dentro de la caja, donde existen las ondas estacionarias, suponemos que V es cero, por lo que

$$k^2 = \frac{2}{\hbar^2} mW = \frac{2}{\hbar^2} mE$$

donde W es la energía total del electrón y E es la energía cinética del mismo. Igualando los dos valores dados anteriormente para k^2 y resolviendo para E se tiene

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2mL^2} \quad n_x = 1, 2, 3, \dots$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_x = 1, 2, 3, \dots$$

$$n_y = 1, 2, 3, \dots$$

$$n_z = 1, 2, 3, \dots$$

El estado energético menor que puede ocupar un electrón en una caja tridimensional ocurre cuando n_x , n_y y n_z tienen todos el valor uno. Su valor es:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (1^2 + 1^2 + 1^2) = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

Siguiendo al estado energético más bajo, hay dos estados de energía igual. En general, es práctica común denominar a estados diferentes con energías iguales *estados degenerados*. Los tres estados degenerados presentes ocurren cuando dos números cuánticos son igual a uno y el otro es dos: (112), (121) y (211). La energía de estos estados es:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (1^2 + 1^2 + 2^2) = \frac{6\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

En la Tabla 3.3 se dan todos los niveles de energía electrónica en una caja tridimensional con una energía menor de $45\hbar^2\pi^2/2mL^2$. La primera columna es proporcional a la energía de los diversos estados. Para simplicidad, en esta columna se dan los valores de $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Estos valores son proporcionales a la energía debido a que

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E$$

TABLA 3.3. NIVELES INFERIORES DE ENERGIA PARA UN ELECTRON EN UNA CAJA

$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ o $\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E$	Combinaciones de número cuántico dando el estado	Degeneración o número de estados con la misma energía	Número total de estados
3	{111}	1	1
6	{112}	3	4
9	{122}	3	7
11	{113}	3	10
12	{222}	1	11
14	{123}	6	17
17	{223}	3	20
18	{114}	3	23
19	{133}	3	26
21	{124}	6	32
22	{233}	3	35
24	{224}	3	38
26	{134}	6	44
27	{115} y {333}	4	48
29	{234}	6	54
30	{125}	6	60
32	{334}	3	63
33	{144} y {225}	6	69
35	{135}	6	75
36	{244}	3	78
38	{235} y {116}	9	87
41	{344} y {126}	9	96
42	{145}	6	102
43	{335}	3	105
44	{226}	3	108
45	{245}	6	114

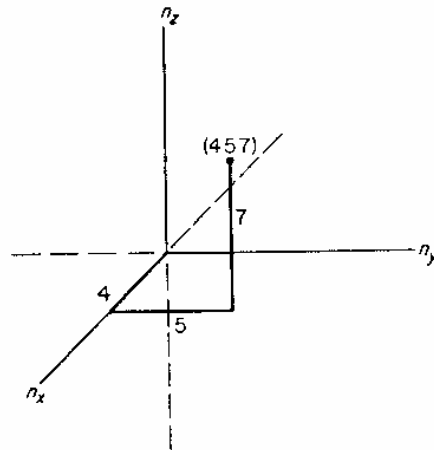


FIG. 3.18. Espacio de número cuántico. Como los números cuánticos son enteros positivos, sólo se utiliza la octante superior derecha para designar el estado cuántico, o nivel de energía, de un electrón

Para simplificar la explicación, reduzcamos a dos el número de coordenadas del metal. Entonces, sólo necesitamos considerar dos números cuánticos, n_x y n_y , y la red tridimensional de puntos que representa los estados de energía se reduce a una cuadrícula rectangular bidimensional del tipo mostrado en la Fig. 3.19. Nuestro problema básico es hallar cuántos estados de energía poseen una energía igual o menor que cierto valor máximo E_m . En dos dimensiones, la energía de cualquier estado se da por

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

Esta relación nos dice que la energía de un estado varía directamente según los cuadrados de los dos números cuánticos. Un estado tendrá una energía menor

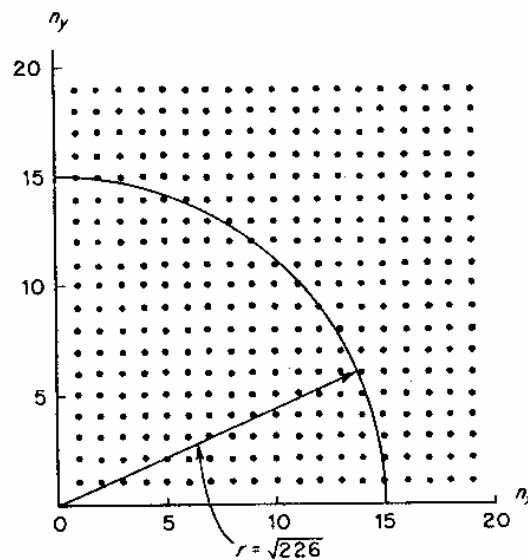


FIG. 3.19. Espacio de número cuántico bidimensional

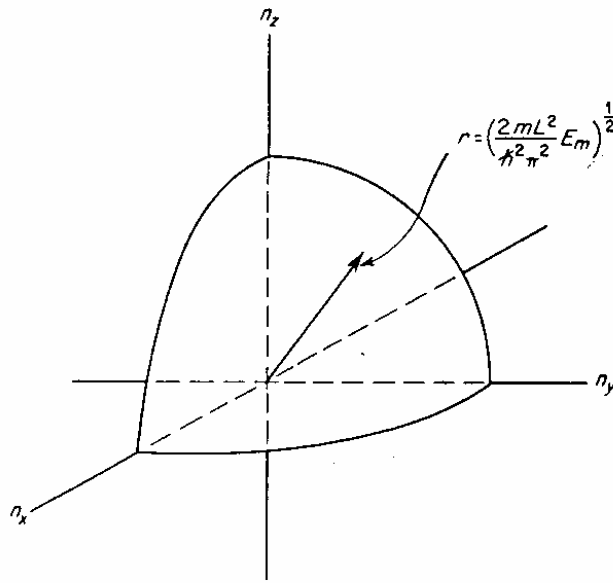


FIG. 3.20. A cero absoluto, puede suponerse que los estados ocupados quedan dentro de esta octante de esfera en el espacio de número cuántico

$$r_{\text{máx}} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = \left(\frac{2mL^2}{h^2 \pi^2} E_m \right)^{1/2}$$

y, por lo tanto, tenemos

$$\eta = \text{volumen de octante} = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} r_{\text{máx}}^3 = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2mL^2}{h^2 \pi^2} E_m \right)^{3/2}$$

donde η es el número de estados con una energía igual o menor que E_m .

Si N es el número de electrones en una pieza de metal, entonces a cero absoluto deben estar $\frac{N}{2}$ estados cuánticos llenos; o

$$\frac{N}{2} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2mL^2}{\pi^2 h^2} E_F \right)^{3/2}$$

En esta expresión, E_F , conocida como la *energía Fermi*, es la máxima energía electrónica a cero absoluto. Resolviendo la relación anterior para la energía Fermi, tendremos:

$$E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3}$$

o

$$E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{3N}{\pi L^3} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

en donde $V = L^3$ es el volumen de la supuesta caja de metal. Este último resultado es de interés porque muestra que la energía Fermi depende sólo del número de electrones por unidad de volumen en el metal.

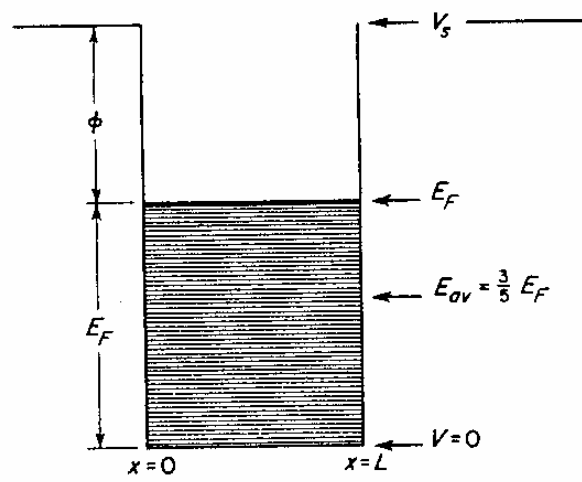


FIG. 3.21. Relaciones de energía de acuerdo con la teoría de Sommerfeld

3.18. La densidad de estados. Es conveniente con frecuencia, pensando sobre los estados de energía en un metal, utilizar el concepto de densidad de estados. Para cualquier valor dado de la energía E , el número de estados con una energía igual o menor que este valor es

$$\eta = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E \right)^{3/2}$$

Debido a que es muy grande el número de estados en un metal, debemos considerar que tanto η como E son funciones continuas, a pesar de que ellas varían con intervalos distintos. Con esta suposición, tomaremos la derivativa de η con respecto a E , lo cual nos da una nueva función $N(E)$ donde

$$N(E) = \frac{d\eta}{dE} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

Aquí, $N(E)$ es la densidad de los estados de energía a un nivel de energía dado; el número de estados de energía con una energía de entre E y $E + dE$ es $N(E)dE$. La Fig. 3.22 muestra a $N(E)$ graficada como una función de la energía E . La curva resultante es una parábola. El área bajo esta parábola, comenzando en el origen y corriendo hacia un valor de energía E dado, representa el número de estados con una energía igual o menor que E . El área rayada en la Fig. 3.22, en efecto, representa el número de estados con una energía igual o menor que la energía Fermi. Por definición de la energía Fermi, esta área, de consiguiente, mide el número de estados que son ocupados por los electrones al cero absoluto. Por tanto, puede considerarse que la Fig. 3.22 muestra la naturaleza de la distribución de los electrones en los diversos niveles de energía a 0°K , de acuerdo con la teoría de Sommerfeld.

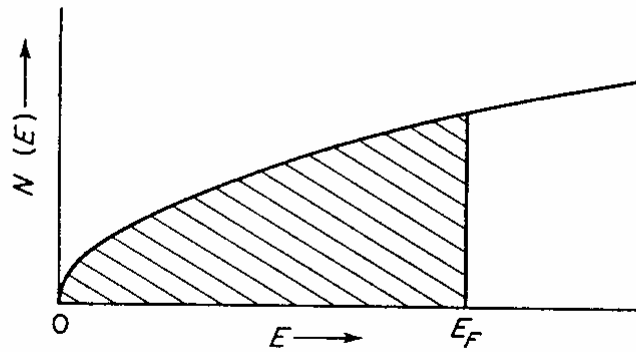


FIG. 3.22. Densidad de los estados como una función de la energía a 0°K , de acuerdo con la teoría de electrón libre

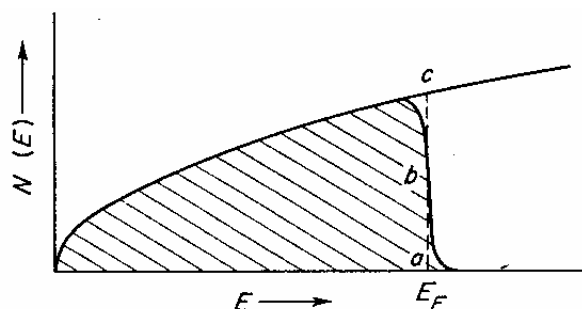


FIG. 3.23. La energía térmica, a cualquier temperatura normal, sólo cambia ligeramente la distribución de los electrones en los estados de energía

3.19. El efecto de la temperatura sobre la distribución de electrones en los niveles de energía. La Fig. 3.22 puede tomarse para representar la distribución de los electrones en los diversos niveles de energía a 0°K . La cuestión que se nos presenta ahora es en qué forma es afectada esta distribución por un aumento en la temperatura. En general, una elevación en la temperatura significa que los átomos de un sólido vibran con amplitudes más grandes. La energía asociada con estas vibraciones aumentadas puede pasar de un lado a otro entre electrones libres y átomos vibratorios. La magnitud de la energía que puede ser dada a un electrón promedio por un átomo vibratorio es aproximadamente kT (RT por mol de electrones) donde k es la constante de Boltzmann 1.38×10^{-16} erg/ $^\circ\text{K}$. A temperatura ambiente, kT es alrededor de 4×10^{-14} erg. Sin embargo, hemos visto que en un metal típico (plata) E_F es alrededor de 9×10^{-12} erg o unos 5 eV. En esta forma, las vibraciones térmicas son capaces de cambiar la energía de los electrones por valores del orden de $1/200$

de la energía de nivel Fermi. Este es un hecho importante cuando se considera en unión del principio de exclusión de Pauli. Este último puede ser interpretado como una prohibición del movimiento de un electrón desde un estado a otro que ya está lleno. En otras palabras, la energía térmica no puede tomar a un electrón en uno de los estados inferiores y elevarlo a otro nivel que ya está ocupado. Debido al pequeño tamaño de kT en relación con E_F , esto quiere decir que sólo pueden ser afectados por la energía térmica de los átomos los electrones que quedan en niveles de energía cercanos al nivel Fermi. De acuerdo con las estadísticas Fermi-Dirac, puede suponerse que la distribución en los estados de energía a cualquier temperatura (T) es como se muestra en la Fig. 3.23. Aquí se puede observar que algunos estados sobre E_F están ocupados y un número correspondiente por debajo de E_F están desocupados. Esta, por supuesto, es una distribución estadística, con los electrones moviéndose hacia adentro y hacia afuera de los estados que quedan cerca de E_F . El cambio en la distribución de los electrones en los niveles de energía sólo es apreciable sobre una extensión de varios valores de kT por encima y por debajo de E_F .

La energía Fermi se define con mayor propiedad en los términos de la Fig. 3.23. Nosotros la hemos definido como la energía máxima de un electrón al cero absoluto. Con mayor propiedad, debería ser la energía del nivel, a cualquier temperatura, que tenga un 50% de probabilidad de ser ocupada por un electrón. Así, en la Fig. 3.23, la energía Fermi corresponde a la energía donde la densidad de estados real (línea ab) tiene un valor igual a la mitad de la densidad de estados máxima (línea ac).

Con la ayuda de la ecuación anterior, es posible estimar la energía Fermi de un metal. Como un ejemplo, considérese la plata, la cual tiene un volumen molecular de gramo de 10.28 cm^3 . Como la plata es monovalente, una molécula gramo debe contener 6.02×10^{23} electrones libres. Además \hbar es 1.06×10^{-27} ergio seg, y m , la masa del electrón, es 9.11×10^{-28} g. Sustituyendo estos valores en la ecuación nos da

$$E_F = \frac{(1.06 \times 10^{-27})^2 \pi^2}{2(9.11 \times 10^{-28})} \left(\frac{3}{\pi} \frac{6.02 \times 10^{23}}{10.28} \right)^{2/3}$$

$$E_F = 8.9 \times 10^{-12} \text{ ergio} = 5.5 \text{ electrón-voltios}$$

Es posible que se pueda expresar mejor esta energía en calorías por moléculas de electrones (al nivel de Fermi) porque entonces podremos compararla con la energía atómica térmica. Así,

$$E_F = \frac{8.9 \times 10^{-12} \times 6.02 \times 10^{23}}{4.19 \times 10^7} = 130,000 \text{ cal/mole}$$

Esta energía es extremadamente elevada. Puede demostrarse fácilmente que el electrón promedio en un metal al cero absoluto posee una energía que es $\frac{3}{5}$ del valor Fermi, de manera que en la plata

$$E_{av} = \frac{3}{5}(130,000) = 78,000 \text{ cal/mole}$$

En cierto sentido, podemos pensar de los electrones en un metal como un gas. La energía térmica (cinética) de una molécula de un gas monoatómico, por ejemplo, helio, de acuerdo con la teoría clásica, es del orden de $\frac{3}{2} RT$ cal/mol. Puesto que R es aproximadamente 2 cal/mol/grado; a temperatura ambiente ($T = 300^\circ\text{K}$) la energía térmica de tal gas deberá ser de unos 900 cal/mol. Puede verse entonces que los átomos de un gas ordinario poseen, a temperatura ambiente, sólo alrededor del $\frac{1}{80}$ de la energía cinética principal de los electrones en un metal a cero absoluto.

ESTIMACIÓN DEL NÚMERO DE ELECTRONES LIBRE AFECTADOS POR LA TEMPERATURA

Al calentar un metal, desde el cero absoluto hasta una temperatura absoluta T [K], la magnitud de la energía promedio que es dada a un electrón vale aproximadamente kT , donde k es la constante de Boltzmann. Esto resulta de considerar al gas electrónico como un gas monoatómico y de aplicar la teoría cinética de los gases.

De esta manera, a una temperatura T , los estados de menor energía del gas no serán afectados. En efecto, por el principio de Exclusión de Pauli, no podrán ser acelerados los electrones que estén en los estados energéticos menores, por tratarse de estados que están en una región $N(E)$ donde todos los estados están llenos. Entonces, sólo serán afectados aquellos estado superiores que estén en la vecindad $\pm kT$ del nivel de Fermi, E_f .

Estimemos, a la rápida, la fracción de electrones de un gas de electrones libre de la plata, que son afectados por la temperatura ambiente. Dato, para la plata $E_f = 9 \cdot 10^{-12}$ [erg]. Los 300 [K] de la temperatura ambiente corresponden a una energía térmica $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ [erg]. Entonces la fracción de electrones excitados sobre el total de los electrones del gas, es aproximadamente igual a:

$$kT / E_f = 1/200$$

Es decir, a temperatura ambiente, solo un 0,5%, aproximadamente, de todos los electrones del gas son excitados por la temperatura. Y se trata de los electrones más rápidos del gas.

La plata funde a los 961 °C. Consideremos una temperatura alta para la plata, como 1200 [K]. A tal temperatura, sólo un 2% de los electrones del gas es acelerado por la temperatura.

También, cuando consideramos la aplicación de **voltajes** razonables a un conductor metálico, encontramos que la fracción de electrones del gas que efectivamente acelera, conduciendo la **corriente eléctrica**, es una fracción menor de todos los electrones del gas.

CAPACIDAD TÉRMICA DE CRISTALES METÁLICOS

Un cristal puede acumular calor por dos mecanismos:

- Vibraciones de los átomos de la red (fonones). Esto es común a todos los materiales.
- Capacidad térmica del gas de electrones libres. Esto es privativo de los metales. Salvo a temperaturas muy altas o muy bajas, este término es bastante menor que el anterior.

Hagamos una rápida estimación del calor específico a volumen constante del gas electrónico de un metal, C_V , teniendo en cuenta un resultado del modelo de Electrones en una Caja.

Consideremos que hay N_E electrones de valencia por unidad de volumen en el gas de electrones libres del metal (caja). Según el modelo aludido, no todos estos electrones conducen; en forma muy aproximada, se cumple lo siguiente:

$(n_E / N_E) = kT / E_F$, donde n_E es el número de electrones que efectivamente conduce.

(Nótese que en la expresión anterior se supuso, por simplicidad, que la función $N(E)$ es rectangular, si bien es un caso intermedio entre rectangular y triangular. Pero esto sólo afecta constantes; no afecta los órdenes de magnitud de la dependencia con T).

Además, por la teoría cinética de los gases para un gas monoatómico, similar al gas de electrones, se cumple, por unidad de volumen:

$$\begin{aligned} E_C &= n_E \frac{3}{2} kT \\ &= \frac{3}{2} (N_E / E_F) k^2 T^2 \end{aligned}$$

Por definición:

$$C_V = dE / dT, \text{ a volumen constante}$$

Así:

$$C_V = (3N_E k^2 / E_F) T$$

Esta última expresión describe razonablemente, en una primera aproximación, los resultados experimentales. En particular, la relación experimental entre la capacidad térmica electrónica (no total) y la temperatura es efectivamente lineal. (Recuérdese que la capacidad térmica total de un metal también es afectada por la capacidad de la red). Este resultado electrónico indica que es razonable la estimación n_E proveniente del modelo de Electrones en una Caja.