

5. Freie Elektronen

5.1. Das klassische Drude-Modell

5.1.1. Freies Elektronengas

In diesem Kapitel soll in erster Linie der Versuch unternommen werden, das Verhalten von Elektronen in Metallen zu beschreiben. Metalle enthalten zwei Arten von Elektronen, zum einen die Valenzelektronen, welche in tief liegenden Orbitalen der konstituierenden Atome sitzen, und praktisch an den entsprechenden Atomen lokalisiert sind. Daneben trägt jedes Atom eine geringe Zahl (typischerweise 1-3) Leitungselektronen bei, welche sich praktisch frei durch das Material bewegen, dieses jedoch nicht verlassen können. Diese sind für die charakteristischen Eigenschaften der Metalle verantwortlich. Zu diesen charakteristischen Eigenschaften gehören die gute Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme, sowie der Glanz von metallischen Oberflächen.

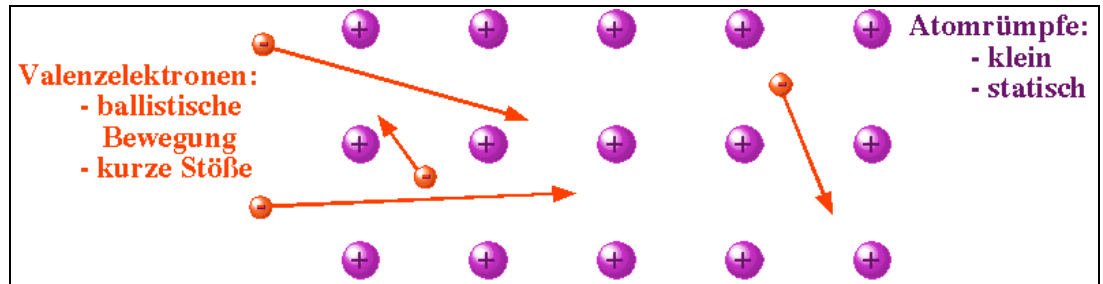


Diese sind für die charakteristischen Eigenschaften der Metalle verantwortlich. Zu diesen charakteristischen Eigenschaften gehören die gute Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme, sowie der Glanz von metallischen Oberflächen.

Das Modell der freien Elektronen ist ein sehr einfaches Modell für die Beschreibung der Valenzelektronen in Metallen. Trotz seiner extremen Vereinfachung kann es erstaunlich viele Aspekte dieser Zustände erklären. Das Modell eliminiert jede Wechselwirkung zwischen Elektronen mit Ausnahme des Pauli-Prinzips. Die Wechselwirkung der Elektronen mit Atomrümpfen wird zunächst ebenfalls nicht berücksichtigt und erst in einer zweiten Stufe (im Kapitel 6) als ein periodisches Potenzial berücksichtigt, welches die gleiche Periode wie das Gitter aufweist.

Die Theorie entstand kurz nach der Entdeckung des Elektrons durch J.J. Thomson (1897). Im 19. JH hatte die kinetische Gastheorie eine befriedigende Erklärung für viele bekannte Effekte im Bereich der Thermodynamik geliefert. Dies mag ein Motiv gewesen sein dafür, dass P. Drude die Elektronen in einem Metall als Gas modellierte (P. Drude, Annalen der Physik 1, 566 und 3, 369 (1900)). Seine Annahme war, dass die äußersten Elektronen jedes Atoms sich im Metall praktisch frei bewegen konnten. Zu diesen Valenzelektronen gehören die äußersten Elektronen der Atome, welche das Gitter bilden - normalerweise ein oder zwei Elektronen. Diese Elektronen sind im gesamten Kristall frei beweglich, wobei die positiv geladenen Atomrümpfe ein Potenzial bilden.

Diese Elektronen sollen sich ähnlich wie ein klassisches Gas aus ungeladenen Teilchen verhalten.



- Die Atomrümpfe sind klein und statisch.
- Die Elektronen sollen eine freie Weglänge zwischen Stößen haben, welche vielen Gitterkonstanten entspricht. Die Stöße sind kurz.
- Zwischen den Stößen ist die Bewegung frei, d.h. unabhängig von den anderen Elektronen (unabhängige Elektronen) und von den Atomrümpfen (freie Elektronen). Sind äußere Felder vorhanden, so beeinflussen diese die Bewegung wie in der Mechanik diskutiert.
- Stöße finden im Drude-Modell vor allem mit den Ionenrümpfen statt; Stöße zwischen Elektronen sind sehr selten. Die Stöße werden als kurz angenommen und die Geschwindigkeit der Elektronen nach dem Stoß ist unabhängig von der Geschwindigkeit vor dem Stoß, sondern wird durch die Temperatur des Kristalls bestimmt.

5.1.2. Ergebnisse

Mit Hilfe dieses einfachen klassischen Modells können unterschiedliche Aspekte der Phänomenologie von Metallen erklärt werden. Beispiele dafür sind die Herleitung der qualitativen Aspekte des Ohm'schen Gesetzes, oder die Beziehung zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit. Diese Aspekte werden hier aber erst im Rahmen der quantenmechanischen Theorie diskutiert.

Im Vergleich zu einem echten Gas ist die Dichte des Elektronengases um rund einen Faktor 1000 größer: Pro Leitungselektron steht lediglich ein Volumen zur Verfügung das etwa einem Atomvolumen entspricht. Für ein Atom mit Radius 2 \AA erhält man ein Volumen von ca. $3 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$, entsprechend einer Teilchendichte von $3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Dies ist eine typische Größenordnung (ca. $1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$).

Die positiv geladenen Atomrümpfe sind relativ klein und füllen lediglich einen kleinen Teil des Raumes. Bei Natrium umfasst das Volumen der Atomkerne rund 15 % des gesamten Festkörpervolumens; bei Edelmetallen wie Ag, Au steigt der Anteil. Sie sind aber sehr viel schwerer als die Elektronen und bleiben unbeweglich auf ihren Plätzen.

ELEMENT	Z	$n (10^{22}/\text{cm}^3)$	$r_s(\text{\AA})$	r_s/a_0
Li (78 K)	1	4.70	1.72	3.25
Na (5 K)	1	2.65	2.08	3.93
K (5 K)	1	1.40	2.57	4.86
Rb (5 K)	1	1.15	2.75	5.20
Cs (5 K)	1	0.91	2.98	5.62
Cu	1	8.47	1.41	2.67
Ag	1	5.86	1.60	3.02
Au	1	5.90	1.59	3.01
Be	2	24.7	0.99	1.87
Mg	2	8.61	1.41	2.66
Ca	2	4.61	1.73	3.27
Sr	2	3.55	1.89	3.57
Ba	2	3.15	1.96	3.71
Nb	1	5.56	1.63	3.07
Fe	2	17.0	1.12	2.12
Mn (x)	2	16.5	1.13	2.14
Zn	2	13.2	1.22	2.30
Cd	2	9.27	1.37	2.59
Hg (78 K)	2	8.65	1.40	2.65
Al	3	18.1	1.10	2.07
Ga	3	15.4	1.16	2.19
In	3	11.5	1.27	2.41
Tl	3	10.5	1.31	2.48
Sn	4	14.8	1.17	2.22
Pb	4	13.2	1.22	2.30
Bi	5	14.1	1.19	2.25
Sb	5	16.5	1.13	2.14

5.1.3. Grenzen des Drude-Modells

Auch in diesem Fall konnte die klassische Theorie nicht alle experimentell beobachteten Fakten erklären. Zu den qualitativen Unterschieden zwischen den Voraussagen der klassischen und der quantenmechanischen Theorie gehört die Berechnung der Stöße, die ein Elektron bei der Durchquerung des Kristalls erleidet. Im klassischen Bild würde man eine große Anzahl Stöße mit den Gitteratomen erwarten. Experimentell findet man, dass die Distanz, über die sich die Elektronen frei bewegen können von der Qualität des Kristalls abhängt, sowie von der Temperatur. Während in gewöhnlichen Metallen bei Raumtemperatur (z.B. Kupferdrähte) die Elektronen nach wenigen Gitterperioden gestreut werden und sich deshalb insgesamt diffusionsartig bewegen kann bei tiefen Temperaturen und guten Kristallen die mittlere freie Weglänge größer als die Kristalldimension werden. Aus experimentellen Daten ist bekannt, dass die freie Weglänge bis zu einem Zentimeter betragen kann. In diesem Fall bewegt sich somit das Elektron ohne Streuung durch rund 10^8 atomare Lagen; offenbar breiten sie sich dann ballistisch, also ohne Streuung im Kristall aus.

Weitere experimentelle Befunde, die mit dem Drude-Modell nicht erklärt werden konnten waren die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit. Außerdem sollten in einem idealen Gas die Elektronen einen Beitrag $\frac{3}{2} R T$ zur spezifischen Wärme liefern; der experimentell beobachtete Beitrag ist um rund 2 Größenordnungen kleiner.

Ein klassisches Modell, welches (teilweise) erklären kann, welche Elemente metallischen Charakter haben, wurde 1927 durch Herzfeld vorgeschlagen (Phys. Rev. 29, 701-705). Ein wirkliches Verständnis ist jedoch nur im Rahmen einer quantenmechanischen Behandlung möglich.

5.2. Das quantenmechanische Modell

Die wichtigsten Beschränkungen des Drude Modells können dadurch überwunden werden, dass man die Elektronen als quantenmechanische Teilchen, d.h. als Teilchen mit Wellencharakter behandelt. Ein Festkörper umfasst rund 10^{20} miteinander wechselwirkende Teilchen. Natürlich ist die exakte Behandlung eines solchen Systems nicht möglich. Wir müssen deshalb zunächst einige drastische Vereinfachungen durchführen: wir lassen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen wie auch von Kernen zu Elektronen vorläufig vollständig weg und betrachten zunächst nur freie Elektronen, welche als unabhängig voneinander angenommen werden. Damit brauchen wir lediglich freie Elektronen in einem (unendlich ausgedehnten) Kristall zu betrachten. Als Eigenzustände solcher freier Elektronen kann man bekanntlich ebene Wellen verwenden; diese sind allerdings im gesamten Raum nicht normierbar. Man kann zu normierbaren Funktionen gelangen indem man periodische Randbedingungen einführt. Die entsprechende Periode, welche groß gegen die Gitterkonstante sein sollte, kann anschließend gegen Unendlich geführt werden.

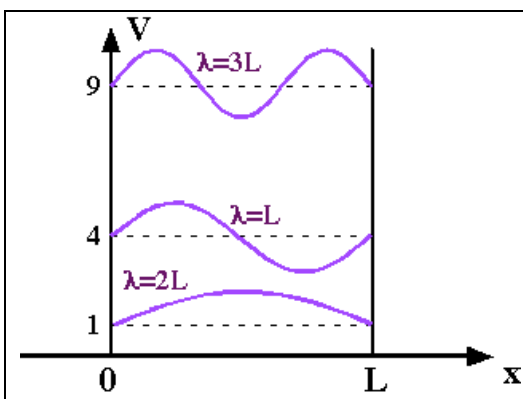
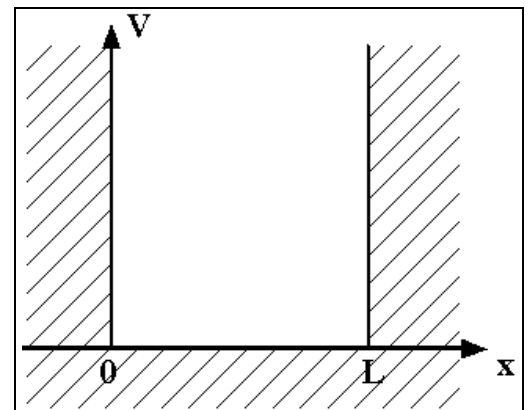
5.2.1. Das Teilchen im Potenzialtopf

Um die quantenmechanischen Zustandsfunktionen der Elektronen im Kristall zu bestimmen rekapitulieren wir zunächst das Problem eines Teilchens in einem eindimensionalen Potenzialtopf.

Das Potenzial verschwindet auf der Strecke $[0,L]$ und ist unendlich hoch außerhalb. Der Hamiltonoperator dieses Systems beinhaltet im Bereich $[0,L]$ lediglich die kinetische Energie

$$\mathcal{H} = p^2/2m = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} .$$

Die Eigenfunktionen dieses Operators sind die ebenen Wellen



$$\Psi_k = e^{ikx} \quad \text{oder} \quad \Psi_k = \sin(kx) \quad \text{und} \quad \cos(kx)$$

und die Eigenwerte sind

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

Der Hamiltonoperator ist nur gültig für $0 < x < L$.

Wir berücksichtigen das Potenzial über die Randbedingungen und verlangen, dass $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$. Damit

erhalten wir als Lösungen

$$\Psi_n = A \sin(n\pi \frac{x}{L}) \quad \text{und} \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 .$$

Wenn sich mehrere Elektronen in diesem Potenzial befinden und wir deren elektrostatische Wechselwirkung zunächst vernachlässigen, so kann gemäß dem Ausschließungsprinzip von Pauli jeder dieser Zustände mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden. Das System ist demnach im Grundzustand wenn die niedrigsten $N/2$ Zustände mit jeweils 2 Elektronen besetzt sind.

5.2.2. Drei Raumdimensionen

In Kristallen entspricht der Potenzialtopf der Randbedingung, dass die Elektronen sich innerhalb des Kristalls befinden müssen. Wir berücksichtigen dies wiederum über periodische Randbedingungen

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x+L, y, z) = \Psi(x, y+L, z) = \Psi(x, y, z+L)$$

wobei L groß gegenüber einer Einheitszelle sein soll.

Im dreidimensionalen Raum lautet der Hamiltonoperator für ein freies Elektron

$$\mathcal{H} = - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) .$$

Elektronen in einem Potenzialtopf mit Kantenlängen (a,b,c) haben dann die Zustände und Energien

$$\Psi_n = A \sin\left(\frac{2\pi}{L} n_x x\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L} n_y y\right) \sin\left(\frac{2\pi}{L} n_z z\right) \quad \text{und} \quad E_n = \frac{4\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right) .$$

Alternativ können komplexe Zustände (ebene Wellen) verwendet werden:

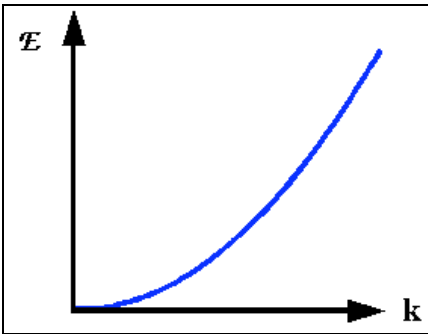
$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \text{mit} \quad \vec{k} = 2\pi/L (n_x, n_y, n_z).$$

Da wir uns hier in einem endlichen Bereich (des Volumens L^3) befinden sind diese Zustände normierbar und die möglichen k -Werte diskret. Die Energie dieser Zustände ist

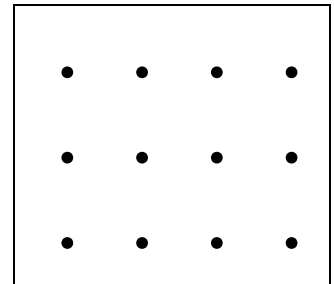
$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) .$$

Der Impuls eines Elektrons in diesem Zustand ist $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ und seine Geschwindigkeit $\vec{v} = \hbar\vec{k}/m$. Wir verwenden diese Zustände als Basisfunktionen für die Beschreibung von Elektronen in einem Kristall der Kantenlänge L .

Offenbar sind die Zustände gleichmäßig im k -Raum verteilt.



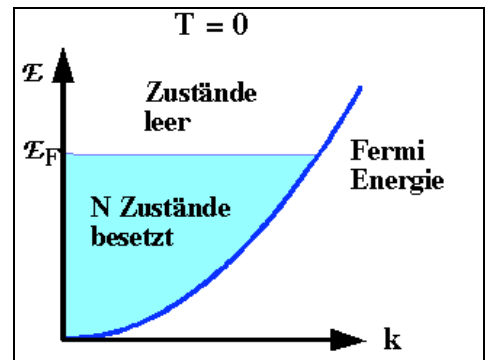
Die Energie steigt proportional zum Quadrat des Impulses.



5.2.3. Fermi-Energie

Wir untersuchen nun die Frage, welche dieser Zustände besetzt sind. Da Elektronen einen Spin $1/2$ besitzen unterliegen sie der Fermi-Dirac Statistik und jeder räumliche Zustand kann maximal von 2 Elektronen mit entgegen gesetztem Spin besetzt sein.

Am absoluten Nullpunkt besetzen N Elektronen die $N/2$ energetisch niedrigsten Zustände. Da die Energie (im Rahmen dieses Modells) nur vom Betrag des Impulses abhängt bilden diese Zustände im k -Raum eine Kugel. Um die besetzten Zustände zu finden bestimmen wir zunächst die Zahl der Zustände im Impulsraum. Da wir periodische Randbedingungen angenommen haben ist der Impulsraum diskret, mit Einheitszellen der Seitenlänge $2\pi/L$. Die besetzten Zustände füllen in diesem Raum eine Kugel mit Radius k_F . Das Volumen dieser Kugel beträgt $k_F^3 4\pi/3$.



Die Anzahl der Zustände in dieser Kugel, d.h. die Zahl der besetzten Zustände, muss der Zahl der Elektronen entsprechen. Wir setzen somit die Zahl der Elektronen gleich der doppelten (Spin!) Zahl der Moden. Diese berechnen wir indem wir das gesamte Volumen der Kugel durch das Volumen pro Zustand dividieren,

$$N = 2 \frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} .$$

Bei N Elektronen muss damit der Radius der Kugel

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

sein. Die entsprechende Energie beträgt

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

und wird als Fermi-Energie bezeichnet. Die Fermi Energie ist somit die Energie der Elektronen in den höchsten besetzten Eielektronenzuständen.

	Wertigkeit	Elektronenzahldichte [cm ⁻³]	Fermi-Energie [eV]	Fermi-Temperatur [K]
Li	1	4,70 · 10 ²²	4,72	54 800
Rb	1	1,15 · 10 ²²	1,85	21 500
Cu	1	8,45 · 10 ²²	7,00	81 200
Au	1	5,90 · 10 ²²	5,51	63 900
Be	2	24,20 · 10 ²²	14,14	164 100
Zn	2	13,10 · 10 ²²	9,39	109 000
Al	3	18,06 · 10 ²²	11,63	134 900
Pb	4	13,20 · 10 ²²	9,37	108 700

In der Fermi Energie tritt nun die Anzahl Elektronen und das Volumen nicht mehr unabhängig auf, sondern sie hängt lediglich von der Dichte N/V der Elektronen ab. Damit muss die Fermienergie mit der Dichte der Elektronen zunehmen. Dies ist tendenziell offenbar der Fall. Typische Größenordnungen für die Elektronenzahldichte liegen bei 10^{29} m^{-3} , für die Fermienergie bei 10 eV.

Häufig parametrisiert man die Fermi-Energie auch über die Temperatur:

$$k_B T_F = E_F .$$

Typische Werte für die Fermi-Temperatur liegen bei 10^5 K

Die Geschwindigkeit der Elektronen an der Fermi-Oberfläche beträgt

$$v_F = (\hbar k_F / m) = (\hbar / m) (3\pi^2 N / V)^{1/3} .$$

Typische Werte liegen im Bereich von 10^6 m/s , also bei 0.003 c. Allerdings sollte man dies nicht mit einem entsprechend schnellen Massentransport assoziieren.

5.2.4. Zustandsdichte

Eine wichtige Größe ist die Zustandsdichte, d.h. die Anzahl quantenmechanischer Zustände in einem bestimmten Volumen. Da die Elektronen gleichmäßig über den ganzen Raum verteilt sind ist die Zustandsdichte im gewöhnlichen Raum offenbar konstant. Im reziproken Raum (k-Raum) haben wir gesehen, dass die Zustandsdichte ebenfalls konstant ist, d.h. die Anzahl Zustände pro Volumenelement ist konstant. Das gilt natürlich nicht wenn wir die Anzahl Zustände als Funktion des Betrages des k-Vektors betrachten. Für die Berechnung der Zustandsdichte bestimmen wir zunächst die Anzahl Zustände deren Wellenzahl kleiner als k ist,

$$N_k = \frac{V k^3}{3\pi^2} .$$

Daraus können wir die Dichte der Zustände berechnen in der Umgebung eines Wellenvektors k, d.h. in einer Kugelschale mit Radius k:

$$dN_k/dk = k^2 V / \pi^2 .$$

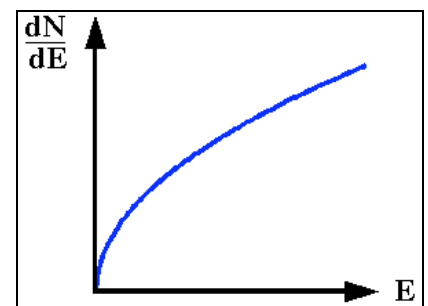
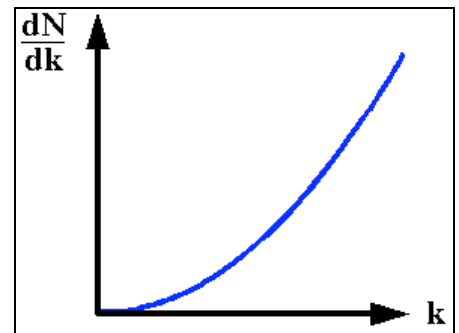
Außerdem interessiert die Zustandsdichte im Energieraum. Mit $\mathcal{E} = \hbar^2 k^2 / (2m)$, resp. $k^2 = 2m \mathcal{E} / \hbar^2$ erhalten wir für die Anzahl Zustände mit Energie kleiner als \mathcal{E}

$$N(\mathcal{E}) = V \frac{(2m\mathcal{E})^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$$

und daraus die Zustandsdichte im Energieraum

$$\frac{dN(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} = \frac{d}{d\mathcal{E}} \mathcal{E}^{3/2} V \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} = \frac{\sqrt{2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\mathcal{E}}$$

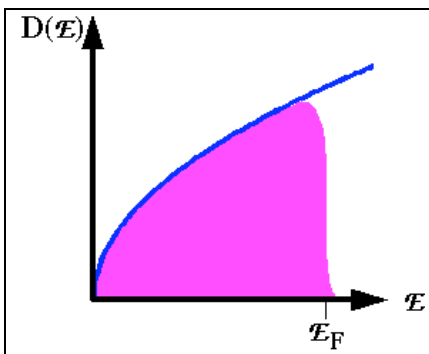
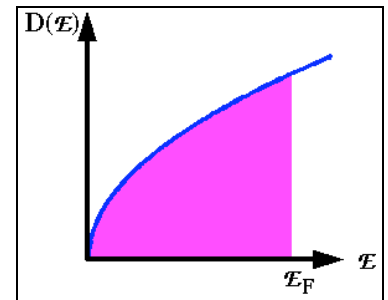
Die Zustandsdichte steigt also proportional zur Wurzel aus der Energie; sie verschwindet beim Nullpunkt und ist proportional zum Volumen V des Kristalls.



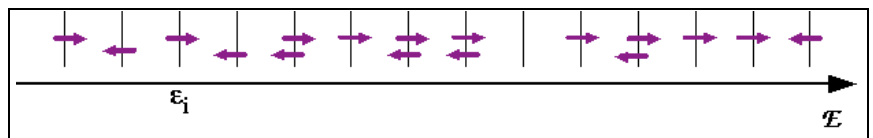
5.3. Thermodynamik des Elektronengases

5.3.1. Besetzungswahrscheinlichkeit

Am absoluten Nullpunkt sind die Zustände bis zur Fermienergie besetzt, die darüber liegenden leer. In Wirklichkeit arbeiten wir aber immer bei endlicher Temperatur und müssen deshalb thermische Anregungen berücksichtigen. Wie wir oben gesehen haben sind im Grundzustand die $N/2$ niedrigsten Zustände mit jeweils zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt.



Dieses System kann zusätzliche Energie aufnehmen wenn ein Elektron aus einem Niveau unterhalb der Fermikante in eines oberhalb angeregt wird.



Wir bestimmen nun die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand mit gegebener Energie \mathcal{E} bei einer Temperatur T besetzt ist. Dabei ist es nicht möglich, die Elektronen einzeln zu betrachten, da die Besetzung der Eielektronenzustände aufgrund des Pauliprinzips stark aneinander gekoppelt ist. Wir diskutieren deshalb im Folgenden nicht 1-Elektronenzustände, sondern N -Elektronenzustände.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein solcher Zustand mit Energie \mathcal{E} besetzt ist beträgt

$$P_N(\mathcal{E}) = \exp(-\mathcal{E}/k_B T) / \sum_{\alpha} \exp(-\mathcal{E}_{\alpha}/k_B T) .$$

Der Nenner ist aus der statistischen Thermodynamik als Zustandssumme bekannt. Er kann geschrieben werden als

$$\sum_{\alpha} \exp(-\mathcal{E}_{\alpha}/k_B T) = e^{-F/k_B T} = e^{-(U-TS) / k_B T}$$

wobei F die Helmholtz'sche freie Energie, U die innere Energie und S die Entropie des Systems darstellt. Wir können deshalb die Besetzungswahrscheinlichkeit auch schreiben als

$$P_N(\mathcal{E}) = \exp(-\mathcal{E}/k_B T) e^{F/k_B T} = \exp(-(\mathcal{E}-F)/k_B T) .$$

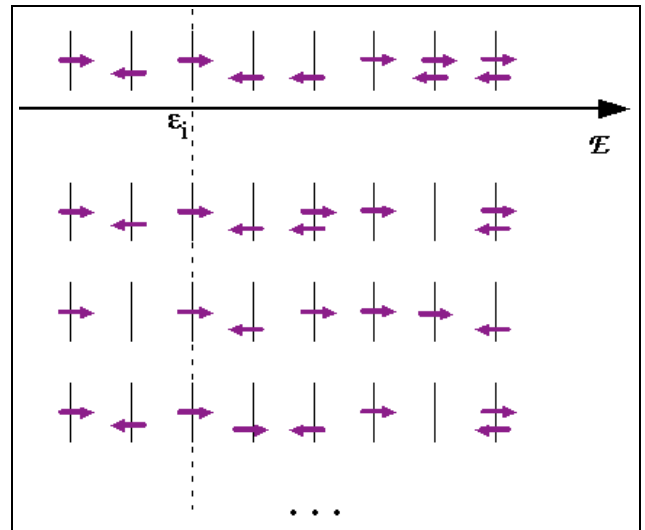
In der Praxis kennt man leider den N -Elektronenzustand nicht. Experimentell zugänglich ist hingegen die Besetzungswahrscheinlichkeit f_i für einen Eielektronenzustand i (Spin-Orbital).

Diese erhält man aus der obigen Verteilung durch Summation über alle N-Elektronenzustände in denen der Zustand i besetzt ist,

$$f_i^N = \sum_{\beta} P_N(\mathcal{E}_{\beta}^N).$$

β läuft über alle Zustände, in denen das i-te Orbital besetzt ist.

Der Zustand i ist entweder besetzt oder leer sodass wir die Besetzungswahrscheinlichkeit auch als die Differenz zwischen 1 und der Wahrscheinlichkeit für Nichtbesetzung bestimmen können



$$f_i^N = 1 - \sum_{\gamma} P_N(\mathcal{E}_{\gamma}^N)$$

wobei die Summe jetzt über diejenigen Zustände läuft, bei denen der Zustand i nicht besetzt ist.

Wir verwenden hier ein Modell freier Elektronen. Somit ist die Gesamtenergie des N-Elektronen Zustandes durch die Summe der Energien der besetzten 1-Elektronen Zustände gegeben. Wir drücken jetzt die Energie \mathcal{E}_{γ}^N des N-Elektronenzustands mit leerem Zustand i aus durch die Energie des entsprechenden N+1-Elektronen Zustandes in dem der Zustand i besetzt ist minus die Energie des entsprechenden Elektrons

$$f_i^N = 1 - \sum_{\beta} P_N(\mathcal{E}_{\beta}^{N+1} - \epsilon_i),$$

wobei ϵ_i die Energie des Einelektronenzustands i darstellt.

5.3.2. Die Fermi-Dirac Verteilung

Das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten für den N-Elektronenzustand und den N+1 Elektronenzustand beträgt

$$\frac{P_N(\mathcal{E}_{\beta}^{N+1} - \epsilon_i)}{P_{N+1}(\mathcal{E}_{\beta}^{N+1})} = \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}_{\beta}^{N+1} - \epsilon_i - F^N}{k_B T}}}{e^{-\frac{\mathcal{E}_{\beta}^{N+1} - F^{N+1}}{k_B T}}} = e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}},$$

wobei $\mu = F^{N+1} - F^N$ das chemische Potenzial darstellt, d.h. die Ableitung der freien Energie nach der Teilchenzahl. Die relative Wahrscheinlichkeit hängt also davon ab ob der Zustand i oberhalb oder unterhalb des chemischen Potenzials liegt.

Daraus erhalten wir für den Summanden

$$P_N(\mathcal{E}_\beta^{N+1} - \varepsilon_i) = e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} P_{N+1}(\mathcal{E}_\beta^{N+1}).$$

Wir setzen dieses Resultat in die Summe ein und erhalten

$$f_i^N = 1 - e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \sum_\beta P_{N+1}(\mathcal{E}_\beta^{N+1}).$$

Diese Summe ist aber gerade die Besetzungswahrscheinlichkeit für den entsprechenden $N+1$ -Elektronenzustand,

$$f_i^{N+1} = \sum_\beta P_{N+1}(\mathcal{E}_\beta^{N+1}),$$

sodass

$$f_i^N = 1 - e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} f_i^{N+1}.$$

Wir können diese Form vereinfachen wenn wir annehmen, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit sich durch die Veränderung der Elektronendichte um ein Elektron (also relativ um 10^{-23}) nicht wesentlich ändert. Wir können dann f_i^{N+1} ersetzen durch f_i^N und erhalten

$$f_i^N = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} + 1}.$$

Dies ist die Fermi-Dirac Verteilung, D.h. die Besetzungswahrscheinlichkeit für Fermionen in einem Zustand der Energie \mathcal{E} . Das $+$ -Zeichen stellt sicher, dass die Funktion nicht größer als 1 wird, dass also kein Zustand mehr als einmal besetzt werden kann. Die Bose-Einstein Statistik unterscheidet sich durch ein Minus an dieser Stelle. In diesem Fall kann die Besetzungswahrscheinlichkeit sehr groß werden. Bei tiefen Temperaturen kondensieren Bosonen deshalb alle in den Grundzustand. Solche Phänomene sind für kollektive Quantenphänomene verantwortlich, wie z.B. Supraleitung, Suprafluidität oder Bose-Einstein Kondensation.

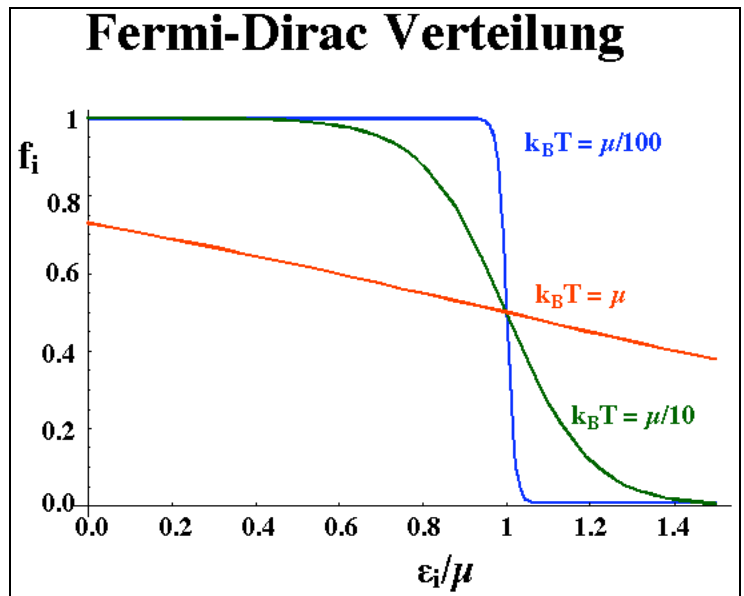
5.3.3. Beispiele

Da die Fermi-Temperatur sehr viel höher ist als die Raumtemperatur und für niedrige Temperaturen $\mu \sim k_B T_F$ gilt meistens $T \ll \mu k_B$. Wir betrachten die folgenden Grenzfälle:

a) $\epsilon_i \rightarrow 0$: Die Exponentialfunktion geht gegen null und $f_i^N \rightarrow 1$.

b) $\epsilon_i \gg \mu$: Die Exponentialfunktion wird groß gegen 1 und $f_i^N \rightarrow \exp(-(\epsilon_i - \mu)/k_B T)$. In diesem Bereich nähert sich die Fermi-Dirac Verteilung der Boltzmann-Verteilung an.

Bei der Temperatur 0K beschreibt sie einen abrupten Übergang von der 1 nach 0 an der Fermikante. Bei höheren Temperaturen wird Population aus der Nähe der Fermikante in energetisch höhere Zustände verschoben. Die Breite dieses Übergangsbereiches ist von der Größenordnung $k_B T$. Das Zentrum des Übergang wird durch das chemische Potenzial μ bestimmt, welches am absoluten Nullpunkt der Fermienergie entspricht. Im Gegensatz dazu ist das chemische Potenzial aber temperaturabhängig. Wir berechnen diese Abhängigkeit indem wir aus der Besetzungswahrscheinlichkeit die gesamte Elektronenzahl berechnen:



$$N = \sum_i f_i = \sum_i \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T} + 1} .$$

Wenn wir die gesamte Elektronenzahl als gegeben betrachten können wir aus dieser Gleichung das chemische Potenzial bestimmen.

$$\mu(T) = E_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right)$$

Für Temperaturen die nicht allzu hoch sind ist aber die Fermi-Energie eine gute Näherung. Nicht allzu hoch bezieht sich auf die Fermi-Temperatur $T_F = \epsilon_F/k_B$, welche bei mehreren 10000 Grad liegt (siehe Tabelle). Der Korrekturterm beträgt deshalb bei Raumtemperatur rund 10^{-4} .

5.3.4. Die thermische Energie des Elektronengases

Gemäß der klassischen Drude-Theorie sollte die kinetische Energie der Elektronen wie bei Gasteilchen $3/2 N k_B T$ sein. Experimentell beobachtet man aber bei Raumtemperatur einen Wert der wesentlich niedriger ist, von der Größenordnung 1% des klassischen Wertes. Erst die Fermi-Dirac Verteilung löste dieses Problem: Während in einem klassischen Gas eine Temperaturerhöhung um ΔT die Energie jedes Teilchens um $k_B T$ erhöht werden bei der Fermi-Dirac Statistik nur die Elektronen in einem Bereich von $k_B T$ um die Fermi-Energie betroffen - also nur ein Bruchteil von T/T_F aller Elektronen. Da typische Werte für die Fermi-Temperatur bei rund 10^5 K liegen beträgt dieses Verhältnis bei Raumtemperatur weniger als 1%. Die gleiche Überlegung sagt auch voraus, dass die spezifische Wärme proportional zur Temperatur abnehmen sollte. Der Grund liegt darin, dass die meisten Elektronen keine Energie aufnehmen können: alle benachbarten Orbitale sind besetzt, sodass sie ihren Zustand nicht wechseln können.

Die Rechnung lässt sich in der Tieftemperatur-Näherung $T \ll T_F$ auch leicht etwas exakter durchführen.

Die gesamte Energie U der Elektronen berechnen wir als Summe über die Energie aller besetzten Einelektronenzustände als

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) ,$$

wobei $D(\varepsilon)$ die Zustandsdichte und $f(\varepsilon)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit bezeichnen.

Die thermische Energie des Elektronengases bei der Temperatur T beträgt demnach

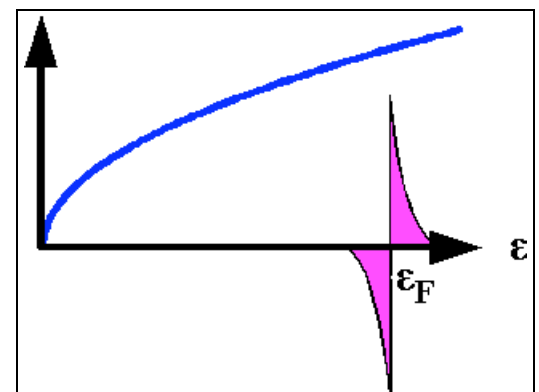
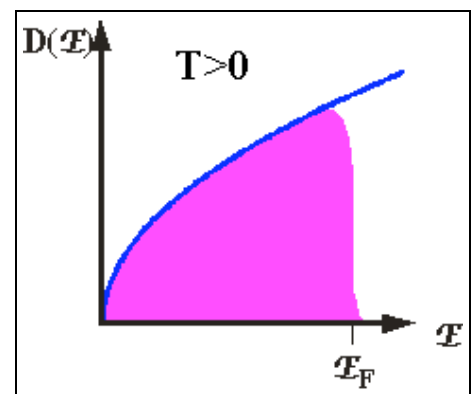
$$\Delta U = U(T) - U(0) = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon)$$

$$= \left(\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F, \infty} \right) d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon)$$

$$= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) (f(\varepsilon)-1) + \int_{\varepsilon_F, \infty} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) .$$

Das erste Integral beinhaltet die Energie, welche benötigt wird um die Elektronen aus den Zuständen unterhalb der Fermikante zu entfernen, das zweite Integral die Energie der Elektronen oberhalb der Fermikante.

Die Anzahl Elektronen muss dabei konstant bleiben



$$N = N(T) = N(0) = \int_{0,\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{0,\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) .$$

Wir multiplizieren diese Identität mit der Fermienergie ε_F und erhalten

$$\left(\int_{0,\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F,\infty} \right) d\varepsilon \varepsilon_F D(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{0,\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon_F D(\varepsilon) .$$

Wir addieren die rechte Seite zur thermischen Energie und subtrahieren die linke Seite und erhalten

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{0,\varepsilon_F} d\varepsilon [\varepsilon D(\varepsilon)(f(\varepsilon)-1) + \varepsilon_F D(\varepsilon) - \varepsilon_F D(\varepsilon)f(\varepsilon)] + \int_{\varepsilon_F,\infty} d\varepsilon [\varepsilon D(\varepsilon)f(\varepsilon) - \varepsilon_F D(\varepsilon)f(\varepsilon)] \\ &= \int_{0,\varepsilon_F} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) D(\varepsilon) (f(\varepsilon) - 1) + \int_{\varepsilon_F,\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) D(\varepsilon) f(\varepsilon) , \end{aligned}$$

was nichts anderes als eine Verschiebung des Energienullpunktes entspricht. Das erste Integral bezeichnet die Energie, welche benötigt wird, um die Elektronen aus einem besetzten Zustand an die Fermikante anzuheben, das zweite die Energie, welche zusätzlich aufgebracht werden muss, um sie von der Fermikante in einen leeren Zustand oberhalb zu bringen. Beide Beiträge zur Energie sind positiv.

5.3.5. Spezifische Wärme

Wir suchen nun die spezifische Wärme, also die Änderung der inneren Energie pro Temperaturänderung. Der einzige Term in der obigen Gleichung der sich mit der Temperatur ändert ist die Besetzungswahrscheinlichkeit $f(\varepsilon)$. Wir erhalten deshalb

$$C_{el} = d/dT \Delta U = \int_{0,\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) D(\varepsilon) df(\varepsilon)/dT .$$

Da sich die Besetzungswahrscheinlichkeit nur in der Nähe der Fermikante wesentlich ändert verschwindet der Integrand für Energien weit von der Fermienergie. Wir können deshalb die Zustandsdichte in guter Näherung als konstant betrachten und aus dem Integral herausziehen.

Für die Berechnung der Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit approximieren wir das chemische Potenzial durch die Fermienergie. Dies ist eine gute Näherung bei niedrigen Temperaturen.

$$f = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T} + 1} .$$

Die Änderung ergibt

$$df/dT = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T^2} \frac{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T}}{(e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T} + 1)^2} .$$

Damit wird die Wärmekapazität

$$C_{el} = k_B D(\epsilon_F) \int_{-\infty, \infty} d\epsilon \left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T}}{(e^{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T} + 1)^2} .$$

Wir benutzen die Abkürzung $x = (\epsilon - \epsilon_F)/k_B T$ und $d\epsilon = dx k_B T$ und erhalten

$$C_{el} = k_B^2 T D(\epsilon_F) \int_{-\infty/k_B T, \infty} dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = k_B^2 T D(\epsilon_F) \int_{-\infty/k_B T, \infty} dx \frac{x^2}{e^x + 2 + e^{-x}} .$$

Der Integrand fällt für $|x| \gg 1$ exponentiell ab. Für Temperaturen weit unterhalb der Fermitemperatur, $\epsilon_F \gg k_B T$, d.h. im gesamten interessanten Bereich, kann die untere Integrationsgrenze deshalb auf $-\infty$ gesetzt werden. Das Integral ist nicht trivial, kann aber zu $\pi^2/3$ bestimmt werden. Damit wird

$$C_{el} = k_B^2 T D(\epsilon_F) \pi^2/3 ,$$

Die Zustandsdichte an der Fermikante erhalten wir aus

$$D(\epsilon_F) = \left. \frac{dN(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \right|_{\epsilon_F} = \epsilon_F^{1/2} V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \quad \text{und} \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

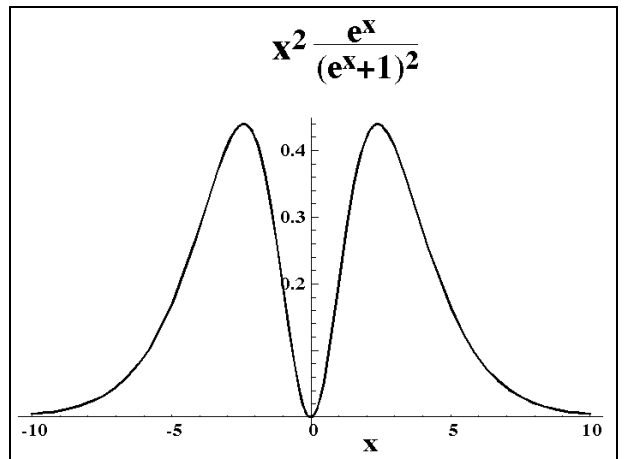
nach Erweiterung mit 1

$$D(\epsilon_F) = \epsilon_F^{1/2} V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \epsilon_F^{-3/2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \frac{3\pi^2 N}{V} = \frac{3N}{2\epsilon_F} = \frac{3N}{2k_B T_F} ,$$

sodass

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F}$$

wird. Offenbar erreicht die elektronische Wärmekapazität erst in der Nähe der Fermitemperatur den Wert von Dulong-Petit. Bei Raumtemperatur ist er somit um etwa das Verhältnis T/T_F niedriger.

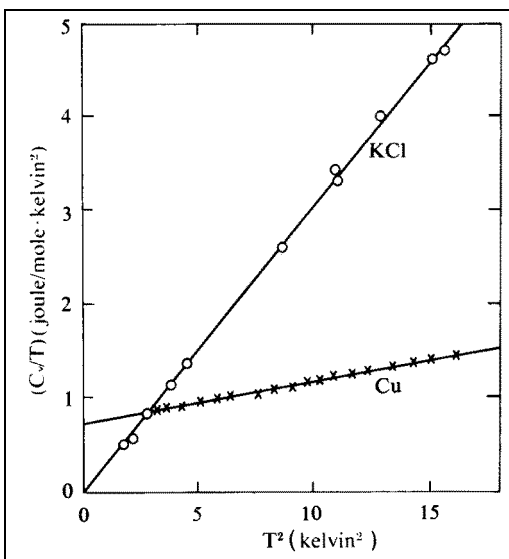


5.3.6. Vergleich Elektronen / Phononen

Gemessen wird nie die elektronische Wärmekapazität alleine, sondern die gesamte Wärmekapazität, welche sich aus phononischem Teil und elektronischem Teil zusammensetzt. Zwischen der Debye-Temperatur und der Fermitemperatur dominiert somit der phononische Anteil. Wenn die Temperatur unterhalb der Debye-Temperatur liegt erwarten wir eine Temperaturabhängigkeit der Form

$$C = \gamma T + AT^3 \quad \text{oder} \quad C/T = \gamma + AT^2,$$

Dies stellt man gerne in dieser Form dar: das Verhältnis C/T wird gegen das Quadrat der absoluten Temperatur aufgetragen.



Der Achsenabschnitt ergibt dann gerade den Beitrag der Elektronen, die Steigung den Beitrag der Phononen. Der elektronische Beitrag sollte also für sehr tiefe Temperaturen dominieren. In der Figur ist dies für Cu gezeigt. Da KCl keine freien Elektronen besitzt verschwindet hier der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme: die entsprechende Kurve hat Achsenabschnitt Null.

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit für Elektronen und Phononen kann auf zwei fundamentale Unterschiede zwischen den beiden Arten von Teilchen zurückgeführt werden. Zum einen sind Phononen Quasiteilchen, welche erzeugt und vernichtet werden können (Ruhemasse = 0), während für Elektronen Teilchenzahlerhaltung gilt, da deren Ruhemasse endlich ist. Zum andern unterliegen Elektronen im Gegensatz zu Phononen dem Pauli-Prinzip, da sie einen Spin $\hbar/2$ besitzen, während Phononen Bosonen sind. Dies führt zu einer unterschiedlichen Statistik (Fermi-Dirac vs. Bose-Einstein).

5.3.7. Effektive Masse

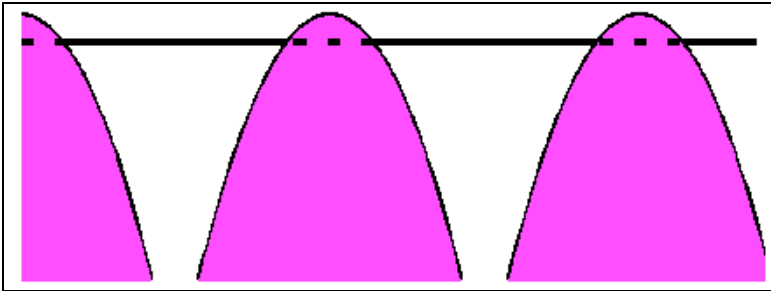
Ein Vergleich der gemessenen und berechneten elektronischen Wärmekapazität zeigt, dass die beobachteten Werte in der richtigen Größenordnung liegen, aber nicht quantitativ exakt sind. Man beschreibt den Unterschied gerne über eine Änderung der effektiven Elektronenmasse. Der Unterschied kann

Element	γ_{th}	γ_{exp}	Element	γ_{th}	γ_{exp}
	$\frac{10^4 \text{ J}}{\text{Mol K}^2}$	$\frac{10^4 \text{ J}}{\text{Mol K}^2}$		$\frac{10^4 \text{ J}}{\text{Mol K}^2}$	$\frac{10^4 \text{ J}}{\text{Mol K}^2}$
Li	7.5	17.5	Fe	6.3	50.1
Na	10.9	14.6	Mn	6.3	167.1
K	16.7	19.6	Zn	7.5	5.8
Rb	19.2	24.2	Cd	9.6	7.1
Cs	22.1	32.2	Hg	10.0	20.9
Cu	5.0	6.7	Al	9.2	12.5
Ag	6.3	6.7	Ga	10.0	6.3
Au	6.3	6.7	In	12.1	18.0
Be	5.0	2.1	Tl	13.0	14.6
Mg	10.0	13.4	Sn	13.8	18.4
Ca	15.0	27.2	Pb	15.0	29.2
Sr	18.0	36.3	Bi	18.0	0.8
Ba	19.6	27.2	Sb	16.3	6.3
Nb	6.7	83.6			

5) Freie Elektronen

qualitativ darauf zurückgeführt werden, dass die Elektronen nicht wirklich frei und unabhängig sind.

Einige intermetallische Verbindungen von seltenen Erden und Actiniden (also Elementen mit f-Elektronen) zeigen bei niedrigen Temperaturen extrem hohe Wärmekapazitäten, welche einer effektiven Elektronenmasse von rund $1000 m_e$ entsprechen.



Diese Verbindungen werden als schwere Fermionen bezeichnet und bilden eine spezielle Klasse von Supraleitern, die "exotischen Supraleiter". Die hohe Masse kommt dadurch zustande, dass die Elektronen in diesen Materialien nicht wirklich frei sind, sondern, dass die Wechselwirkung mit dem Gitter hier eine wichtige Rolle spielt.

ter hier eine wichtige Rolle spielt.

5.4. Elektrische Leitfähigkeit

5.4.1. Grundlagen

Die Fähigkeit, elektrischen Strom zu leiten gehört zu den charakteristischen Eigenschaften der Metalle. Sowohl die klassische Drude Theorie wie auch die quantenmechanische Theorie bieten einen Ansatz für die Erklärung dieses Phänomens. Wir diskutieren hier einen halbklassische Beschreibung, d.h. wir verwenden klassische Bewegungsgleichungen, berücksichtigen aber die Fermi-Dirac Verteilung.

Elektrischer Strom wird durch die freien Elektronen getragen. Deren Reaktion auf das angelegte elektrische Feld bestimmt deshalb die Beziehung zwischen Strom und Spannung, welche im Rahmen dieser Theorie mit dem Ohm'schen Gesetz übereinstimmt. Die meisten freien Elektronen bewegen sich mit einer relativ hohen Geschwindigkeit; die Fermi-geschwindigkeit liegt bei rund 10^6 m/s. Da die Verteilung der Geschwindigkeiten ohne ein äußeres Feld isotrop ist findet jedoch netto kein Ladungstransport statt.

Perfekte Metalle können prinzipiell Strom leiten auch wenn kein elektrisches Feld anliegt. Reale Metalle weisen jedoch immer einen endlichen Widerstand auf – mit Ausnahme der Supraleiter, welche nicht als normale Metalle beschrieben werden können und in einem späteren Kapitel noch behandelt werden.

Werden äußere Felder an ein Metall angelegt so bewirken diese auf die Elektronen eine zusätzliche Kraft

$$\vec{F} = m \, d\vec{v}/dt = \hbar \, d\vec{k}/dt = -e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] .$$

Wir betrachten hier nur elektrische Felder, welche offenbar zu einer gleichförmigen Beschleunigung führen. Im Impulsraum erhalten wir

$$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = -e\vec{E} t/\hbar ,$$

d.h. einen Impuls, der linear mit der Zeit zunimmt. Dies ist in einem Metall für einzelne Elektronen nicht möglich, da es durch eine Impulsänderung in einen Zustand übergehen würde, der bereits durch ein anderes Elektron besetzt ist. Da die Felder auf alle Elektronen wirken wird jedoch die gesamte Fermikugel beschleunigt.

In Wirklichkeit dauert die Beschleunigung nicht beliebig lange, sondern nur bis die Elektronen einen Stoß ausführen. Bei einem Stoß wird kinetische Energie vom Elektron auf das Gitter übertragen, sodass die Geschwindigkeit des Elektrons thermalisiert wird, d.h. sie kehrt zur Fermi-Dirac Verteilung zurück. Wenn die Thermalisierung im Mittel eine Zeit τ beansprucht erreichen die Elektronen im Mittel einen Impuls, der sich um

$$\delta \vec{k} = -e \vec{E} \tau / \hbar$$

vom thermischen Gleichgewicht unterscheidet.

Die Fermikugel im k -Raum wird somit um diesen Betrag gegenüber dem Ursprung verschoben.

Da die Geschwindigkeit der Elektronen direkt proportional zum k -Vektor ist

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \frac{-e \vec{E} \tau}{m}$$

können wir daraus die Stromdichte berechnen:

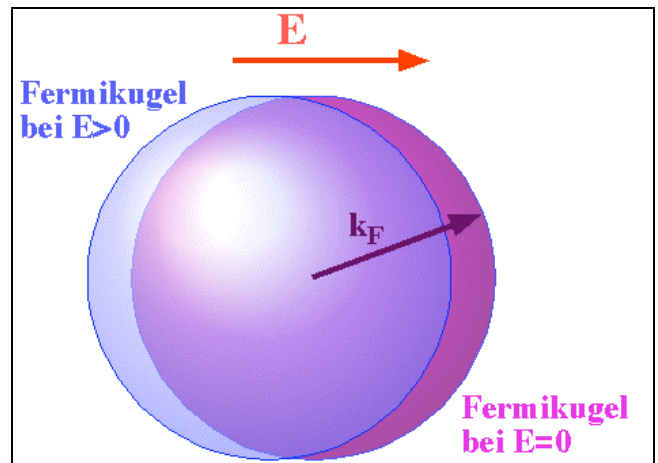
$$\vec{j} = n (-e) \vec{v} = n e^2 \tau \vec{E} / m ,$$

wobei n die Anzahl Leitungselektronen pro Volumeneinheit darstellt. Der Strom ist somit proportional zur Feldstärke, wie im Ohm'schen Gesetz. Die Proportionalitätskonstante ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = n e^2 \frac{\tau}{m} ; \quad [\sigma] = \frac{1}{\Omega m} .$$

Dieses Resultat ist identisch mit der Voraussage des klassischen Modells.

Prinzipiell sind alle diese Größen anisotrop. Entsprechend wird die Leitfähigkeit im allgemeinen Fall durch einen Tensor beschrieben. Wir beschränken uns hier jedoch auf den isotropen Fall.



Offenbar ist die Leitfähigkeit proportional zur Zeit zwischen zwei Stößen. In sehr sauberen Metallen kann bei tiefen Temperaturen eine freie Weglänge von bis zu 10 cm erreicht werden. Die Geschwindigkeit der Elektronen ist proportional zur Streuzeit und kann unter diesen extremen Bedingungen mehrere % der Lichtgeschwindigkeit erreichen.

5.4.2. Widerstand

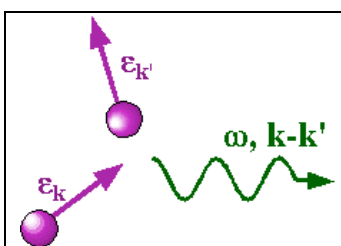
Man kann zwei wichtige Beiträge zur Streuung von Ladungsträgern unterscheiden, die Streuung an Phononen und die Streuung an Gitterfehlern, also Fehlstellen und Verunreinigungen. Die beiden Prozesse tragen additiv zum spezifischen Widerstand bei,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \rho_p + \rho_i ,$$

wobei ρ_p den Beitrag der Phononen beschreibt und ρ_i den Beitrag der Gitterfehler. Diese Aufteilung des spezifischen Widerstandes wird als Matthiesen-Regel bezeichnet.

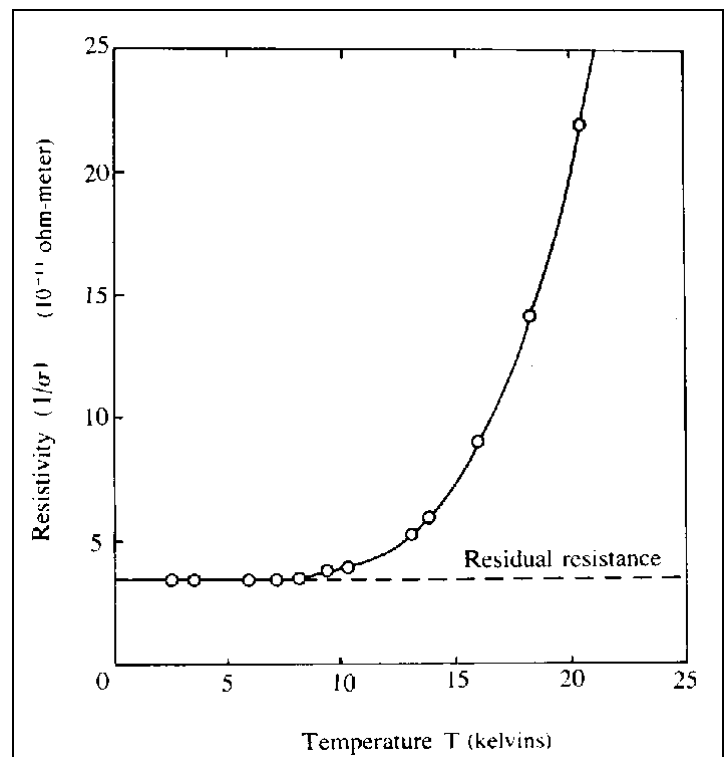
Da die Phononen bei tiefen Temperaturen verschwinden bleibt dann nur noch der Beitrag der Kristallfehler zurück. Dieser Beitrag ist je nach Probe unterschiedlich. Über eine Messung dieses Beitrages zum spezifischen Widerstand kann man die Konzentration von Verunreinigungen benutzen.

Bei höheren Temperaturen treten auch „dynamische Kristallfehler“ auf, nämlich Phononen.



5) Freie Elektronen

Relaxationszeiten in 10^{-14} s			
ELEMENT	77 K	273 K	373 K
Li	7.3	0.88	0.61
Na	17	3.2	
K	18	4.1	
Rb	14	2.8	
Cs	8.6	2.1	
Cu	21	2.7	1.9
Ag	20	4.0	2.8
Au	12	3.0	2.1
Be		0.51	0.27
Mg	6.7	1.1	0.74
Ca		2.2	1.5
Sr	1.4	0.44	
Ba	0.66	0.19	
Nb	2.1	0.42	0.33
Fe	3.2	0.24	0.14
Zn	2.4	0.49	0.34
Cd	2.4	0.56	
Hg	0.71		
Al	6.5	0.80	0.55
Ga	0.84	0.17	
In	1.7	0.38	0.25
Tl	0.91	0.22	0.15
Sn	1.1	0.23	0.15
Pb	0.57	0.14	0.099
Bi	0.072	0.023	0.016
Sb	0.27	0.055	0.036



Deren Beitrag zum elektrischen Widerstand wird am besten als Emission oder Absorption eines Phonons durch ein Elektron beschrieben. Sowohl Energie wie auch Impuls muss bei diesen Prozessen erhalten bleiben, d.h.

$$\epsilon_k = \epsilon_{k'} \pm \hbar\omega(k-k') .$$

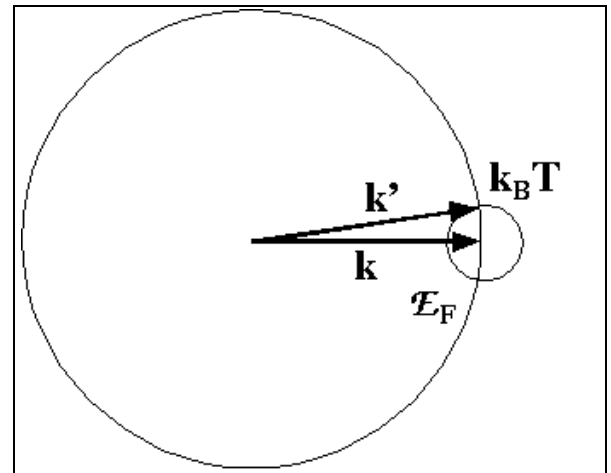
wobei k, k' die Wellenzahlen des Elektrons vor und nach dem Streuprozess bezeichnen, $\omega(q)$ die Phononenfrequenz.

An diesen Streuprozessen können praktisch nur Elektronen in der Nähe der Fermikante teilnehmen, da für die anderen keine freien Zustände zur Verfügung stehen.

Die Energie eines solchen Elektrons (~ 10 eV) ist viel größer als die Energie des entsprechenden Phonons ($\sim k_B T$). Für die Elektronen sind diese Streuprozesse somit beinahe elastisch, sie bleiben in der Nähe der Fermikante.

Die Zahl solcher Streuprozesse kann bei hohen Temperaturen als proportional zur Phononenzahl angesetzt werden, d.h. zu

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} .$$



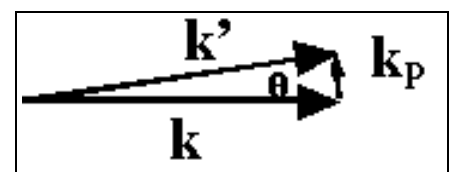
Ist die Temperatur oberhalb der Debye-Temperatur, so wächst die Phononenzahl

$$\langle n \rangle \approx \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} ,$$

d.h. proportional zur Temperatur. Damit nimmt auch die Anzahl Stöße und der elektrische Widerstand zu.

Bei tiefen Temperaturen nimmt die Zahl der Phononen, welche an Streuprozessen teilnehmen können, mit T^2 ab. Die Wahrscheinlichkeit, dass solche Streuprozesse stattfinden sinkt außerdem mit $1/T$, da Phononen mit großer Wellenlänge eine geringere Wahrscheinlichkeit für einen Absorptions-/Emissionsprozess besitzen. Bei niedrigen Wellenzahlen ist außerdem der Streuwinkel gering, d.h. die Elektronen streuen fast vollständig in Vorwärtsrichtung.

Sie werden dadurch nicht mehr vollständig thermalisiert, sondern ihre Geschwindigkeit sinkt proportional zu $1 - \cos\theta$, wobei θ der Streuwinkel ist. Dieser ist proportional zur Wel-



lenzahl der Phononen, welche linear mit T abnimmt. Damit ist die Geschwindigkeitsänderung pro Stoß proportional zu T^2 . Insgesamt ergibt sich dadurch eine Abnahme des elektrischen Widerstandes mit T^{-5} . Dies kann in der obigen Figur qualitativ überprüft werden.

5.4.3. Der Hall-Effekt

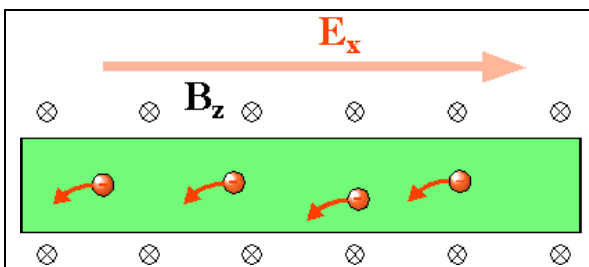
In einem Magnetfeld muss in der Bewegungsgleichung auch die Lorentzkraft berücksichtigt werden:

$$\vec{F} = -e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] .$$

Wir suchen nun die stationäre Verschiebung $\delta \vec{k}$ der Fermikugel aus der Bewegungsgleichung für den Impuls

$$\hbar \frac{d \delta \vec{k}}{dt} = -e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] - \hbar \delta \vec{k} / \tau = 0 ,$$

wobei τ die Thermalisierungszeit (durch Stöße) des Impulses darstellt.



Wir betrachten den Fall wo ein Magnetfeld parallel zur z-Achse angelegt ist. Dann wird

$$\vec{v} \times \vec{B} = (v_y B_z, -v_x B_z, 0)$$

und die Bewegungsgleichungen für die drei Geschwindigkeitskomponenten werden

$$m(d/dt + 1/\tau) v_x = -e(E_x + B v_y)$$

$$m(d/dt + 1/\tau) v_y = -e(E_y - B v_x)$$

$$m(d/dt + 1/\tau) v_z = -eE_z$$

Daraus können wir die stationären Geschwindigkeiten bestimmen:

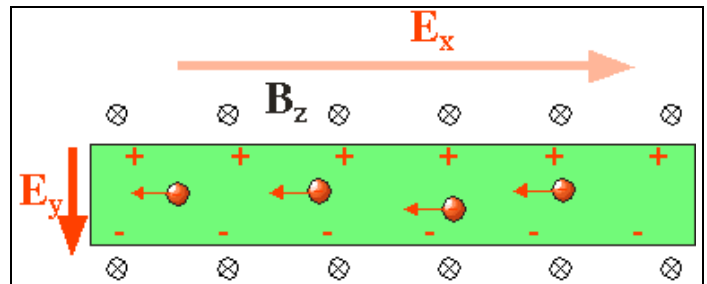
$$v_x = -\frac{e\tau}{m} E_x - \omega_c \tau v_y$$

$$v_y = -\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau v_x$$

$$v_z = -\frac{e\tau}{m} E_z$$

wobei $\omega_c = eB/m$ die Zyklotronfrequenz darstellt. Offenbar verlaufen die Bahnen der Elektronen jetzt nicht mehr parallel zum elektrischen Feld, sondern werden in der xy-Ebene abgelenkt.

Wir betrachten nun den Fall, dass ein Strom entlang der x-Achse, also senkrecht zu einem Magnetfeld fließt, d.h. wir setzen $v_y = v_z = 0$. Aus der obigen Gleichung sehen wir, dass der Strom in x-Richtung durch das Magnetfeld in y-Richtung abgelenkt wird. Wir können somit nur dann eine verschwindende Bewegung in x-Richtung erhalten wenn diese Lorentzkraft durch eine entgegengerichtete Coulomb-Kraft, d.h. durch ein elektrisches Feld kompensiert wird. Gemäß obiger Gleichung bedingt dies für den stationären Fall, dass



Wir können somit nur dann eine verschwindende Bewegung in x-Richtung erhalten wenn diese Lorentzkraft durch eine entgegengerichtete Coulomb-Kraft, d.h. durch ein elektrisches Feld kompensiert wird. Gemäß obiger Gleichung bedingt dies für den stationären Fall, dass

$$v_x = (-e \frac{\tau}{m}) E_x$$

und

$$0 = -\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau v_x .$$

Diese Gleichung lösen wir auf nach E_y und substituieren die (unbekannte) Relaxationszeit τ aus der Gleichung für v_x :

$$E_y = \omega_c v_x m/e = -\tau \omega_c E_x = -E_x B \frac{e\tau}{m} .$$

Es entsteht also eine Spannung, welche senkrecht auf der Richtung des Stroms und dem magnetischen Feld liegt.

5.4.4. Hall Konstante

Diese Spannung ist über die Hall-Konstante

$$R_H = E_y/(j_x B)$$

an die Stromdichte j_x und die Magnetfeldstärke B gekoppelt. In unserem Fall können wir die Stromdichte durch das Produkt aus Driftgeschwindigkeit und Ladung ausdrücken und erhalten

$$j_x = -e n v_x = \frac{ne^2\tau}{m} E_x ,$$

wobei n die Ladungsträgerdichte darstellt. Mit der obigen Beziehung zwischen E_x und E_y erhalten wir

$$R_H = -\frac{E_x \epsilon \tau B / m}{(ne^2 \tau / m) E_x B} = -\frac{1}{ne} .$$

Je niedriger die Dichte der Ladungsträger desto größer ist also die Hall-Konstante. Dies kann man qualitativ leicht so verstehen, dass der gleiche Strom bei niedriger Ladungsträgerdichte nur durch eine höhere Geschwindigkeit und damit durch eine höhere Lorentzkraft erreicht wird. Die Messung der Hall-Konstante dient deshalb zur experimentellen Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration.

Die Hall Konstante hat auch das gleiche Vorzeichen wie die Ladung der beweglichen Teilchen (welche wir hier als $-e$ angenommen haben). Sie kann somit auch Auskunft geben über

das Vorzeichen der Ladung der Ladungsträger. Wir haben hier angenommen, dass es sich um Elektronen, also negative Teilchen, handelt, und erhalten wie gezeigt eine negative Konstante. Wenn es sich um Löcher, also positive Ladungsträger handelt, so wird auch die Konstante positiv. Diese Art der Leitung werden wir später diskutieren.

Metall	R_H [$10^{-10} \frac{m^3}{C}$]	$n = \frac{1}{R_H e}$ [$10^{28} m^{-3}$]	$n_A = \frac{N_L \rho}{M}$ [$10^{28} m^{-3}$]
Na	2.5	2.5	2.54
K	4.2	1.49	1.32
Cu	0.55	11.3	8.45
Ag	0.85	7.34	5.86
Al	0.3	20.8	6.02
Bi	0.0054	0.001	2.82
W	-1.18	-5.29	6.31
Zn	-0.33	-18.9	6.57
Cd	-0.6	-10.4	4.63
Fe	-0.25	-25.0	8.48

5.5. Wärmeleitung in Metallen

Die Tatsache, dass Metalle sich bei niedrigen Temperaturen sehr kalt und bei hohen Temperaturen sehr heiß (im Vergleich zu anderen Materialien) anfühlen zeigt, dass sie gute Wärmeleiter sind. Wärmeübertragung spielt nicht nur technisch eine wichtige Rolle, sie ist auch ein guter Test für das Verständnis der entsprechenden Materialien.

5.5.1. Ansatz

Die Wärmeleitfähigkeit einer Probe wird gemessen, indem man sie thermisch isoliert, auf der einen Seite heizt, und auf der anderen Seite die Temperatur misst. Die Wärmeleitfähigkeit ist dann definiert als der Koeffizient zwischen Temperaturgradient ∇T und Wärmestromdichte j_Q :

$$j_Q = K \nabla T .$$

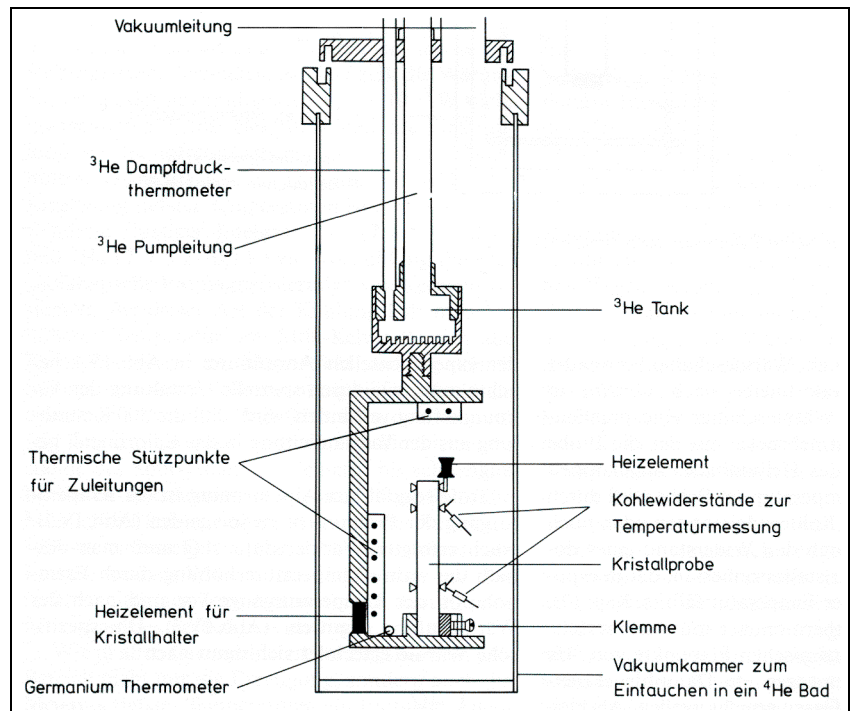
Wie in Kapitel 4 gehen wir aus vom Ausdruck $K = 1/3 C v \ell$ für die Wärmeleitung K eines idealen Gases mit Wärmekapazität C pro Volumeneinheit, Geschwindigkeit v und mittlerer freier Weglänge ℓ . Wir benutzen

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} k_B n \frac{T}{T_F}$$

für die spezifische Wärme. Wir hatten bereits im Rahmen der Theorie der spezifischen Wärme gesehen, dass nur die Elektronen in der Nähe der Fermikante durch Stöße Energie mit dem Gitter austauschen. Wir erwarten deshalb auch, dass diese den dominanten Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit geben. Dementsprechend setzen wir für die Geschwindigkeit die Fermigeschwindigkeit v_F ein und für die mittlere freie Weglänge entsprechend $\ell = v_F \tau$. Damit wird die Wärmeleitfähigkeit

$$K = 1/3 \frac{\pi^2}{2} k_B n \frac{T}{T_F} v_F v_F \tau .$$

Wir schreiben die Fermi-Geschwindigkeit v_F als Funktion der Fermi-Energie



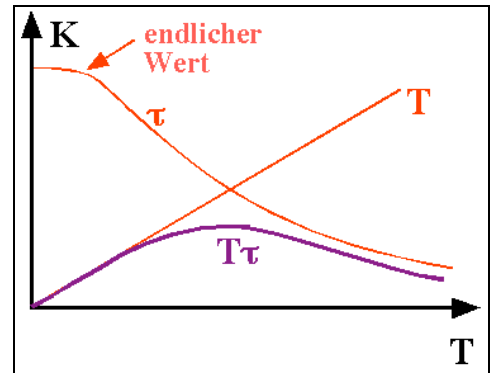
$$v_F^2 = 2 \varepsilon_F/m = 2 k_B T_F/m .$$

Damit wird die Wärmeleitfähigkeit

$$K = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 n T \tau}{m} .$$

5.5.2. Temperaturabhängigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit sollte also proportional zur Temperatur und zur mittleren Stoßzeit τ sein. Diese ist stark temperaturabhängig und diese Abhängigkeit überwiegt bei Temperaturen über 20K. Die Wärmeleitfähigkeit enthält, wie im Kapitel 4 gezeigt, außerdem Beiträge der Phononen. Im allgemeinen überwiegt der Beitrag der Elektronen, insbesondere in "guten" Metallen. Metalle sind deshalb bessere Wärmeleiter als ionische Kristalle. In verunreinigten Metallen und ungeordneten Legierungen nimmt der elektronische Beitrag zur Wärmeleitung stark ab, während der Beitrag der Phononen relativ konstant bleibt und deshalb vergleichbar und in Isolatoren dominant werden kann.

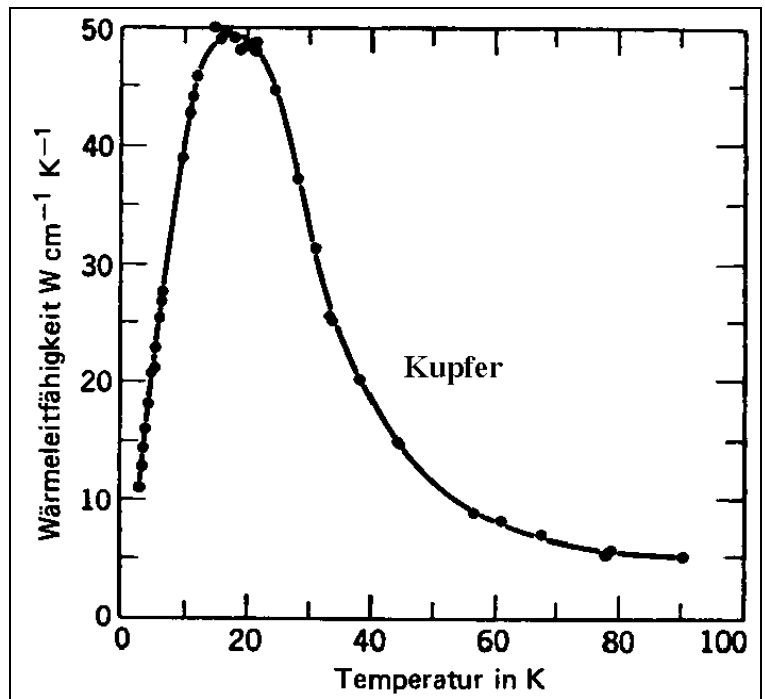


In diesem Beispiel geht die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer durch ein Maximum, wie wir es für den Fall freier Elektronen erwarten. Das Verhalten ist somit qualitativ ähnlich wie bei der Wärmeleitung durch Phononen, doch sinkt die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen nicht mit T^3 , sondern mit T ab.

5.5.3. Vergleich elektrische / thermische Wärmeleitung

Man kann diese thermische Wärmeleitfähigkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit

$$\sigma = n e^2 \tau/m$$



vergleichen. Man sieht aus der obigen Behandlung, dass sie die gleiche Tendenz zeigen sollten: Beide sind proportional zur Ladungsträgerdichte n und zur mittleren Stoßzeit τ . Das Verhältnis zwischen den beiden Werten,

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2}$$

sollte direkt proportional zur Temperatur T sein. Diese Beziehung wird als Wiedemann-Franz Gesetz bezeichnet. Dividiert man auch durch die Temperatur, berechnet also

$$L = \frac{K}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2 ,$$

so erhält man offenbar eine materialunabhängige Konstante, welche als Lorenz-Zahl bezeichnet wird.

Die experimentell ermittelten Werte dafür liegen im Bereich

$$2.3 < L < 2.6 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2 ,$$

stimmen also recht gut mit dem theoretischen Wert überein, was als Bestätigung des Modells des freien Elektronengases betrachtet werden kann. Das theoretische Resultat hängt allerdings davon ab, dass die Stoßzeit τ für die beiden Prozesse die gleiche sein soll. Dies ist nicht zwingend der Fall. Bei tiefen Temperaturen findet man deshalb eine Abweichung vom Wiedemann-Franz Gesetz.

ELEMENT	273 K		373 K	
	κ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K ²)	κ (watt/cm-K)	$\kappa/\sigma T$ (watt-ohm/K ²)
Li	0.71	2.22×10^{-8}	0.73	2.43×10^{-8}
Na	1.38	2.12		
K	1.0	2.23		
Rb	0.6	2.42		
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Ag	4.18	2.31	4.17	2.38
Au	3.1	2.32	3.1	2.36
Be	2.3	2.36	1.7	2.42
Mg	1.5	2.14	1.5	2.25
Nb	0.52	2.90	0.54	2.78
Fe	0.80	2.61	0.73	2.88
Zn	1.13	2.28	1.1	2.30
Cd	1.0	2.49	1.0	
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
In	0.88	2.58	0.80	2.60
Tl	0.5	2.75	0.45	2.75
Sn	0.64	2.48	0.60	2.54
Pb	0.38	2.64	0.35	2.53
Bi	0.09	3.53	0.08	3.35
Sb	0.18	2.57	0.17	2.69

Source: G. W. C. Kaye and T. H. Laby, *Table of Physical and Chemical Constants*, Longmans Green, London, 1966.

5.6. Plasmonen

5.6.1. Quantisierte elektronische Anregungszustände

Da die Valenz-Elektronen in einem Metall frei beweglich sind können sie auch zum Schwingen angeregt werden. Wir diskutieren hier kollektive Schwingungen der Elektronen. Werden die Elektronen aus der Ruhelage ausgelenkt so erzeugen sie eine elektronische Polarisation

$$P(x) = - n e x ,$$

wobei n die Elektronendichte darstellt, e die Elementarladung, und x die Auslenkung aus der Ruhelage. Diese Polarisation entspricht einem zusätzlichen (rücktreibenden) elektrischen Feld

$$E(x) = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} P(x) = - \frac{n e}{\epsilon \epsilon_0} x .$$

Da jedes Elektron einen Beitrag zum Feld erzeugt, welcher auch die übrigen Elektronen beeinflusst handelt steigt die rücktreibende Kraft proportional zur Elektronendichte. Wir erhalten die Bewegungsgleichung

$$m_e \ddot{x} = - e E(x) = - \frac{n e^2}{\epsilon \epsilon_0} x .$$

Dies entspricht einem harmonischen Oszillator $\ddot{x} = - \omega_p x$, wobei die Plasmafrequenz ω_p gegeben ist durch

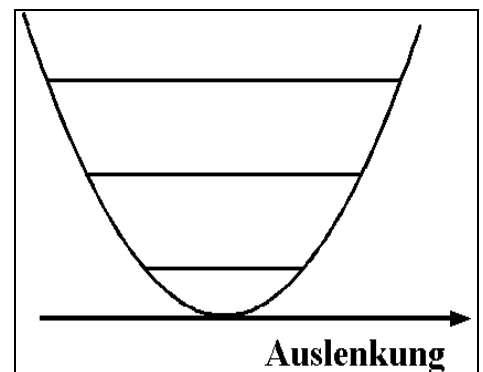
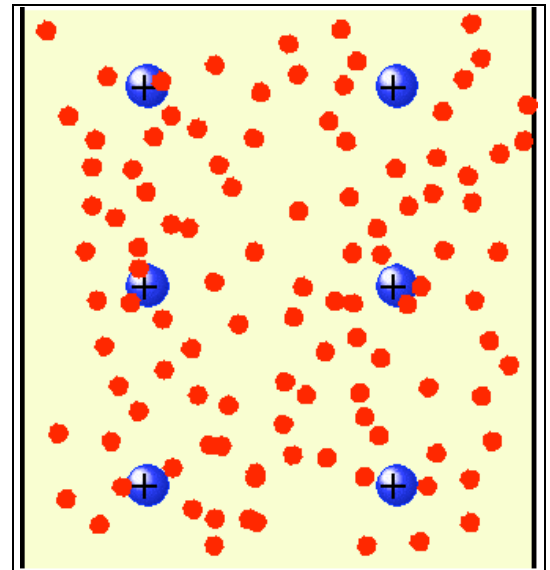
$$\omega_p = \frac{n e^2}{m_e \epsilon \epsilon_0} .$$

5.6.2. Plasmonen

Quantenmechanisch sind die Energiezustände eines harmonischen Oszillators gegeben als

$$E_n = (n+1/2) \hbar \omega_p .$$

Da die Plasmonenfrequenz in Maß für die Elektronendichte ist, bietet sich ihre Messung als interessante Methode zur

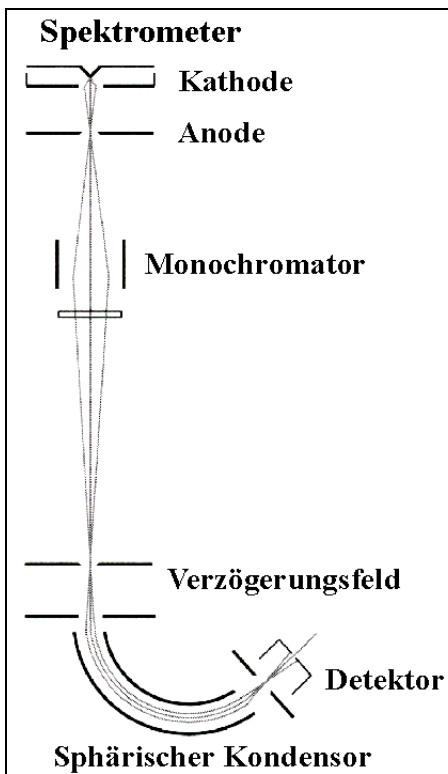


Bestimmung der Elektronendichte an. Allerdings sind die Plasmonen in vielen Systemen stark gedämpft (z.B. durch Inter-Band Übergänge), dass sie gar nicht beobachtet werden können.

Typische Werte für die Plasmonenfrequenz liegen im Bereich von einigen (3-20) eV.

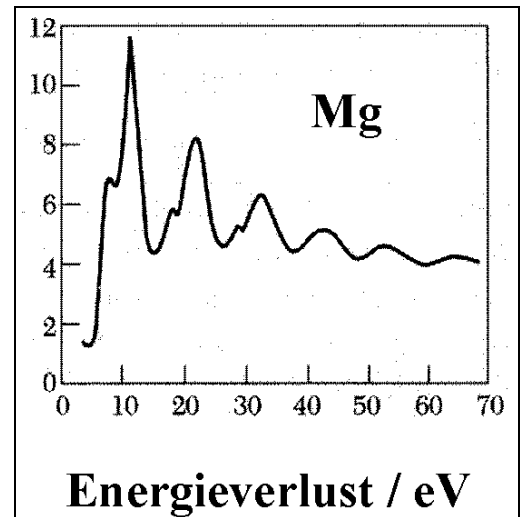
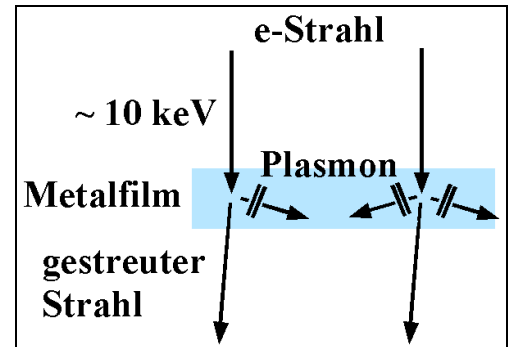
5.6.3. Messungen

Die Plasmonenfrequenzen können gemessen werden indem man sie mit einem Elektronenstrahl anregt und die von der Probe aufgenommene Energie misst.



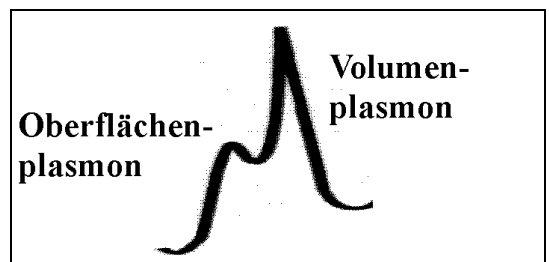
Für die Messung des Energieverlustes benötigt man ein hochauflösendes Elektronenspektrometer.

In der Figur ist ein typisches Verlustspektrum dargestellt, welches an einem dünnen Mg Film gemessen wurde. In diesem Fall wurden die zurück gestreuten Elektronen analysiert. Man findet Resonanzen, welche der Erzeugung von $n = 1, 2, \dots$ Plasmonen entsprechen.



an der Oberfläche ist die Plasmonenfrequenz geringer als im Volumen.

Die Resonanzen sind überdies aufgespalten:



Plasmonenenergie in eV		
	Gemessen	Berechnet
Li	7.12	8.02
Na	5.71	5.95
K	3.72	4.29
Mg	10.6	10.9
Al	15.3	15.8

Die gemessenen Plasmonenenergie stimmen relativ gut mit den berechneten überein. Sie nehmen mit der Elektronendichte zu: Al (3 Valenzelektronen) hat eine deutlich höhere Plasmonenfrequenz als die Alkaliatome (1 Valenzelektron). Bei den Alkaliatomen nimmt die Elektronendichte mit zunehmendem Atomgewicht ab. Deshalb ist die Plasmonenfrequenz von K niedriger als die von Na und Li.

5.7. Elektron-Phonon Wechselwirkung

5.7.1. Widerstand und effektive Masse

Die bisher verwendete Born-Oppenheimer Näherung vernachlässigt Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen. Einige der vernachlässigten Terme haben wir bereits berücksichtigt, z.B. indem wir die Streuung von Elektronen an Phononen als Beitrag zum elektrischen Widerstand diskutiert haben. Eine Wechselwirkung kommt dadurch zustande, dass Phononen das Kerngitter verzerren und die Elektronen deshalb ein Potenzial spüren, welches nicht mehr die ideale Periodizität aufweist. Phononen können deshalb absorbiert oder gestreut werden. Die Wechselwirkung kann mit akustischen Phononen oder mit optischen Phononen geschehen. Man unterscheidet

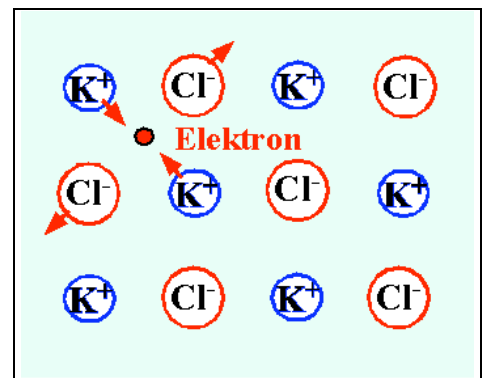
- Fröhlich-Wechselwirkung
- Deformationspotenzial-Wechselwirkung
- Piezoelektrische Wechselwirkung.

Elektronen-Phononen Wechselwirkungen spielen in Halbleitern (vor allem binären und ternären) eine wichtige Rolle, sie auch in Supraleitern, wo sie für die Bildung der Cooper-Paare verantwortlich sind.

5.7.2. Polaronen

Auch in dielektrischen Festkörpern spielen Elektron-Phonon Wechselwirkungen eine Rolle.

In einem ionischen Kristall, wie z.B. KCl erzeugt ein Elektron eine Gitterverzerrung: die positiven Ionen werden in Richtung auf das Elektron verschoben, die negativen davon weg. Ein Resultat dieser Wechselwirkung ist, dass die effektive Masse des Elektrons steigt: wird es bewegt, so bewegt sich die Gitterverzerrung mit.



Die effektive Masse eines Leitungselektrons in KCl wächst dadurch um einen Faktor 2.5 im Vergleich zum Falle eines starren Gitters.

Crystal	KCl	KBr	AgCl	AgBr
α	3.97	3.52	2.00	1.69
m_{pol}^*/m	1.25	0.93	0.51	0.33
m^*/m	0.50	0.43	0.35	0.24
m_{pol}^*/m^*	2.5	2.2	1.5	1.4

Bei Materialien mit stärkerem kovalentem Charakter, wie z.B. der Halbleiter GaAs ist die Gitterverzerrung durch die Leitungselektronen schwächer und damit die Kopplungskonstante kleiner.

	ZnO	PbS	InSb	GaAs
α	0.85	0.16	0.014	0.06
m_{pol}^*/m	—	—	0.014	—
m^*/m	—	—	0.014	—
m_{pol}^*/m^*	—	—	1.0	—

5.7.3. Cooper Paare

Die Verzerrung, welche die Elektronen im Gitter erzeugen, wirkt wiederum auf andere Elektronen und kann dazu führen, dass zwischen (weit voneinander entfernten) Elektronen eine effektive Anziehungskraft zustande kommt. Dadurch kommt es zur Bildung von sogenannten Cooper Paaren, welche für die Supraleitung verantwortlich sind. Dies wird im Kapitel 9 genauer diskutiert.