

## 5. Freie Elektronen

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 - und berücksichtigt die Wechselwirkung der Elektronen mit Atomrümpfen nur über ein periodisches Potential, welches die gleiche Periode wie das Gitter aufweist.

### 5.1 Das klassische Drude-Modell

Die Theorie entstand kurz nach der Entdeckung des Elektrons durch J.J. Thomson (1897). Im 19. Jhd 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 Potential bilden.

Diese Elektronen sollen sich ähnlich wie ein klassisches Gas aus ungeladenen Teilchen verhalten. Im Vergleich zu einem echten Gas ist die Dichte allerdings um rund einen Faktor 1000 grösser: Pro Leitungselektron steht lediglich ein Volumen zur Verfügung das etwa einem Atomvolumen entspricht. Die positiv geladenen Atomrümpfe sind relativ klein und füllen lediglich einen kleinen Teil des Raumes. Sie sind aber sehr viel schwerer als die Elektronen und bleiben unbeweglich auf ihren Plätzen.

**Zeichnung: Drude-Modell**

Wie in einem Gas beinhaltet die Bewegung der Elektronen freien Flug und Stösse. Während des freien Fluges werden die Elektronen nur durch äussere Felder beeinflusst, nicht durch die übrigen Elektronen oder die Kerne. Diese Annahme bezeichnet man als die Approximation der freien (unbeeinflusst von den Kernen) und unabhängigen (ohne gegenseitige Wechselwirkung) Elektronen. 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 Kristalles bestimmt.

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. Elektronen breiten 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  $3/2 R T$  zur spezifischen Wärme liefern; der experimentell beobachtete Beitrag ist um  $2$  Grössenordnungen kleiner.

## 5.2 Das Teilchen im Potentialtopf; periodische Randbedingungen

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

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

**Zeichnung: Potentialtopf**

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

Die Eigenfunktionen dieses Operators sind die ebenen Wellen

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

**Folie Eigenfunktionen (sin)**

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 Potential über die Randbedingung und verlangen dass  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ . Damit erhalten wir als Lösungen

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

Wenn sich mehrere Elektronen in diesem Potential 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.

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 Potentialtopf mit Kantenlängen (a,b,c) haben dann die Zustände und Energien

$$\Psi_n = A \sin\left(\frac{\pi}{a} n_x x\right) \sin\left(\frac{\pi}{b} n_y y\right) \sin\left(\frac{\pi}{c} n_z z\right) \quad \text{und} \quad \mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right).$$

In Kristallen entspricht der Potentialtopf 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. Für diese Randbedingungen und den Hamiltonoperator der freien Elektronen sind die Eigenfunktionen

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

Die Energie dieser Zustände ist

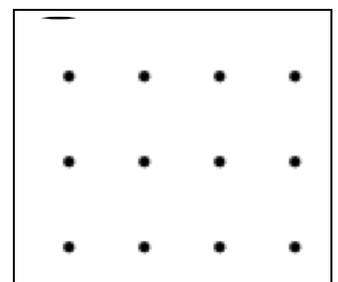
$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Der Impuls eines Elektrons in diesem Zustand ist  $p = \hbar \mathbf{k}$  und seine Geschwindigkeit  $v = \hbar \mathbf{k}/m$ .

### 5.3 Fermi-Energie und Zustandsdichte

Wir untersuchen nun die Frage, welche dieser Zustände besetzt sind.

Am absoluten Nullpunkt besetzen N Elektronen die N/2 energetisch niedrigsten Zustände. Da die Energie 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  $k_F^3 4\pi/3$  und enthält somit



$$N = 2 (4\pi/3) k_F^3 / (2\pi/L)^3 = V k_F^3 / (3\pi^2)$$

Zustände mit unterschiedlichem Impuls und / oder Spin. Bei N Elektronen muss damit der Radius der Kugel

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

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. Sie wird häufig auch als Fermi-Temperatur parametrisiert, über

$$k_B T_F = E_F .$$

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. Die Geschwindigkeit der Elektronen an der Fermi-Oberfläche beträgt

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

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 k-Vektor kleiner als ein bestimmter Betrag ist,

$$N_k = 2(4\pi/3) k^3 / (2\pi/L)^3 = k^3 V / (3\pi^2) .$$

Daraus können wir die Dichte der Zustände berechnen in der Umgebung eines Wellenvektors k

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

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

**Zeichnung: Zustandsdichte(k)**

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

und daraus die Zustandsdichte im Energieraum

$$dN(\mathcal{E})/d\mathcal{E} = d/d\mathcal{E} \mathcal{E}^{3/2} (2m)^{3/2} V / (3\pi^2\hbar^3) = \mathcal{E}^{1/2} (2m)^{3/2} V / (2\hbar^3\pi^2) .$$

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

**Zeichnung: Zustandsdichte(E)**

Wir können die Zustandsdichte auch als Funktion der Teilchenzahl ausdrücken:

$$dN(\mathcal{E})/d\mathcal{E} = (\mathcal{E}^{1/2} (2m)^{3/2} V / (2\hbar^3\pi^2)) N(\mathcal{E}) / [(2m \mathcal{E})^{3/2} V / (3\pi^2\hbar^3)] = 3N/(2\mathcal{E}) .$$

Wenn wir N als die gesamte Elektronenzahl interpretieren wird  $\mathcal{E}$  zur Fermienergie  $\mathcal{E}_F$  und die Zustandsdichte an der Fermikante ist proportional zur Zahl der Elektronen und indirekt proportional zur Fermi-Energie. Der Unterschied zwischen dieser und obiger Formel kann auf die Abhängigkeit der Fermi-Energie von der Anzahl Elektronen zurückgeführt werden.

#### 5.4 Die Fermi-Dirac Verteilung

Bisher haben wir nur die Situation am absoluten Nullpunkt betrachtet. In Wirk-

**Zeichnung: besetzte Zustände**

lichkeit 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 Wahr-

**Zeichnung: N-Elektronenzustand**

scheinlichkeit 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 Einelektronenzustände aufgrund des Pauliprinzipis stark aneinander gekoppelt ist.

Die Wahrscheinlichkeit dass ein Zustand mit Energie  $\mathcal{E}$  besetzt ist ist

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

Der Nenner ist bekannt aus der statistischen Thermodynamik: er ist die Zustandssumme und 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 des Systems,  $U$  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 **Zeichnung: Summe über N-El. Zustände** Summation über alle  $N$ -Elektronenzustände in denen der Zustand  $i$  besetzt ist,

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

Der Zustand  $i$  ist entweder besetzt oder leer sodass

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

wobei die Summe jetzt über diejenigen Zustände läuft, bei denen der Zustand  $i$  nicht besetzt ist. Wir drücken jetzt die Energie  $\mathcal{E}_{\gamma}^N$  des  $N$ -Elektronenzustandes mit leerem Zustand  $i$  aus durch die Energie des entsprechenden  $N+1$ -Elektronen Zustandes in dem der Zustand  $i$  besetzt ist.

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

wobei  $\varepsilon_i$  die Energie des Eielektronenzustandes  $i$  darstellt.

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

$$\begin{aligned} P_N(\mathcal{E}_{\beta}^{N+1} - \varepsilon_i) / P_{N+1}(\mathcal{E}_{\beta}^{N+1}) &= \exp(-(\mathcal{E}_{\beta}^{N+1} - \varepsilon_i - F^N) / (k_B T)) / \exp(-(\mathcal{E}_{\beta}^{N+1} - F^{N+1}) / (k_B T)) \\ &= \exp((\varepsilon_i - \mu) / (k_B T)), \end{aligned}$$

wobei  $\mu = F^{N+1} - F^N$  das chemische Potential darstellt, d.h. die Ableitung der freien Energie nach der Teilchenzahl. Daraus erhalten wir für den Summanden

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

Wir setzen dieses Resultat in die Summe ein und erhalten

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

Die Summe ist aber gerade die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen N+1-Elektronenzustand

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

sodass

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

Wir können diese Form vereinfachen wenn wir annehmen dass die Besetzungswahrscheinlichkeit sich durch die Veränderung der Elektronendicht 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

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

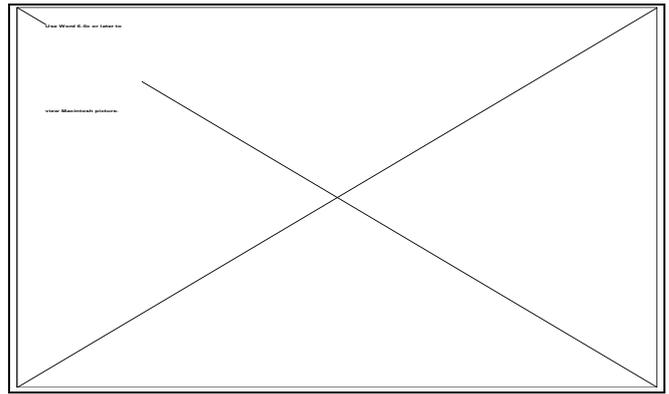
Dies ist die Fermi-Dirac Verteilung, D.h. die Besetzungswahrscheinlichkeit für Fermionen in einem Zustand der Energie  $\mathcal{E}$ . Das +-Zeichen stellt sicher dass die Funktion nicht grösser als 1 wird, dass also kein Zustand mehr als einmal besetzt werden kann. Die Bose-Einstein Statistik unterscheidet 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.

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

b)  $\varepsilon_i \gg \mu$ : Die Exponentialfunktion wird gross gegen 1 und  $f_i^N \rightarrow \exp(-(\varepsilon_i - \mu)/k_B T)$ . 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 Übergangs wird durch das chemische Potential  $\mu$  bestimmt, welches am absoluten Nullpunkt der Fermienergie entspricht. Im Gegensatz dazu ist das chemische Potential 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 Potential bestimmen.

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

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  $10^{-4}$ .

### **5.5 Die thermische Energie des Elektronengases**

Gemäss der klassischen Drude-Theorie sollte die kinetische Energie der Elektronen wie bei Gas-Teilchen  $3/2 N k_B T$  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  $\Delta T$  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. Wie aus der Tabelle hervorgeht liegt dieser Faktor gerade bei ca 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 innere Energie  $U$  des Systems beträgt

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

wobei  $D(\varepsilon)$  die Zustandsdichte und  $f(\varepsilon)$  die Besetzungswahrscheinlichkeit bezeichnen. Die thermische Energie des Elektronengases bei der Temperatur  $T$  beträgt demnach

$$\begin{aligned} \Delta U &= U(T) - U(0) = \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \\ &= \left( \int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \right) d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) (f(\varepsilon)-1) + \int_{\varepsilon_F}^{\infty} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) . \end{aligned}$$

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  $\varepsilon_F$  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 Energie-nullpunktes 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 hineingesteckt werden muss, um sie von der Fermikante in einen leeren Zustand oberhalb zu bringen. Beide Beiträge zur Energie sind positiv.

**Zeichnung: Beiträge**

## 5.6 Die spezifische Wärme des Elektronengases

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 Potential 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

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

Wir benutzen die Abkürzung  $x = (\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T$  und erhalten

$$C_{el} = k_B^2 T D(\varepsilon_F) \int_{-\infty, \infty} dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = k_B^2 T D(\varepsilon_F) \pi^2/3 ,$$

wobei für die (nichttriviale) Integration die untere Integrationsgrenze auf  $-\infty$  gesetzt wurde, also die Näherung  $T$  klein gegen die Fermitemperatur angenommen wurde. Die Zustandsdichte an der Fermikante hatten wir zu

$$D(\varepsilon_F) = 3N/(2\varepsilon_F) = 3N/(2 k_B T_F)$$

bestimmt, sodass

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 k_B N T/T_F .$$

Wenn die Temperatur sowohl unterhalb der Fermi Temperatur wie auch unterhalb der Debye-Temperatur liegt erwarten wir demnach eine Temperaturabhängigkeit der Form

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

Dies stellt man gerne in **Zeichnung: Beiträge Phononen / Elektronen** 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 Kalium gezeigt.

### Folie Temperaturabhängigkeit (C/T)

Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Wärmekapazität zeigt, dass

### Folie Periodensystem (exp./theor.)

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

### Zeichnung: Orbitalüberlapp und Potential bei Actiniden

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 entsprechen. Diese Verbindungen werden als schwere Fermionen bezeichnet und bilden eine spezielle Klasse von Supraleitern, die "exotischen Supraleiter".

#### 5.7 Elektrische Leitfähigkeit

Werden äussere Felder an ein Metall angelegt so bewirken diese auf das Elektron eine zusätzliche Kraft

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

Die Elektronen werden also gleichmässig beschleunigt. Für ein verschwindendes magnetisches Feld erhalten wir

$$\dot{\mathbf{k}}(t) - \dot{\mathbf{k}}(0) = -e\dot{\mathbf{E}} t/\hbar .$$

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. Wenn die Thermalisierung im Mittel eine Zeit  $\tau$  beansprucht erreichen die Elektronen im Mittel einen Impuls, der sich um

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

vom thermischen Gleichgewicht unterscheidet.

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

### Zeichnung: Fermi-Kugel

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

$$v = \hbar k / m = - e \tau \dot{E} / m$$

können wir daraus den Strom berechnen:

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

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

$$\sigma = n e^2 \tau / m ; [\sigma] = m / \Omega .$$

Dieses Resultat ist identisch mit der Voraussage des klassischen Modells. In sehr sauberen Metallen kann bei tiefen Temperaturen eine freie Weglänge von bis zu 10 cm erreicht werden. Die Elektronen, welche zur Leitfähigkeit beitragen sind gerade die thermisch angeregten Elektronen an der Fermi-Oberfläche. Ihre Geschwindigkeit ist proportional zur Streuzeit und kann unter diesen extremen Bedingungen mehrere % der Lichtgeschwindigkeit erreichen.

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,

$$\rho = \rho_L + \rho_i ,$$

wobei  $\rho_L$  den Beitrag der Phononen beschreibt und  $\rho_i$  den Beitrag der Gitterfehler. Diese Aufteilung des spezifischen Widerstandes wird als Matthiesen-Regel bezeichnet.

Da die Phononen bei tiefen Temperaturen verschwinden

**Folie: Widerstand bei tiefer Temperatur**

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. Bei dieser thermisch aktivierten Streuung tragen, wie bei der Phonon-Phonon Streuung, vor allem Umklapp-Prozesse zum elektrischen Widerstand bei, also Streuprozesse, bei denen der Elektronenimpuls sich um einen Phononenimpuls plus einen Vektor des reziproken Gitters ändert. Solche Prozesse sind besonders effizient, da sie eine grosse Änderung des Elektronenimpuls ergeben.

Falls die Fermi-Kugel vollständig innerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt, können solche Um-

**Folie Umklapp-Prozesse**

klappprozesse nur dann stattfinden wenn der Phononenimpuls einen minimalen Wert überschreitet. Für eine sphärische Fermikugel mit einem Valenzelektron pro Atom und

bcc-Gitter beträgt dieser Impuls  $q_0 = 0.267 k_F$ . Bei tiefen Temperaturen nimmt die Anzahl dieser Phononen mit  $e^{-\theta/T}$  ab. Die charakteristische Temperatur  $\theta$  liegt für Kalium z.B. bei 23K.

## 5.8 Der Hall-Effekt

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

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

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

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

wobei  $\tau$  die Thermalisierungszeit (durch Stöße) des Impulses darstellt. Wir betrachten den Fall wo ein Magnetfeld parallel zur z-Achse angelegt ist. Dann wird

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

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:

$$v_x = (-e \tau / m) E_x - \omega_c \tau v_y$$

$$v_y = (-e \tau / m) E_y + \omega_c \tau v_x$$

$$v_z = (-e \tau / m) E_z$$

wobei  $\omega_c = eB/m$  die Zyklotronfrequenz darstellt.

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

**Folie Messung des Hall-Effekt**

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

$$E_y = \omega_c v_x m/e \quad \text{und} \quad v_x = (-e \tau / m) E_x$$

oder

$$E_y = -\tau \omega_c E_x = -E_x \tau e B/m .$$

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

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

$$j_x = -e n v_x = (n e^2 \tau / m) E_x ,$$

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

$$R_H = -1/(n e) .$$

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 Lorentz-Kraft erreicht wird. Die Messung der Hall-Konstante dient deshalb zur experimentellen Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration.

**Folie Hall-Konstanten**

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.

## 5.9 Wärmeleitung in Metallen

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  $\ell$ . Wir benutzen

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 k_B n T/T_F$$

für die spezifische Wärme und setzen für die Geschwindigkeit die Fermi-Geschwindigkeit  $v_F$  und für die mittlere freie Weglänge entsprechend  $\ell = v_F \tau$ . Damit wird die Wärmeleitfähigkeit

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

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

$$K = \pi^2 k_B^2 n T \tau / (3 m).$$

Die Wärmeleitfähigkeit sollte also proportional zur Temperatur und

**Zeichnung: Temperaturabhängigkeit**

zur mittleren Stosszeit  $\tau$  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

**Folie: 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.

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  $\tau$ . Das Verhältnis zwischen den beiden Werten,

$$K/\sigma = \pi^2 k_B^2 T/(3 e^2)$$

sollte direkt proportional zur Temperatur  $T$  sein. Dies ist auch experimentell gefunden worden und wird als **Wiedemann-Franz** Gesetz bezeichnet. Das Verhältnis

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

ist unabhängig vom Material und wird als Lorenz-Zahl bezeichnet. Die experimentell ermittelten Werte für

**Folie experimentelle L**

$$2.3 < L < 2.6$$

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