5 Freie Elektronen

5.1 Klassische Beschreibung

5.1.1 Metalle und ihre Eigenschaften

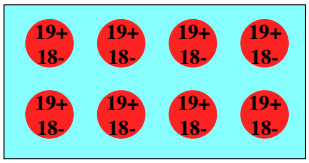

Abbildung 5.1: Metallische Bindung.

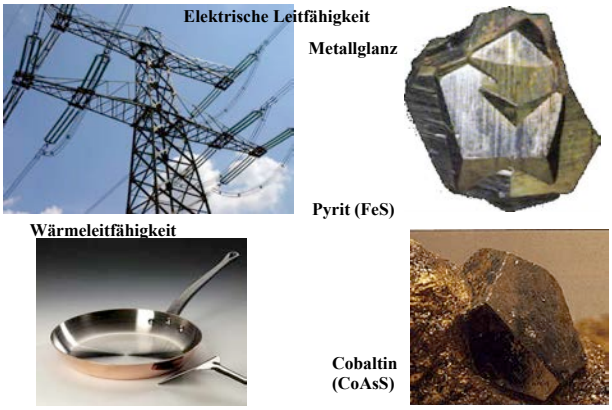

Abbildung 5.2: Beispiele von Metallen und metalltypischen Eigenschaften.

In diesem Kapitel soll in erster Linie der Versuch unternommen werden, das Verhalten von Elektronen in Metallen zu beschreiben. Die metallische Bindung stellt zwar nur eine von 5 Grundtypen der Bindung in Festkörpern dar, sie ist jedoch sehr weit verbreitet: mehr als 2/3 der Elemente sind Metalle.

Metalle enthalten zwei Arten von Elektronen. Die meisten Elektronen sitzen in tief liegenden Orbitalen der konstituierenden Atome, welche 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 frei beweglichen Leitungselektronen sind für die charakteristischen Eigenschaften der Metalle verantwortlich, welche sie gegenüber den weiter verbreiteten nichtmetallischen Verbindungen auszeichnen. Zu diesen charakteristischen Eigenschaften gehören die gute Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme, sowie der Glanz von metallischen Oberflächen.

Sowohl das klassische Modell (Kap. 5.1), wie auch das quantenmechanische (Kap. 5.2) beschreiben die Metalle im Wesentlichen über freie Elektronen, welche in einen Potenzialtopf eingesperrt sind, dessen Ränder den Rändern des Kristalls entsprechen. Dieses Modell der freien Elektronen 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. Trotz dieser extremen Vereinfachungen kann das Modell freier Elektronen erstaunlich viele Aspekte der Metalle erklären.

5.1.2 Das Drude-Modell

Die klassische Theorie entstand drei Jahre 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[1] die Elektronen in einem Metall als Gas modellierte[2]. Seine Annahme war, dass die äußersten Elektronen jedes Atoms sich im Metall praktisch frei bewegen können. Zu diesen Leitungselektronen tragen die Atome, welche das Gitter bilden normalerweise

[1] Paul Drude (1863-1906)

[2] P. Drude, Annalen der Physik 1, 566 und 3, 369 (1900).

ein bis drei Elektronen bei. Diese Elektronen sind im gesamten Kristall frei beweglich, wobei die positiv geladenen Atomrümpfe ein Potenzial bilden.

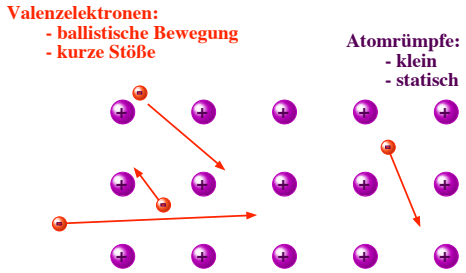

Abbildung 5.3: Das Drude-Modell des freien Elektronengases.

Nach Drude verhalten sich diese Elektronen ähnlich wie ungeladene Teilchen in einem klassischen Gas:

- Die Atomrümpfe sind klein und statisch.
- Die Elektronen sollen eine freie Weglänge zwischen Stößen haben, welche vielen Gitterkonstanten entspricht.
- 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 und Elektrodynamik 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.

5.1.3 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. Wir diskutieren diese Resultate jedoch nicht im Rahmen des klassischen Modells, sondern erst nach der Einführung des quantenmechanischen Modells.

Element	Z	n (10^{22}/cm^3)	r (Å)
Li (78 K)	1	4.70	1.72
Na (5K)	1	2.65	2.08
K (5K)	1	1.40	2.57
Be	2	24.7	0.99
Mg	2	8.61	1.41
Al	3	18.1	1.1
Ga	3	15.4	1.16

Tabelle 5.1: Anzahl Z freier Elektronen pro Atom, Dichte n des Elektronengases und mittlerer Abstand r zwischen den Leitungselektronen für verschiedene Elemente.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Elektronengas eines Metalls und einem echten Gas ist die Dichte: 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 Å 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. $1 - 20 \cdot 10^{28}\text{m}^{-3}$, siehe Tabelle 5.1). Im Vergleich dazu nimmt ein ideales Gas unter Normalbedingungen ein Volumen von 22,4 l ein. Pro Atom steht somit ein Volumen von

$$V_{ag} = \frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}}\text{m}^3 = 4 \cdot 10^{-26}\,\text{m}^3$$

zur Verfügung.

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

5.1.4 Grenzen des Drude-Modells

Wie bei der Diskussion der Gitterschwingungen gelangt man aber auch bei den Elektronen im Rah-

men der klassischen Physik sehr bald an eine Grenze, ab der ein wirkliches Verständnis nur mit Hilfe der Quantenmechanik erreicht werden kann. 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.
- In einem idealen Gas sollten die Elektronen einen Beitrag $3/2RT$ 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[3]. Ein wirkliches Verständnis ist jedoch nur im Rahmen einer quantenmechanischen Behandlung möglich.

[3] Phys. Rev. 29, 701-705

5.2 Das quantenmechanische Modell

5.2.1 Das Sommerfeld-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 entsprechendes Modell wurde 1928 von Sommerfeld vorgeschlagen, kurz nach der Entdeckung des Pauli-Prinzips. Damit gelang es, die wichtigsten Inkonsistenzen des Drude-Modells aufzulösen.

Ein Festkörper umfasst rund 10^{20} miteinander wechselwirkende Teilchen. Natürlich ist die exakte Behandlung eines solchen Systems nicht möglich. Das Sommerfeld-Modell macht deshalb zunächst einige drastische Vereinfachungen: es lässt die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen wie auch von Kernen zu Elektronen vollständig weg und betrachtet zunächst nur freie und unabhängige Elektronen. Ihre Zustände sind somit auch nur Einelektronen-Zustände, die als Orbitale bezeichnet werden.

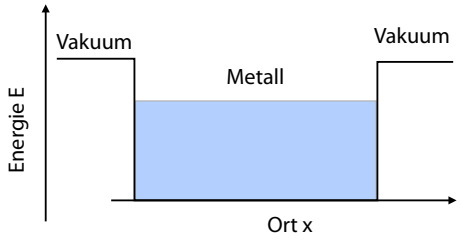

Abbildung 5.4: Potenzial für Elektronen im Sommerfeld-Modell.

Damit brauchen wir lediglich freie Elektronen in einem (unendlich ausgedehnten) Kristall zu betrachten. Die Ränder des Kristalls sind Potenzialwände. 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.

Die Atomrümpfe bilden ein Hintergrundpotenzial. Sie bestehen aus den Kernen plus den stark gebun-

denen Elektronen in den gefüllten Schalten. Je nach Metall sind diese Rümpfe relativ klein und weit voneinander entfernt, oder sie berühren sich und bilden teilweise kovalente Bindungen.

Das Sommerfeld'sche Modell der freien Elektronen passt am besten auf die Alkalimetalle. Hier entsprechen die Atomrümpfe den abgeschlossenen Schalen mit Edelgaskonfiguration, das eine Valenzelektron im *s*-Orbital ist das freie Elektron, welches ein Leitungsband mit *s*-Charakter bildet.

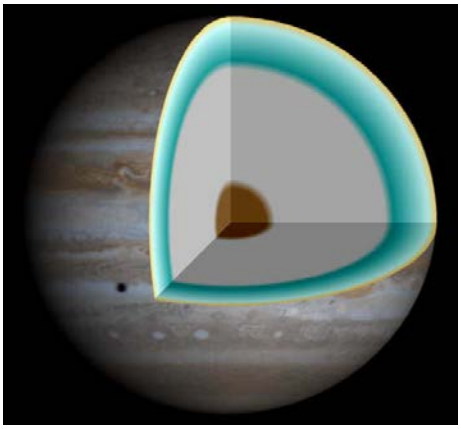

Abbildung 5.5: Aufbau des Planeten Jupiter.

Wasserstoff, das leichteste und häufigste Element des Universums, gehört zur gleichen Gruppe des Periodensystems wie die Alkaliatome. Gemäß theoretischen Vorhersagen sollte es bei hohen Drücken metallisch werden. Man geht deshalb davon aus, dass der Jupiter zu einem großen Teil aus metallischem Wasserstoff besteht. Versuche, auf der Erde Wasserstoff in die metallische Form zu bringen, haben jedoch bisher keine eindeutigen Resultate geliefert. Theoretische Vorhersagen gehen davon aus, dass dafür Drücke im Bereich von 500 GPa ($5 \cdot 10^6$ atm) notwendig sind.

5.2.2 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. Wie bei der Diskussion der Phononen führen wir zunächst Randbedingungen ein, welche in erster Linie dazu dienen, die Zustände zu normieren und die Zustandsdichte zu berechnen.

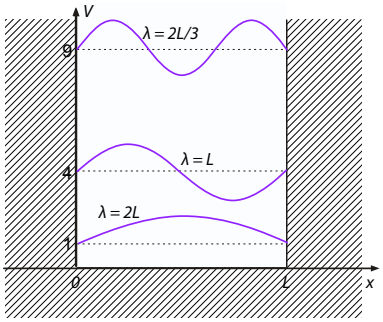

Abbildung 5.6: Eindimensionaler Potentialtopf.

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

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

Die Eigenfunktionen dieses Operators sind die ebenen Wellen

$$\Psi_k = e^{ikx}$$

oder

$$\Psi_k = a\sin kx + b\cos kx$$

und die Eigenwerte sind

$$\mathscr{E}_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}.$$

Das Potenzial kann am einfachsten über die Randbedingung berücksichtigt werden, dass

$$\Psi(x \leq 0) = \Psi(x \geq L) = 0$$

sein muss. Damit sind die Lösungen

$$\Psi_n = A\sin\left(n\pi\frac{x}{L}\right)$$

und die entsprechende Energie

$$\mathscr{E}_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2.$$

Die Amplitude A ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\int_0^L |\Psi(x)|^2 dx = |A^2|\frac{L}{2} = 1$$

zu $A = \sqrt{2/L}$.

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 entgegen gesetztem Spin besetzt werden. Das Gesamtsystem ist demnach im Grundzustand wenn die niedrigsten $N/2$ Zustände mit jeweils 2 Elektronen besetzt sind.

5.2.3 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

$$\begin{aligned}\Psi(x,y,z) &= \Psi(x+L,y,z) = \Psi(x,y+L,z)\\ &= \Psi(x,y,z+L),\end{aligned}$$

wobei L groß gegenüber einer Einheitszelle sein soll.

Im dreidimensionalen Raum lautet der Hamiltonoperator für ein freies Elektron

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

Elektronen in einem Potenzialtopf mit Kantenlänge L haben dann die Zustände

$$\Psi_n = A\sin\left(\frac{2\pi}{L}n_x x\right)\sin\left(\frac{2\pi}{L}n_y y\right)\sin\left(\frac{2\pi}{L}n_z z\right)$$

und Energien

$$\begin{aligned}\mathscr{E}_n &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right)\\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right). \qquad (5.1)\end{aligned}$$

Alternativ können komplexe Zustände (ebene Wellen) verwendet werden:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L}\begin{pmatrix} n_x\\ n_y\\ n_z\end{pmatrix}. \qquad (5.2)$$

Da wir uns hier in einem endlichen Bereich (mit Volumen L^3) befinden, sind diese Zustände normierbar und die möglichen k-Werte diskret. Die Energie dieser Zustände ist die gleiche wie in (5.1). 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.

Nach Gl. (5.2) sind die Zustände gleichmäßig im $k-$Raum verteilt. Die Energie steigt proportional zum Quadrat des Impulses.

5.2.4 Fermi-Kugel

Wir untersuchen nun die Frage, welche dieser Zustände besetzt sind. Da Elektronen einen Spin ½ besitzen, unterliegen sie der Fermi-Dirac Statistik und jeder räumliche Zustand kann maximal von 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt sein.

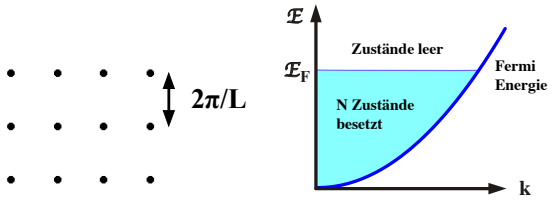

Abbildung 5.7: Links: Zustände im k-Raum; rechts: Besetzung der Zustände bei $T = 0$.

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, respektive die Dichte der Zustände im Impulsraum.

Für periodische Randbedingungen ist der Impulsraum diskret, mit Einheitszellen der Seitenlänge $2\pi/L$. Die besetzten Zustände füllen in diesem

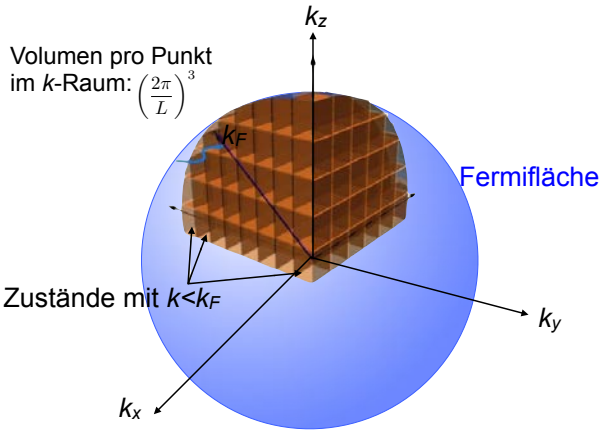

Abbildung 5.8: Fermikugel.

Raum eine Kugel, deren Radius wir mit k_F bezeichnen. 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,

$$N = 2\frac{\frac{4\pi}{3}k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{Vk_F^3}{3\pi^2}. \tag{5.3}$$

Bei N Elektronen muss damit der Radius der Kugel

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

sein.

5.2.5 Fermi-Energie

Die Energie der Elektronen mit Impuls $\hbar k_F$ beträgt

$$\mathscr{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{5.4}$$

und wird als Fermi-Energie bezeichnet. Die Fermi-Energie ist somit die Energie der Elektronen im höchsten besetzten Einelektronenzustand. In der Fermi Energie tritt die Anzahl Elektronen und das Volumen nicht mehr unabhängig auf, sondern sie hängt lediglich von der Dichte $n = N/V$ der Elektronen ab. Die Elektronendichte kann aus der Massendichte und der Atommasse berechnet werden:

$$n = \frac{N}{V} = N_A\frac{Z\rho}{A},$$

mit N_A der Avogadro-Zahl, ρ der Dichte des Materials, Z der Zahl der freien Elektronen pro Atom und A der Atommasse.

Element	Z	$n\,(10^{22})\,/\mathrm{cm}^3$	r_s (Å)	r_s/a_o
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 (α)	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

Tabelle 5.2: Dichte der freien Elektronen in Metallen.

Aus der Dichte n der freien Elektronen kann man auch den mittleren Abstand r_s zwischen ihnen berechnen, analog zum Drude-Modell. Wenn man das Volumen pro Elektron schreibt als

$$\frac{1}{n} = \frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3}r_s^3,$$

dann wir der Radius r_s dieser Kugel zu

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}.$$

Tabelle 5.2 listet neben der Dichte der freien Elektronen ebenso den Parameter r_s. Dieser kann verglichen werden mit dem Bohr-Radius $a_0 \approx 0,5$ Å.

	Wertigkeit	Elektronenzahldichte [cm^{-3}]	Fermi-Energie [eV]	Fermi-Temperatur [K]
Li	1	$4{,}70 \cdot 10^{22}$	4,72	54800
Rb	1	$1{,}15 \cdot 10^{22}$	1,85	21500
Cu	1	$8{,}45 \cdot 10^{22}$	7,00	81200
Au	1	$5{,}90 \cdot 10^{22}$	5,51	63900
Be	2	$24{,}20 \cdot 10^{22}$	14,14	164100
Zn	2	$13{,}10 \cdot 10^{22}$	9,39	109000
Al	3	$18{,}06 \cdot 10^{22}$	11,63	134900
Pb	4	$13{,}20 \cdot 10^{22}$	9,37	108700

Tabelle 5.3: Beispiele von Fermi-Energien.

Nach Gleichung (5.4) sollte die Fermienergie mit der Dichte der Elektronen zunehmen. Tabelle 5.3 zeigt, dass die experimentellen Werte dies bestätigen. Typische Größenordnungen für die Elektronenzahldichte liegen bei $10^{29}\,\mathrm{m}^{-3}$, für die Fermienergie bei 10 eV.

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

$$k_B T_F = \mathscr{E}_F .$$

Typische Werte für die Fermi-Temperatur liegen bei 10^5 K, also bei Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes. Somit ist $T \ll T_F$ immer eine sehr gute Näherung.

Da die Fermienergie vom Volumen abhängt, $\mathscr{E}_F \propto V^{-2/3}$, steht das System unter einem effektiven Druck, welcher als Ableitung der Energie nach dem Volumen berechnet werden kann,

$$p = -\frac{dU}{dV} = \frac{2}{3}\frac{U}{V}.$$

Dieser Fermidruck tritt auch bei anderen Fermionen auf. Er ist z.B. dafür verantwortlich, dass Neutronensterne bis zu einer gewissen Größe dem Gravitationsdruck standhalten können.

Wenn wir den Impuls der Elektronen in eine Geschwindigkeit umrechnen, erhalten wir für die Geschwindigkeit der Elektronen an der Fermi-Oberfläche

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m}\sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}.$$

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.

Insgesamt ist die kinetische Energie der Leitungselektronen deutlich niedriger als die entsprechende kinetische Energie in einem isolierten Atom. Diese Absenkung der kinetischen Energie ist im Wesentlichen für die metallische Bindung verantwortlich.

5.2.6 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 direkten (gewöhnlichen) Raum konstant. Im reziproken Raum (k-Raum) ist die Zustandsdichte ebenfalls konstant, wie in Kap. 5.2.4 gezeigt.

Anders sieht es aus, wenn wir die Anzahl Zustände als Funktion des Betrages des k-Vektors betrachten. Für die Berechnung dieser Zustandsdichte bestimmen wir zunächst die Anzahl Zustände, deren Wellenzahl kleiner als k ist. Laut Gl. (5.3) ist dies

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

Daraus können wir die Dichte der Zustände berechnen in der Umgebung eines Wellenvektors k, d.h. in einer Kugelschale mit Radien k und $k + dk$:

$$\frac{dN_k}{dk} = \frac{k^2 V}{\pi^2}.$$

Außerdem interessiert die Zustandsdichte im Energieraum. Mit

$$\mathscr{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \rightarrow \quad k^2 = \frac{2m\mathscr{E}}{\hbar^2}$$

erhalten wir für die Anzahl Zustände mit Energie kleiner als $\mathscr{E}$

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

und daraus die Zustandsdichte im Energieraum

$$\begin{aligned}\frac{dN(\mathscr{E})}{d\mathscr{E}} &= V\frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}\frac{d}{d\mathscr{E}}\mathscr{E}^{3/2} \\ &= \frac{\sqrt{2}Vm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{\mathscr{E}}. \end{aligned} \tag{5.5}$$

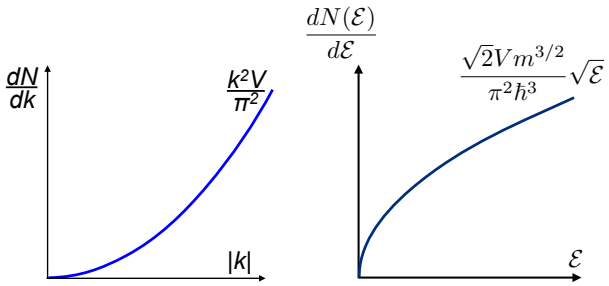

Abbildung 5.9: Zustandsdichte im k-Raum (links) und im Energieraum (rechts).

Die Zustandsdichte steigt also proportional zur Wurzel aus der Energie; sie verschwindet beim Nullpunkt und ist proportional zum Volumen V des Kristalls. Abb. 5.9 zeigt die entsprechenden Größen.

5.3 Thermodynamik des Elektronengases

Das Drude-Modell benutzt die klassische Thermodynamik für die Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen. Dies wäre aber nicht mit dem Pauli-Prinzip vereinbar. Dies wird korrigiert durch die Fermi-Dirac Statistik.

5.3.1 Besetzungswahrscheinlichkeit

Am absoluten Nullpunkt sind die Zustände bis zur Fermienergie mit jeweils zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt, die darüber liegenden Zustände sind leer. In Wirklichkeit befinden sich die Elektronen jedoch immer bei endlicher Temperatur und sind somit thermisch angeregt.

Dieses System kann zusätzliche Energie aufnehmen wenn ein Elektron aus einem Niveau unterhalb der

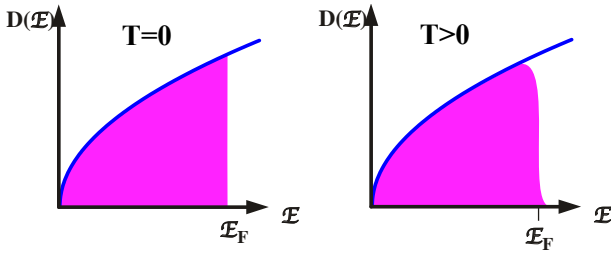

Abbildung 5.10: Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände bei $T = 0$ (links) und $T > 0$ (rechts).

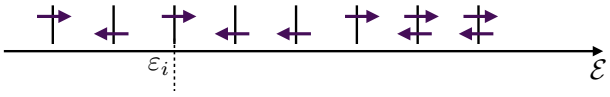

Abbildung 5.11: Beispiel eines N-Elektronen Zustands, mit unterschiedliche besetzten 1-Elektronenzuständen der Energie $\mathscr{E}_i$.

Fermikante in eines oberhalb angeregt wird. Abb. 5.10 zeigt qualitativ diese Umverteilung.

Wir bestimmen nun die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand mit gegebener Energie $\mathscr{E}$ bei einer Temperatur T besetzt ist. Dabei ist es nicht möglich, die Elektronen einzeln zu betrachten, da die Besetzung der Einelektronenzustände aufgrund des Pauliprinzips stark aneinander gekoppelt ist. Wir diskutieren deshalb im Folgenden nicht 1-Elektronenzustände, sondern N-Elektronenzustände. Abb. 5.11 zeigt einen solchen Zustand, welcher als Produktzustand von Einelektronenzuständen gegeben ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein N-Elektronenzustand mit Energie $\mathscr{E}$ besetzt ist, beträgt

$$P_{N(\mathscr{E})} = \frac{e^{-\mathscr{E}/k_BT}}{\sum_\alpha e^{-\mathscr{E}_\alpha/k_BT}}. \tag{5.6}$$

Die Summe im Nenner läuft über alle möglichen Zustände. Sie ist aus der statistischen Thermodynamik als Zustandssumme bekannt uns kann geschrieben werden als

$$\sum_\alpha e^{-\mathscr{E}_\alpha/k_BT} = e^{-F/k_BT} = e^{-(U-TS)/k_BT},$$

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

$$P_{N(\mathscr{E})} = e^{-\mathscr{E}/k_BT} e^{F/k_BT} = e^{-(\mathscr{E}-F)/k_BT}.$$

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

Diesen berechnet man aus der Verteilung (5.6) durch Summation über alle N-Elektronenzustände, in denen der Zustand i besetzt ist,

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

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

Der Zustand i ist entweder besetzt oder leer. Somit kann man die Besetzungswahrscheinlichkeit auch als die Differenz zwischen 1 und der Wahrscheinlichkeit für Nichtbesetzung schreiben:

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

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

Im Modell freier Elektronen ist die Gesamtenergie des N-Elektronen Zustandes durch die Summe der Energien der besetzten 1-Elektronen Zustände gegeben. Wir drücken jetzt die Energie $\mathscr{E}_\gamma^N$ 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, $\mathscr{E}_\gamma^N = \mathscr{E}_\beta^{N+1} - \varepsilon_i$. Damit wird

$$f_i^N = 1 - \sum_\beta P_N(\mathscr{E}_\beta^{N+1} - \varepsilon_i), \tag{5.7}$$

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

$$\frac{P_N(\mathscr{E}_\beta^{N+1} - \varepsilon_i)}{P_{N+1}(\mathscr{E}_\beta^{N+1})} = \frac{e^{-\frac{\mathscr{E}_\beta^{N+1} - \varepsilon_i - F^N}{k_BT}}}{e^{-\frac{\mathscr{E}_\beta^{N+1} - F^{N+1}}{k_BT}}} = e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_BT}}, \tag{5.8}$$

wobei

$$\mu = F^{N+1} - F^N$$

das chemische Potenzial darstellt, d.h. die Ableitung der freien Energie nach der Teilchenzahl,

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}.$$

Diese thermodynamische Zustandsvariable gibt an, wie stark sich die Energie des Systems ändert, wenn die Teilchenzahl N (hier: die Zahl der Elektronen) um eins ändert. Die Besetzungswahrscheinlichkeit hängt also davon ab, ob der Zustand i oberhalb oder unterhalb des chemischen Potenzials liegt.

Aus (5.8) erhalten wir für den Summanden in (5.7)

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

Wir setzen dieses Resultat in die Summe ein und erhalten

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

Diese Summe ist aber gerade die Besetzungswahrscheinlichkeit f_i^{N+1} für den i-ten Zustand in einem System mit $N+1$-Elektronen:

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

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

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

Dies ist die Fermi-Dirac Verteilung, d.h. die Besatzungswahrscheinlichkeit für Fermionen in einem

Zustand der Energie ε_i. Der Term $+1$ im Nenner 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 Eigenschaften der Fermi-Dirac Verteilung

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

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

b) $\varepsilon_i \gg \mu$: Die Exponentialfunktion wird groß gegen 1 und $f_i^N \to e^{-(\varepsilon_i-\mu)/k_B T}$. In diesem Bereich nähert sich die Fermi-Dirac Verteilung der Boltzmann-Verteilung an und fällt exponentiell gegen Null ab.

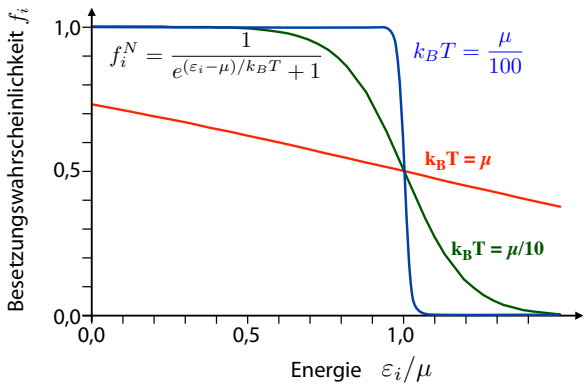

Abbildung 5.12: Fermi-Dirac Besetzungswahrscheinlichkeit bei verschiedenen Temperaturen.

Bei der Temperatur 0 K macht die Fermi-Dirac Verteilung einen abrupten Übergang von 1 nach 0 an der Fermikante : alle Zustände unterhalb von $\mathscr{E}_F$ sind besetzt, alle oberhalb sind leer. 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 Übergangsbereichs wird durch das chemische Potenzial μ bestimmt, welches am absoluten Nullpunkt der Fermienergie entspricht.

Im Gegensatz zur Fermienergie ist das chemische Potenzial aber temperaturabhängig. Man kann die Temperaturabhängigkeit berechnen, indem man aus der Besetzungswahrscheinlichkeit die gesamte Elektronenzahl berechnet:

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

Hier wurde der Index i für die Energie des Einelektronenzustands weggelassen. Für eine feste Elektronenzahl N kann man aus dieser Gleichung das chemische Potenzial μ bestimmen. Dafür entwickelt man die Differenz der Besetzungswahrscheinlichkeiten bei der Temperatur T und bei $T = 0$ K als Taylorreihe um $\mathscr{E} = \mu$. Daraus erhält man für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potenzials in niedrigster Ordnung in T

$$\mu(T) = \mathscr{E}_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \ldots\right).$$

Für alle relevanten Temperaturen gilt $T \ll T_F$, so dass höhere Terme in exzellenter Näherung vernachlässigt werden können.

5.3.4 Die thermische Energie des Elektronengases

Gemäß der klassischen Drude-Theorie sollte die kinetische Energie der Elektronen wie bei Gasteilchen $\frac{3}{2} N k_B T$ sein. Damit sollte die Wärmekapazität also $C_{el} \approx 3R/2$ betragen, unabhängig von der Temperatur. Experimentell beobachtet man aber bei Raumtemperatur einen Wert, der wesentlich niedriger ist, von der Größenordnung <1% des klassischen Wertes, und außerdem temperaturabhängig. Erst die Fermi-Dirac Verteilung löste dieses Problem: Während in einem klassischen Gas eine Temperaturerhöhung um ΔT die Energie jedes Teilchens um $k_B \Delta T/2$

erhöht, können die meisten Leitungselektronen keine Energie von der Größenordnung $k_B T$ aufnehmen, da in diesem Bereich keine leeren Zustände zur Verfügung stehen. Lediglich in der Nähe der Fermikante, in einem Bereich der Breite $\approx k_B T$ um die Fermi-Energie stehen teilweise gefüllte Zustände zur Verfügung. Die Zahl der Elektronen in diesem Bereich liegt in der Größenordnung von T/T_F mal die Zahl 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.

Die Rechnung lässt sich in der Tieftemperatur-Näherung $T \ll T_F$ auch exakter durchführen. Wir berechnen die gesamte Energie U der Elektronen als Summe über die Energie aller besetzten Einelektronenzustände als

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \\ &= \int_0^\infty d\varepsilon\, D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T}+1}, \end{aligned}$$

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

Die thermische Energie U_T des Elektronengases bei der Temperatur T entspricht der Erhöhung dieser Energie bei einer Temperaturänderung $T : 0 \to T$:

$$\begin{aligned} U_T &= U(T) - U(0) \\ &= \int_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon D(\varepsilon). \end{aligned}$$

Das erste Integral wird in 2 Bereiche aufgeteilt:

$$\begin{aligned} U_T &= (\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^\infty) d\varepsilon\, \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \\ &\quad - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon D(\varepsilon) \end{aligned}$$

und die Terme mit den gleichen Integrationsgrenzen werden zusammengefasst:

$$\begin{aligned} U_T &= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon D(\varepsilon)\, (f(\varepsilon) - 1) \\ &\quad + \int_{\varepsilon_F}^\infty d\varepsilon\, \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon). \end{aligned}$$

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, also in den Zuständen, die bei $T = 0$ nicht besetzt sind.

Die Anzahl Elektronen muss dabei konstant bleiben,

$$\begin{aligned} N &= N(T) = N(0) = \int_0^\infty d\varepsilon\, D(\varepsilon) f(\varepsilon) \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, D(\varepsilon). \end{aligned}$$

Diese Identität kann mit der Fermienergie ε_F multipliziert werden:

$$\begin{aligned} & (\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^\infty) d\varepsilon\, \varepsilon_F D(\varepsilon) f(\varepsilon) \\ = & \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon_F D(\varepsilon). \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} U_T &= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, [\varepsilon D(\varepsilon)\, (f(\varepsilon) - 1) \\ &\quad + \varepsilon_F D(\varepsilon) - \varepsilon_F D(\varepsilon) f(\varepsilon)] \\ &\quad + \int_{\varepsilon_F}^\infty d\varepsilon\, [\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) - \varepsilon_F D(\varepsilon) f(\varepsilon)] \\ &= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, (\varepsilon - \varepsilon_F) D(\varepsilon)\, (f(\varepsilon) - 1) \\ &\quad + \int_{\varepsilon_F}^\infty d\varepsilon\, (\varepsilon - \varepsilon_F) D(\varepsilon) f(\varepsilon). \end{aligned}$$

Die entspricht einer Verschiebung des Energienullpunktes: die Energien werden jetzt relativ zur Fermienergie berechnet.

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. Abb. 5.13 zeigt diesen Beitrag in der unteren Kurve.

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 $f(\mathscr{E})$. Wir erhalten deshalb

$$C_{el} = \frac{dU}{dT} = \int_0^\infty d\varepsilon(\varepsilon - \varepsilon_F)D(\varepsilon)\frac{df(\varepsilon)}{dT}.$$

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 durch den Wert an der Fermikante ersetzen, $D(\varepsilon) \to D(\varepsilon_F)$, und aus dem Integral herausziehen:

$$C_{el} = D(\varepsilon_F)\int_0^\infty d\varepsilon(\varepsilon - \varepsilon_F)\frac{df(\varepsilon)}{dT}. \tag{5.9}$$

Für die Berechnung der Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit approximieren wir das chemische Potenzial durch die Fermienergie:

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

Dies ist eine gute Näherung bei niedrigen Temperaturen. Damit wird die Ableitung nach der Temperatur

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

einsetzen in (5.9) ergibt die Wärmekapazität

$$C_{el} = k_BD(\varepsilon_F)\int_0^\infty d\varepsilon\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{k_BT}\right)^2 \cdot\frac{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/k_BT}}{\left(e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/k_BT}+1\right)^2}.$$

Abbildung 5.13 zeigt eine graphische Darstellung des Integranden.

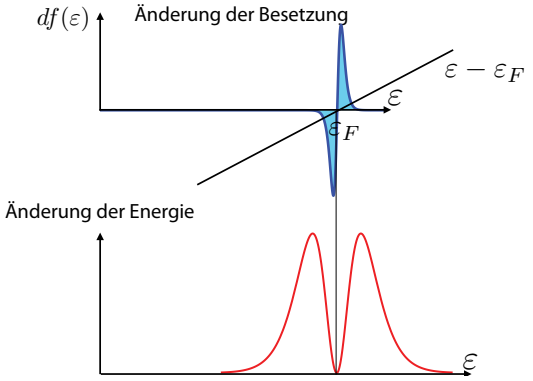

Abbildung 5.13: Änderung der Besetzung und Änderung der Energie bei endlicher Temperatur.

Für die Integration verwendet man die Abkürzung $x = (\varepsilon - \varepsilon_F)/k_BT$ und $d\varepsilon = dx\,k_BT$:

$$\begin{aligned} C_{el} &= k_B^2TD(\varepsilon_F)\int_{-\varepsilon_F/k_BT}^\infty dx\,x^2\frac{e^x}{(e^x+1)^2} \\ &= k_B^2TD(\varepsilon_F)\int_{-\varepsilon_F/k_BT}^\infty dx\,\frac{x^2}{e^x+2+e^{-x}}. \end{aligned} \tag{5.10}$$

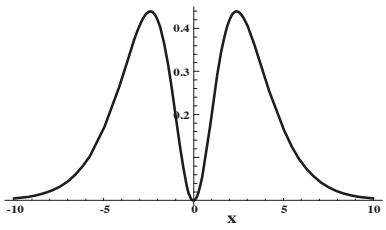

Abbildung 5.14: Grafische Darstellung des Integranden in Gl. (5.10).

Der Integrand fällt für $|x| \gg 1$ exponentiell ab. Für Temperaturen weit unterhalb der Fermitemperatur, $k_BT \ll \varepsilon_F$, d.h. im gesamten interessanten Bereich, kann die untere Integrationsgrenze deshalb auf -∞ gesetzt werden. Das resultierende Integral ist nicht trivial, kann aber bestimmt werden und hat den Betrag $\pi^2/3$. Damit wird

$$C_{el} = k_B^2TD(\varepsilon_F)\frac{\pi^2}{3}.$$

Die Zustandsdichte an der Fermikante erhalten wir aus (5.5)

$$D(\varepsilon_F) = \left.\frac{dN(\mathscr{E})}{d\mathscr{E}}\right|_{\varepsilon_F} = \sqrt{\varepsilon_F} V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}$$

und (5.4)

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

nach Erweiterung mit 1 als

$$\begin{aligned} D(\varepsilon_F) &= \sqrt{\varepsilon_F} V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \varepsilon_F^{-3/2} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3\pi^2 N}{V} \\ &= \frac{3N}{2\varepsilon_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}, \end{aligned}$$

sodass

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F} \tag{5.11}$$

wird. Offenbar wächst die die elektronische Wärmekapazität proportional zur Temperatur und erreicht erst in der Nähe der Fermitemperatur den Wert von Dulong-Petit. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Wärmekapazität somit um etwa das Verhältnis T/T_F geringer.

Gleichung (5.11) wird auch gerne als $C_{el} = \gamma T$ geschrieben. Der theoretische Wert für die Proportionalitätskonstante γ ist

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\pi^2 N_A k_B^2}{2\mathscr{E}_F} = \frac{\pi^2 N_A k_B^2}{2(\hbar^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3}} \\ &= m\frac{(\pi/3)^{2/3} N_A k_B^2}{\hbar^2} n^{-2/3} \end{aligned} \tag{5.12}$$

und hat die Einheit

$$[\gamma] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\,K^2}}.$$

5.3.6 Vergleich Elektronen / Phononen

Gemessen wird nie die elektronische Wärmekapazität alleine, sondern die gesamte Wärmekapazität, welche sich aus einem phononischen und einem elektronischen Teil zusammensetzt. Zwischen der Debye-Temperatur und der Fermitemperatur dominiert somit der phononische Anteil. Für Temperaturen unterhalb der Debye-Temperatur erwarten wir eine Temperaturabhängigkeit der Form

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

Hier stellt γ den elektronischen und A den phononischen Anteil dar. Diese Beziehung stellt man gerne in der in Abb. 5.15 gezeigten Form dar: das Verhältnis C/T wird gegen das Quadrat der absoluten Temperatur aufgetragen.

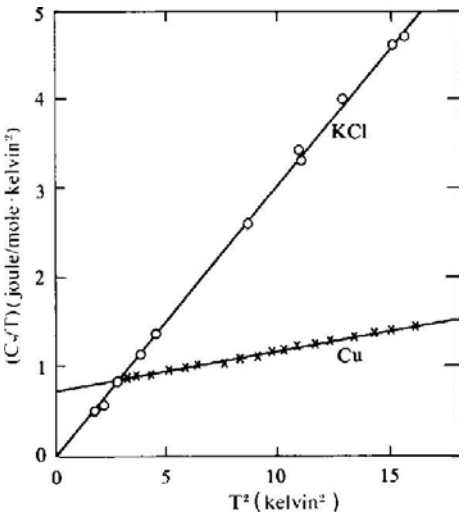

Abbildung 5.15: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten des Isolators KCl und des Metalls Cu.

In dieser Darstellung zeigt der Achsenabschnitt den Beitrag der Elektronen, die Steigung den Beitrag der Phononen. Der elektronische Beitrag sollte also für sehr tiefe Temperaturen dominieren. Abb. 5.15 zeigt dies für Cu. 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

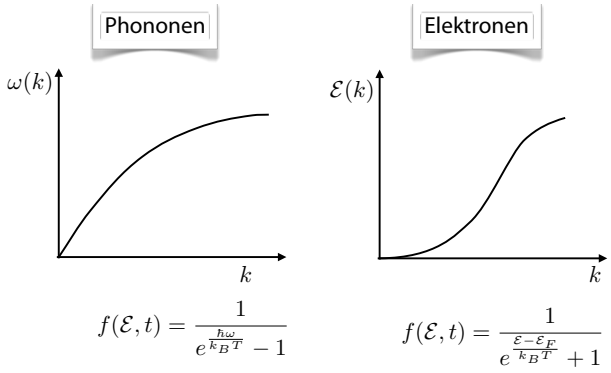

Abbildung 5.16: Vergleich der Dispersion und Statistik für Phononen und Elektronen.

für Elektronen Teilchenzahlerhaltung gilt, da deren Ruhemasse endlich ist. Die unterschiedliche Ruhemasse führt auch zu unterschiedlichen Dispersionsrelationen, wie in Abb. 5.16 dargestellt. 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

Element	γ_{th} $\frac{10^{-4}\mathrm{J}}{\mathrm{Mol\,K^2}}$	γ_{exp} $\frac{10^{-4}\mathrm{J}}{\mathrm{Mol\,K^2}}$	Element	γ_{th} $\frac{10^{-4}\mathrm{J}}{\mathrm{Mol\,K^2}}$	γ_{exp} $\frac{10^{-4}\mathrm{J}}{\mathrm{Mol\,K^2}}$
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			

Tabelle 5.4: Vergleich der theoretischen und experimentellen Wärmekapazitäten einiger Elemente.

Ein Vergleich der gemessenen und berechneten elektronischen Wärmekapazität (→ Tab. 5.4) zeigt, dass die beobachteten Werte in der richtigen Größenordnung liegen, aber nicht quantitativ exakt sind. Dies liegt zum einen daran, dass die Dichte der freien Elektronen teilweise schwierig zu bestimmen ist. Ein Beispiel dafür sind die Übergangsmetalle, wo an der Fermikante sowohl die Elektronen aus den d-Orbitalen, wie auch diejenigen aus den s-Orbitalen beitragen.

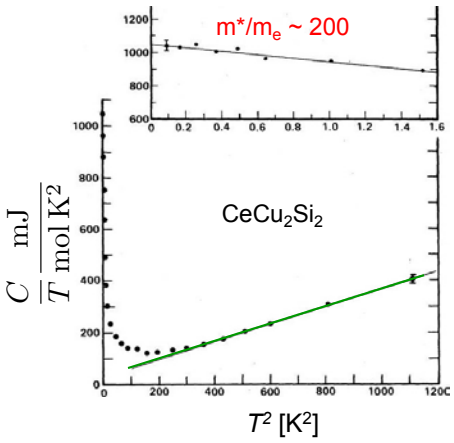

Abbildung 5.17: Wärmekapazität als Funktion der Temperatur für Metalle mit 4f und 5f Elektronen.

Wie Abb. 5.17 zeigt, gibt es viele Verbindungen, bei denen das beobachtete Verhalten stark von der Erwartung abweicht. So steigt hier die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen wieder an.

Laut Gleichung (5.12) ist die Wärmekapazität proportional zur Masse der Elektronen. Deshalb beschreibt den Unterschied zwischen den experimentellen und dem theoretischen Wert der Wärmekapazität gerne über eine Änderung der effektiven Elektronenmasse. 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 Änderungen der effektiven Masse können im Rahmen des Bändermodells als Kopplung an die Atomrümpfe teilweise erklärt werden (→ Kap. 6, Abb. 5.18).

Bei solchen Verbindungen spricht man häufig von “schweren Fermionen”. Sie haben verschiedene in-

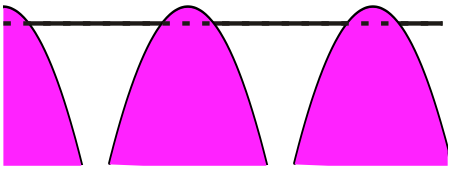

Abbildung 5.18: Gitterpotenzial für schwere Fermionen.

teressante Eigenschaften. So bilden sie eine spezielle Klasse von Supraleitern, die “exotischen Supraleiter”.

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 Fermigeschwindigkeit 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

$$\vec{F} = m\frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -e[\vec{E} + \vec{v}\times\vec{B}]. \qquad (5.13)$$

Im Rahmen der klassischen Mechanik können wir gleichzeitig die Geschwindigkeit schreiben als

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\hbar\vec{k}}{m}.$$

Diese Verhalten würde man auch quantenmechanisch erhalten, wenn man damit ein Wellenpaket beschreibt.

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

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

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 verschoben um eine Distanz, welche linear mit der Zeit wächst. Für das gesamte System von N Elektronen wird der Impuls damit

$$\vec{p} = \sum_n \hbar\vec{k}_n = -Ne\vec{E}t$$

In Wirklichkeit dauert die Beschleunigung der Elektronen nicht beliebig lange, sondern nur bis die Elektronen einen Stoß ausführen. Bei einem Stoß wird kinetische Energie vom Elektron auf das Gitter übertragen. Im Rahmen dieses Modells wird dabei angenommen, dass 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

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

vom thermischen Gleichgewicht unterscheidet. Die Fermikugel im k-Raum wird somit um diesen Betrag

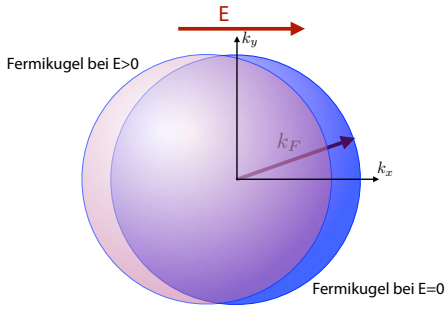

Abbildung 5.19: Verschobene Fermikugel im elektrischen Feld.

gegenüber dem Ursprung verschoben und der resultierende Gesamtimpuls wird

$$\vec{p} = \sum_n \hbar \vec{k}_n = -Ne\vec{E}\tau$$

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:

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

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

$$\sigma = ne^2\frac{\tau}{m}; \quad [\sigma] = \frac{1}{\Omega\mathrm{m}} \tag{5.14}$$

und der Kehrwert

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad [\rho] = \Omega\mathrm{m}$$

ist der spezifische elektrische Widerstand. 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.

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	

Tabelle 5.5: Relaxationszeiten für einige Alkalimetalle in Einheiten von 10^{-14} s.

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 kann unter diesen extremen Bedingungen mehrere Prozent 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[4]-Regel bezeichnet. Dementsprechend kann man die Relaxationszeiten τ unterteilen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{Defekt}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Phonon}}},$$

wobei τ_{Defekt} die Zeit bis zur Streuung an einem Defekt bezeichnet und τ_{Phonon} die Zeit bis zur Streuung an einem Phonon. Die letztere ist stark von der Temperatur abhängig, die erstere nicht. Deshalb wird der Widerstand bei Raumtemperatur hauptsächlich durch Streuung an Phononen verursacht, während bei tiefen Temperaturen Stöße mit Gitterfehlern und Fremdatomen dominieren.

[4] Nach Augustus Matthiessen (1831 - 1870)

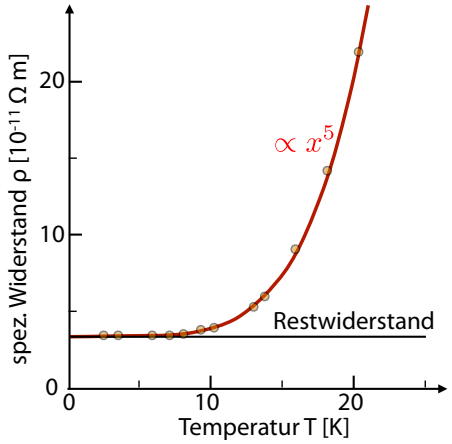

Abbildung 5.20: Tieftemperaturverhalten des spezifischen Widerstandes.

Da die Phononen bei tiefen Temperaturen verschwinden, bleibt dann nur noch der Beitrag der Kristallfehler zurück. Dieser Beitrag ist je nach Probe unterschiedlich. Abb. 5.20 zeigt den temperaturabhängigen Widerstand, welcher bei tiefen Temperaturen in einen konstanten Wert übergeht.

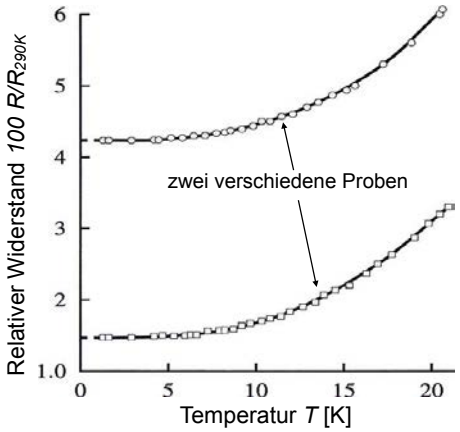

Abbildung 5.21: Tieftemperaturverhalten des spezifischen Widerstandes für zwei unterschiedliche Proben aus Kalium.

Abb. 5.21 zeigt 2 Datensätze, welche an unterschiedlichen Proben von Kalium gemessen wurden. Im Tieftemperaturbereich tragen vor allem Gitterfehler bei, welche bei den beiden Proben in unterschiedlichem Maße vorhanden sind. Über solche Messungen kann man die Konzentration von Verunreinigungen bestimmen. Typische Widerstandswerte für Fremdatome liegen bei etwa $10^{-6}\,\Omega$cm pro Atom-% Verunreinigung.

5.4.3 Streuung an Phononen

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

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{k'} \pm \hbar\omega(k - k'),$$

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.

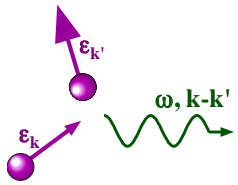

Abbildung 5.22: Elektron-Phonon Streuung.

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, $\hbar\omega \ll k_B T$, 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 $\propto T$ zu.

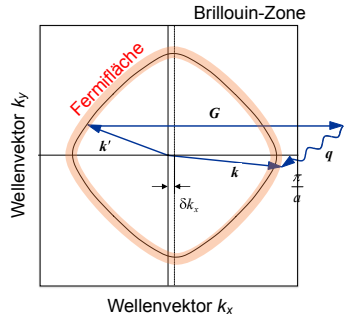

Abbildung 5.23: Umklapp-Streuprozess.

5.4.4 Temperaturabhängigkeit

Bei Temperaturen in der Nähe der Debye-Temperatur spielen Umklapp-Prozesse ($G \neq 0$) eine wichtige Rolle. Abb. 5.23 zeigt schematisch die Streuung eines Elektrons von einem Zustand nahe der Fermikante. Unter Erzeugung eines Phonons und eines Gittervektors streut das Elektron praktisch auf die entgegengesetzte Seite der Fermifläche. Der für eine Rückwärtsstreuung erforderliche Phononenimpuls muss bei weitem nicht so groß sein wie bei einem Normal-Prozess. Dafür werden Phononen mit Energien in der Größenordnung der halben Debye-Energie benötigt. Deren Zahl nimmt mit abnehmender Temperatur exponentiell ab. Umklapp-Prozesse sind bei "mittleren" Temperaturen relevant.

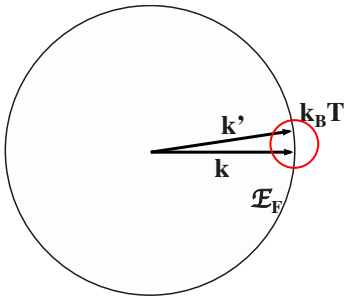

Abbildung 5.24: Streuprozess nahe bei der Fermikante.

Bei Temperaturen deutlich unterhalb der Debye-Temperatur sind werden Normal-Prozesse wichtiger als Umklapp-Prozesse. Im Rahmen des einfachen Modells von Kapitel 4.4.9 können wir abschätzen, dass die Zahl der Phononen mit Frequenz $\omega \approx k_B T/\hbar$ mit T^2 abnimmt. Die Wahrscheinlichkeit, dass solche Streuprozesse stattfinden, sinkt außerdem mit $1/T$, da Phononen mit großer Wellenlänge eine geringere Wahrscheinlichkeit für einen Absorptions-/Emissionsprozess besitzen.

Die Energie eines Elektrons an der Fermikante (~10 eV) ist viel größer als die Energie des entsprechenden Phonons ($\approx k_B T \approx 25$ meV bei Raumtemperatur). Für die Elektronen sind diese Streuprozesse somit beinahe elastisch, sie bleiben in der Nähe der Fermikante. Dadurch wird der Streuwinkel bei Normalprozessen gering, d.h. die Elektronen streuen fast vollständig in Vorwärtsrichtung. Sie werden dadurch nicht mehr vollständig thermalisiert, sondern ihre Geschwindigkeit sinkt proportional zu $1 - \cos\alpha$, wobei α der Streuwinkel ist. Wie in Abb. 5.24 dargestellt, ist dieser proportional zur Wellenzahl k_P 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 Abb. 5.20 qualitativ überprüft werden.

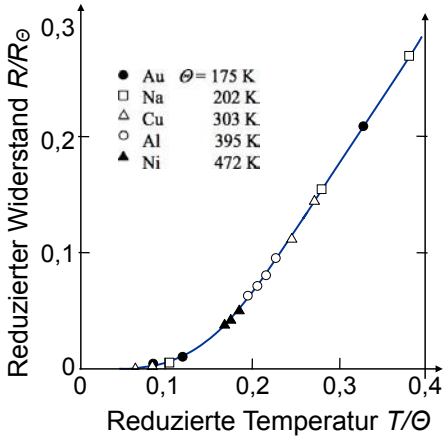

Abbildung 5.25: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für verschiedene Metalle.

Abb. 5.25 zeigt die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für verschiedene Metalle. Dabei sind Temperatur und Widerstand auf die Debye-Temperatur reduziert. Im oberen Bereich ist das Verhalten linear, im Tieftemperaturbereich $\propto T^5$.

5.4.5 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

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

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

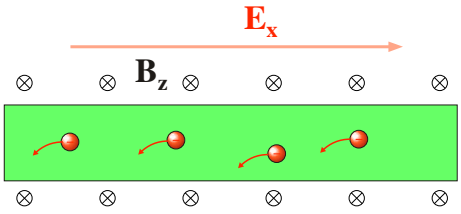

Abbildung 5.26: Bewegung von Elektronen in gekreuzten E/B Feldern.

Wir betrachten den Fall, wo ein Magnetfeld parallel zur z-Achse angelegt ist, $\vec{B} = (0,0,B)$. Dann wird

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

und die Bewegungsgleichungen für die drei Geschwindigkeitskomponenten werden

$$\begin{aligned} m\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right) v_x &= -e(E_x + Bv_y) \\ m\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right) v_y &= -e(E_y - Bv_x) \\ m\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right) v_z &= -eE_z. \end{aligned}$$

Daraus können wir die stationären Geschwindigkeiten bestimmen:

$$\begin{aligned} v_x &= -\frac{e\tau}{m}E_x - \omega_c\tau v_y \\ v_y &= -\frac{e\tau}{m}E_y + \omega_c\tau v_x \\ v_z &= -\frac{e\tau}{m}E_z, \end{aligned} \qquad (5.15)$$

wobei

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \qquad (5.16)$$

die Zyklotronfrequenz darstellt. Offenbar verlaufen die Bahnen der Elektronen jetzt nicht mehr parallel zum elektrischen Feld, sondern werden in der xy-Ebene abgelenkt. Der Ablenkwinkel ist durch das Produkt $\omega_c\tau$ aus Zyklotronfrequenz und Stoßzeit gegeben. Dies wird als Hall[5]-Effekt bezeichnet.

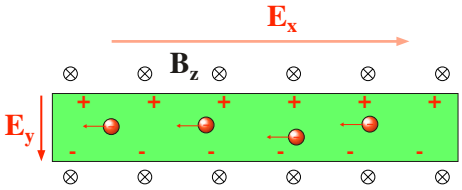

Abbildung 5.27: Gleichgewichts-Ladungsverteilung in gekreuzten E/B Feldern.

Wir betrachten nun den Fall, dass ein Strom entlang der x-Achse 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 y-Richtung erhalten, wenn diese Lorentzkraft durch eine entgegengerichtete Coulomb-Kraft, d.h. durch ein elektrisches Feld kompensiert wird. Gemäß Gleichung (5.15) bedingt dies für den stationären Fall, dass

$$v_x = -e\frac{\tau}{m}E_x \qquad (5.17)$$

und

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

Auflösen nach E_y ergibt

$$E_y = \omega_c v_x \frac{m}{e}.$$

Mit dem stationären Wert von v_x (5.17) wird daraus

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

Wenn wir den Ausdruck (5.16) für die Zyklotronfrequenz verwenden, entspricht dies

$$E_y = -E_x B\frac{e\tau}{m}. \qquad (5.18)$$

[5] Edwin Herbert Hall (1855 - 1938)

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

5.4.6 Hall-Konstante

Als Hall-Konstante

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B}$$

bezeichnet man das Verhältnis der Spannung zum Produkt aus Stromdichte j_x und Magnetfeldstärke B. Wir schreiben die Stromdichte als das Produkt aus Driftgeschwindigkeit v_x und Ladungsdichte $-en$ und erhalten

$$j_x = -env_x = \frac{ne^2\tau}{m} E_x.$$

Mit der Beziehung (5.18) zwischen E_x und E_y erhalten wir

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

d.h. sie entspricht der inversen Ladungsdichte und ist für freie Elektronen negativ. Je niedriger die Dichte der Ladungsträger, desto größer ist also die Hall-Konstante und damit die Hall Spannung E_y. Dies kann man qualitativ so verstehen, dass der gleiche Strom bei niedriger Ladungsträgerdichte nur durch eine höhere Geschwindigkeit und damit durch eine höhere Lorentzkraft erreicht wird. Die Hall-Konstante ist eine Möglichkeit, die Ladungsträgerkonzentration n experimentell zu bestimmen. Sie ist unabhängig von B und für freie Elektronen immer negativ.

Tabelle 5.6 zeigt einige Hall-Konstanten bei tiefen Temperaturen, jeweils als Verhältnis aus der Ladungsdichte zur gemessenen Hall-Konstanten. Offenbar passt diese einfache Theorie recht gut für die Alkalimetalle, weniger gut für die Edelmetalle, und für die letzten vier Elemente gar nicht.

Die Messung der Hall-Konstante (→ Abb. 5.28) dient deshalb auch zur experimentellen Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration.

Eine andere Anwendung des Hall-Effekts ist die Messung der Magnetfeldstärke, z.B. über Gleichung (5.18). Dafür muss der Sensor zuerst kalibriert werden, da die Ladungsträgerdichte und die Stoßzeit herstellungsmässig und temperaturabhängig variieren.

Metall	# Valenz-elektronen	$\frac{-1}{R_H ne}$
Li	1	0.8
Na	1	1.2
K	1	1.1
Rb	1	1.0
Cs	1	0.9
Cu	1	1.5
Ag	1	1.3
Au	1	1.5
Be	2	-0.2
Mg	2	-0.4
In	3	-0.3
Al	3	-0.3

Tabelle 5.6: Beispiele von Hall-Konstanten.

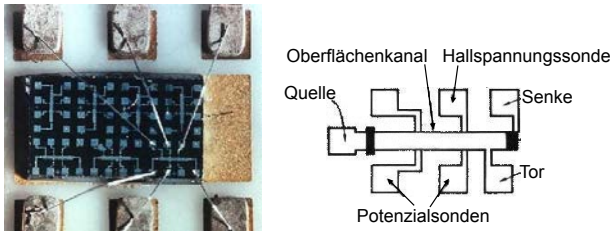

Abbildung 5.28: Messanordnung für die Messung von Hall-Spannungen.

Die Hall Konstante hat auch das gleiche Vorzeichen wie die Ladung der beweglichen Teilchen. 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 wird in Kapitel 7 behandelt.

5.4.7 Der Quanten-Hall-Effekt

Eine besondere Art des Hall-Widerstandes tritt auf bei tiefen Temperaturen in zweidimensionalen Elektronensystemen. In diesem Fall ist der Hall-Widerstand nicht mehr proportional zum Magnetfeld, sondern er nimmt in Stufen zu.

Wie in Abb. 5.29 gezeigt, betrifft dies sowohl den longitudinalen Widerstand, also den Spannungsver-

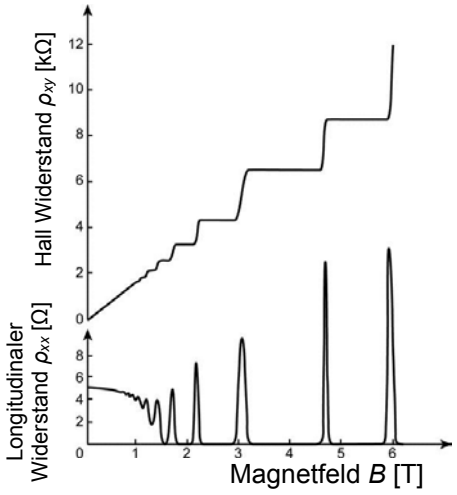

Abbildung 5.29: Hall Widerstand von AlGaAs/GaAs bei T=8 mK als Funktion der Magnetfeldstärke.

lust über der Probe dividiert durch den Strom, wie auch den Hallwiderstand, also die Spannung senkrecht zur Probe dividiert durch den Strom. Der longitudinale Widerstand verschwindet, außer für bestimmte Werte des Feldes, während der transversale Widerstand bei diesen Werten stufenförmig zunimmt. Die Plateauwerte zwischen den Stufen sind unabhängig von der Probe oder den Materialeigenschaften. Ihre Werte sind

$$\rho_H = \frac{h}{i\,e^2} = \frac{R_K}{i},\ i \in \mathbb{N}.$$

Die Klitzing[6]-Konstante R_K hat den Wert

$$R_K = \frac{h}{e^2} \approx \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{(1,60 \cdot 10^{-19})^2}\Omega \approx 25,812807\,\mathrm{k}\Omega$$

und wird inzwischen zur Norm-Definition des elektrischen Widerstandes verwendet.

Dieser Effekt wird auch als integraler Quanten-Hall-Effekt (QHE) bezeichnet, weil die Nenner ganze Zahlen sind. Dementsprechend findet man auch einen gebrochenzahligen, fraktionalen oder fraktionierten QHE, bei dem die Nenner die Form von Brüchen annehmen. Beide Fälle können durch die Bildung von Zuständen erklärt werden, bei denen die Flussquanten und Elektronen Quasiteilchen bilden, wobei beim gebrochenzahligen QHE mehrere Elektronen beteiligt sind.

[6] Klaus von Klitzing (*1943) Nobelpreis 1985

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. Wie in Kapitel 4 ist auch hier der Ansatz aus der kinetischen Gastheorie

$$\lambda = \frac{1}{3} C v \ell$$

für die Wärmeleitung λ eines idealen Gases mit Wärmekapazität C, Geschwindigkeit v und mittlerer freier Weglänge ℓ. Wir benutzen den Ausdruck (5.11) für die elektronische Wärmekapazität

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

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. Diese sollten auch den dominanten Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit liefern. Dementsprechend setzen wir für die Geschwindigkeit die Fermigeschwindigkeit v_F ein und für die mittlere freie Weglänge das Produkt aus Fermi-Geschwindigkeit und Stoßzeit, $\ell = v_F\,\tau$. Damit wird die Wärmeleitfähigkeit

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{3} C_{el}\, v_F^2\, \tau \\ &= \frac{1}{3}\frac{\pi^2}{2} k_B n \frac{T}{T_F} v_F^2 \tau. \end{aligned}$$

Die Fermi-Geschwindigkeit v_F ist eine Funktion der Fermi-Energie

$$v_F^2 = \frac{2\varepsilon_F}{m} = \frac{2k_B T_F}{m}.$$

Damit wird die Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 n T \tau}{m}. \tag{5.19}$$

5.5.2 Temperaturabhängigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit sollte also proportional zur Temperatur und zur mittleren Stoßzeit τ sein. Die Stoßzeit ist stark temperaturabhängig und diese Abhängigkeit überwiegt bei Temperaturen über 20 K.

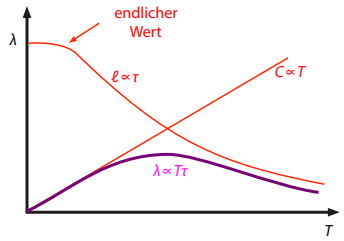

Abbildung 5.30: Verhalten der Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen.

Abb. 5.30 zeigt qualitativ das erwartete Verhalten für die freie Weglänge, die Wärmekapazität und deren Produkt. Bei tiefen Temperaturen wird die Stoßzeit konstant und die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung wird durch die Wärmekapazität bestimmt, welche $\propto T$ ist.

Abb. 5.31 zeigt als Beispiel die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer als Funktion der Temperatur. Sie geht offenbar 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 nimmt die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen nicht mit T^3, sondern mit T ab.

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 dielektrische Materialien,

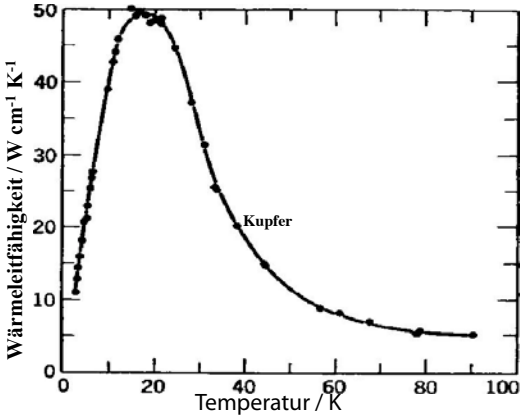

Abbildung 5.31: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer.

wie z.B. 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.

5.5.3 Vergleich elektrische / thermische Leitfähigkeit

Man kann die thermische Wärmeleitfähigkeit (5.19) mit der elektrischen Leitfähigkeit (5.14)

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

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,

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

sollte direkt proportional zur Temperatur T sein. Diese Beziehung wird als Wiedemann-Franz[7] Gesetz bezeichnet. Dividiert man auch durch die Temperatur, berechnet also

$$L = \frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2{,}45 \cdot 10^{-8}\,\frac{\mathrm{W\Omega}}{\mathrm{K}^2},$$

[7] nach Gustav Heinrich Wiedemann (1826 - 1899) und Rudolph Franz (1826 - 1902)

so erhält man eine materialunabhängige Konstante L, welche als Lorenz-Zahl bezeichnet wird. Damit kann man das Wiedemann-Franz Gesetz als

$$\frac{\lambda}{\sigma} = LT$$

schreiben.

$L \cdot 10^8$ Watt Ω/K^2			$L \cdot 10^8$ Watt Ω/K^2		
Metall	0° C	100° C	Metall	0° C	100° C
Ag	2,31	2,37	Pb	2,47	2,56
Au	2,35	2,40	Pt	2,51	2,60
Cd	2,42	2,43	Sn	2,52	2,49
Cu	2,23	2,33	W	3,04	3,20
Mo	2,61	2,79	Zn	2,31	2,33

Tabelle 5.7: Gemessene Werte für die Lorenzzahl bei unterschiedlichen Metallen.

Tabelle 5.7 zeigt einige Werte für die Lorenz-Zahl. Sie liegen im Bereich $2.3 < L < 2.6 \cdot 10^{-8}$ WΩ/K^2, stimmen also recht gut mit dem theoretischen Wert überein, was als Bestätigung des Modells des freien Elektronengases betrachtet werden kann.

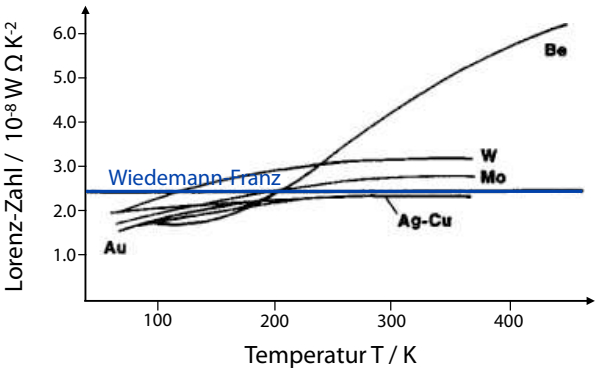

Abbildung 5.32: Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl.

Abb. 5.32 vergleicht die Temperaturabhängigkeit der Lorenzzahl für einige Elemente mit dem theoretisch temperaturunabhängigen Wert.

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 und führt deshalb zu Abweichungen vom Wiedemann-Franz Gesetz. Mit sinkender Temperatur durchläuft die Lorenz-Zahl oft ein Minimum. Abb. 5.33 zeigt als Beispiel die Daten für Kupfer. Der Grund dafür

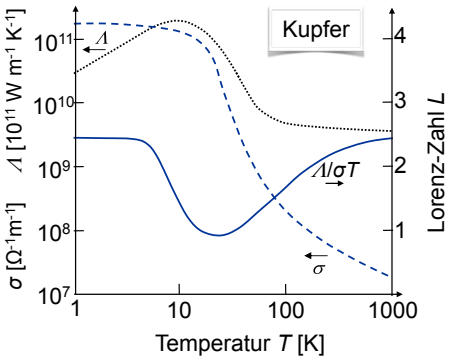

Abbildung 5.33: Temperaturabhängigkeit von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit von Kupfer, sowie der Lorenzzahl.

sind die unterschiedlichen Stoßzeiten beim elektrischen und thermischen Transport.

5.5.4 Thermoelektrische Effekte

Das verwendete Modell geht davon aus, dass Elektronen bei Stößen thermalisieren, d.h. dass ihre Energieverteilung sich an die lokale Temperatur anpasst. Da heissere Elektronen eine (geringfügig) höhere Geschwindigkeit haben als kalte, ist der Transport von Elektronen zwischen zwei Punkten unterschiedlicher Temperatur asymmetrisch: Elektronen, die vom heissen zum kalten Punkt fließen, haben eine höhere Geschwindigkeit als diejenigen in umgekehrter Richtung. Damit erfolgt netto ein Ladungstransport in Richtung zum kalten Ende. Dieser hält an, bis der thermische Gradient durch einen elektrischen Gradienten ausgeglichen wird. Ein Temperaturgradient erzeugt deshalb eine Spannungsdifferenz

$$\vec{E} = Q\vec{\nabla}T \quad [Q] = \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{K}}.$$

Dieser sogenannte thermoelektrische Effekt (auch Seebeck[8]-Effekt genannt) unterscheidet sich zwischen verschiedenen Metallen.

Er kann z.B. gemessen werden, indem man die Enden von zwei unterschiedlichen Metallen kontaktiert

[8] Thomas Johann Seebeck (1770 – 1831)

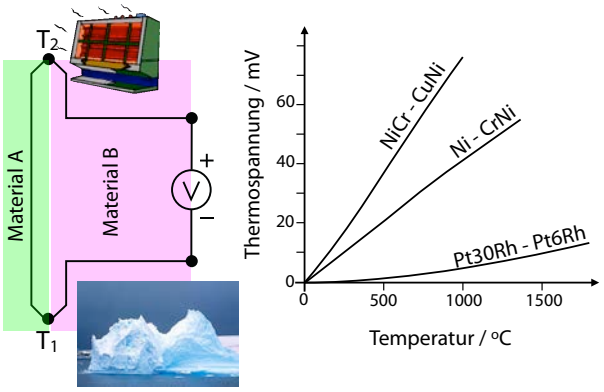

Abbildung 5.34: Anordnung zur Messung von Thermospannungen und temperaturabhängige Thermospannungen, normiert auf die Werte bei 0°C.

und die Kontaktpunkte auf unterschiedliche Temperaturen bringt und die resultierende Spannung misst. Typische thermoelektrische Koeffizienten liegen im Bereich von $Q \approx \mu$V/K. Abb. 5.34 zeigt das Messprinzip und die Thermospannungen als Funktion der Temperatur für drei unterschiedliche Kombinationen von Metallen.

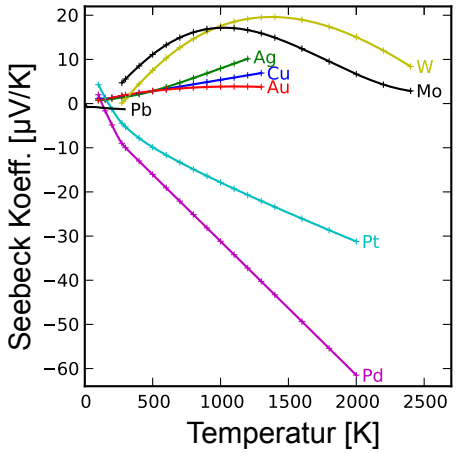

Abbildung 5.35: Seebeck-Koeffizienten unterschiedlicher Metalle als Funktion der Temperatur.

Prinzipiell ist die Kopplung zwischen elektrischem und thermischem Transport eine Materialeigenschaft. Allerdings ist sie als absolute Größe schwierig zu messen. Man verwendet deshalb Paare von Metallen, wie in Abb. 5.34 gezeigt. Vergleicht man Paare mit einem festen Referenzmaterial (meist Platin), so lassen sich aber die Werte für einzelne Materialien bestimmen. Abb. 5.35 zeigt die thermoelektrischen Koeffizienten einiger Metalle als Funktion der Temperatur. Typische Werte für Metalle sind $10^{-5} \ldots 10^{-6}$V/K. Wesentlich größere Werte, im Bereich von mV/K findet man bei Halbleitern.

Der Effekt kann prinzipiell zur Stromerzeugung genutzt werden, hat aber einen relativ niedrigen Wirkungsgrad. Eine wichtige Anwendung liegt in der Messung von Temperaturen (Thermoelemente).

5.6 Kollektive Phänomene

Das Modell des freien Elektronengases geht, wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, davon aus, dass zwischen den Elektronen keine Wechselwirkungen existieren. Dieses Modell der freien und unabhängigen Elektronen funktioniert erstaunlich gut. Dieses Unterkapitel befasst sich mit der Frage, weshalb das funktioniert und wo die Grenzen liegen.

5.6.1 Abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung

Einer der Gründe für den Erfolg des Modells der unabhängigen Elektronen ist, dass die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen von den anderen weitgehend abgeschirmt wird. Das gleiche gilt für positive Ladungen. In beiden Fällen kann der Effekt über eine Änderung in der Abstandsabhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung beschrieben werden.

Wird eine positive Ladung in die Leitungselektronen eingebracht, so verschieben sich die Elektronen in Richtung dieser Ladung.

Die zusätzliche Ladungsdichte, welche diesen Abschirmeffekt bewirkt, kann über die Thomas-Fermi Näherung berechnet werden. Dazu betrachtet man die Umgebung der positiven Ladung im Energieraum. Hier werden sämtliche Zustände um die Energie $-eU$ abgesenkt, wobei U das Zusatzpotenzial der Störung darstellt. Dadurch gelangt der in Abb. 5.37 rot eingezeichnete Bereich unter die Fermienergie

Abbildung 5.36: Abschirmung einer positiven Ladung durch die Leitungselektronen.

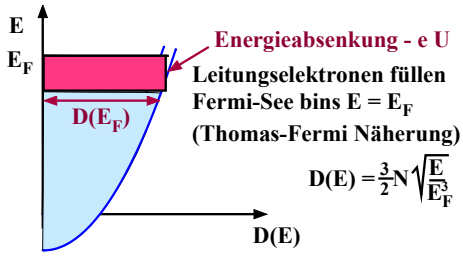

Abbildung 5.37: Abschätzung der zusätzlichen Ladungsdichte.

und wird durch Elektronen von außerhalb des Bereiches aufgefüllt. Die positiv geladene Störung wird somit durch die zusätzliche Elektronendichte teilweise kompensiert.

Die Anzahl zusätzlicher Elektronen, $\delta n V$ kann als Integral über die Zustandsdichte der zusätzlich besetzten Zustände berechnet werden. Die Dichte an Zuständen als Funktion der Energie $\mathscr{E}$ nimmt mit der Wurzel aus der Energie zu,

$$D(\mathscr{E}) = \frac{3}{2} N \sqrt{\frac{\mathscr{E}}{\mathscr{E}_F}}.$$

Die Fläche des roten Rechtecks kann damit berechnet werden als Produkt aus Breite $D(\varepsilon_F)$ und Höhe eU;

$$\delta n = \frac{eU D(\varepsilon_F)}{V} = eU \frac{3}{2} n_0 \frac{1}{\varepsilon_F}.$$

Hier bezeichnet n_0 die Elektronendichte ohne die Störung.

Da δn von U und U von δn abhängt, benötigen wir eine selbstkonsistente Lösung. Diese erhalten wir

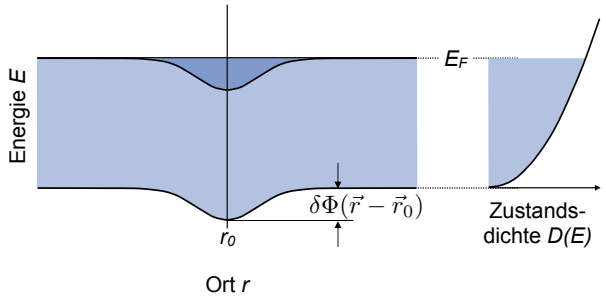

Abbildung 5.38: Lokale Änderung von Potenzial und Elektronendichte durch eine zusätzliche Ladung bei $\vec{r}_0$.

aus der Poisson-Gleichung: Die eingeschlossene Ladung wirkt als Quelle des elektrischen Feldes,

$$\begin{aligned} \nabla^2 U &= -\frac{1}{\varepsilon_0}(\rho(r) - \rho_0) = \frac{e\,\delta n}{\varepsilon_0} \\ &= U \frac{3e^2 n_0}{2\,\varepsilon_0\,\varepsilon_F} = \lambda^2 U \end{aligned}$$

mit

$$\lambda^2 = \frac{3e^2 n_0}{2\,\varepsilon_0\,\varepsilon_F}.$$

Für eine isotrope Ladungsverteilung können wir den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten schreiben als

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}.$$

Die Gleichung

$$\nabla^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial U}{\partial r} = \lambda^2 U$$

hat die Lösung

$$U(r) = -\frac{e}{r} e^{-\lambda r} = -\frac{e}{r} e^{-r/r_A}. \tag{5.20}$$

Die Abschirmung führt also dazu, dass die $1/r$ Abhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung durch einen zusätzlichen exponentiellen Term verstärkt wird. Abb. 5.39 vergleicht die beiden Funktionen. Somit fällt das Feld deutlich schneller ab (exponentiell statt 1/r). Die Abschirmlänge beträgt

$$r_A = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon_0\,\varepsilon_F}{3e^2 n_0}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{e^2 \mathscr{D}(\mathscr{E}_F)}}, \tag{5.21}$$

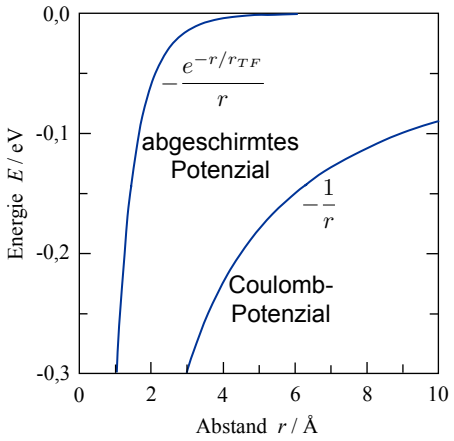

Abbildung 5.39: Vergleich des abgeschirmten mit dem normalen Coulomb-Potenzial.

wobei

$$\mathscr{D}(\mathscr{E}) = 2\frac{D(\mathscr{E})}{V}$$

die Zustandsdichte pro Volumen bezeichnet. Da die Fermienergie selber proportional ist zu $n_0^{2/3}$ und die Zustandsdichte zu $n_0^{1/3}$ nimmt somit die Abschirmlänge mit zunehmender Elektronendichte wie $r_A \propto n_0^{-1/6}$ ab.

Ein typischer Wert für die Abschirmlänge ist $r_A \approx 0,55$ Å bei einer Elektronendichte $n_0 = 8,5 \cdot 10^{28}\mathrm{m}^{-3}$, was dem Wert von Kupfer entspricht. In Metallen ist die Abschirmung aufgrund der hohen Elektronendichte besonders effektiv.

5.6.2 Metall-Isolator Übergang

Das Phänomen der Abschirmung kann auch als qualitatives Argument für die Unterscheidung zwischen Metallen und Isolatoren genutzt werden. In Metallen existieren frei bewegliche Elektronen, in Isolatoren sind alle Elektronen lokal gebunden. Mit zunehmender Lokalisierung der Elektronen nimmt ihre kinetische Energie zu. Dies kann dazu führen, dass sie nicht mehr im Potenzial gebunden sind.

Um zu sehen, wann das geschieht, muss die Schrödingergleichung für das Potenzial (5.20) gelöst werden. Analytisch ist das nicht möglich, aber numerische Methoden zeigen, dass gebundene Lösungen existieren, falls $r_A > 0,84\,a_0$ ist, mit dem Bohr-Radius a_0.

Laut Gleichung (5.21) ist die Abschirmlänge eine Funktion der Zustandsdichte an der Fermikante. Die Fermienergie kann geschrieben werden als

$$\mathscr{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{a_0 e^2}{8\varepsilon_0} 3^{2/3}\pi^{1/3} n^{2/3}$$

Hier wurde der Bohr'sche Radius

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

verwendet. Damit wird (5.21) zu

$$\begin{aligned} r_A^2 &= \frac{2}{3}\frac{\varepsilon_0}{e^2 n}\frac{a_0 e^2}{8\varepsilon_0} 3^{2/3}\pi^{1/3} n^{2/3} \\ &= \frac{3^{2/3}\pi^{1/3}}{12}\frac{a_0}{n^{1/3}} \approx \frac{1}{4}\frac{a_0}{n^{1/3}}. \end{aligned}$$

Der kritische Wert ist somit

$$r_A^2 = (0,84\,a_0)^2 = \frac{1}{4}\frac{a_0}{n^{1/3}}.$$

Aufgelöst nach der kritischen Dichte erhält man

$$n = \left(\frac{1}{a_0 4\cdot 0,84^2}\right)^3 = \left(\frac{1}{a_0 2,8}\right)^3 = \frac{1}{22\,a_0^3}.$$

Für einen Isolator muss somit gelten, dass die Elektronendichte n kleiner sein muss als

$$n < \frac{0,045}{a_0^3}.$$

Für ein kubisch primitives Gitter mit einem freien Elektron pro Einheitszelle muss die Kantenlänge der Einheitszelle $a > 2,8\,a_0$ sein, damit ein Isolator vorliegt.

Die Elektronendichte kann auf verschiedene Weisen variiert werden, z.B. durch Anwendung von Druck, Temperatur oder Magnetfeldern, oder durch Dotierung. Damit ist es möglich, ein System von einem isolierenden in einen leitenden Zustand zu bringen. So gibt es Hinweise, dass Wasserstoff unter hohem Druck die kritische Dichte erreicht und metallisch

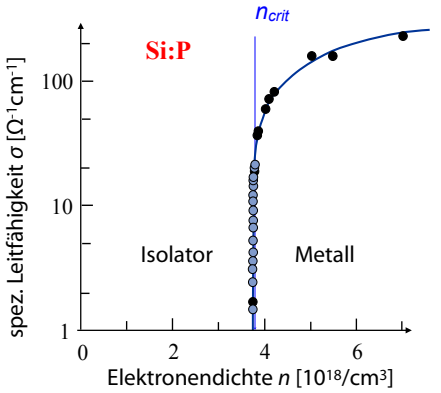

Abbildung 5.40: Metall-Isolator Übergang in Silizium durch Dotierung mit Phosphor.

wird. Dies Art von Phasenübergängen wird auch als Mott[9]-Übergang bezeichnet.

Abb. 5.40 zeigt für den Fall von Silizium, wie eine zunehmende Dotierung mit Phosphor die Ladungsträgerdichte so stark erhöht, dass das System vom Isolator zum Metall wird.

5.6.3 Quantisierte elektronische Anregungszustände

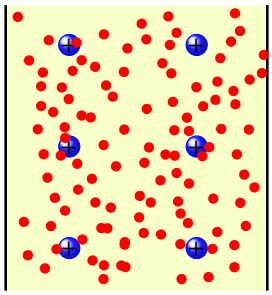

Abbildung 5.41: Elektronengas.

Da die Valenz-Elektronen in einem Metall frei beweglich sind, können sie auch zum Schwingen angeregt werden. Wir diskutieren hier kollektive Schwingungen der Elektronen. Wird ein einzelnes Elektron um die Distanz x aus der Ruhelage ausgelenkt, so erzeugt es einen elektrischen Dipol der Größe $p(x) = ex$. Wird ein Elektronengas der Dichte n ausgelenkt, so entsteht eine elektronische Polarisation

$$P(x) = nex.$$

Diese Polarisation entspricht einem zusätzlichen elektrischen Feld

$$E(x) = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}P(x) = \frac{ne}{\varepsilon\varepsilon_0}x.$$

Dieses elektrische Feld wirkt als Kraft auf die Elektronen. Wir erhalten die Bewegungsgleichung

$$m_e\ddot{x} = -eE(x) = -\frac{ne^2}{\varepsilon\varepsilon_0}x.$$

Dies entspricht einem harmonischen Oszillator

$$\ddot{x} = -\omega_p^2 x,$$

wobei die Plasmafrequenz ω_p gegeben ist durch

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e\varepsilon\varepsilon_0}}.$$

Quantenmechanisch sind die Energiezustände eines harmonischen Oszillators gegeben als

$$\mathscr{E}_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega_p.$$

Da die Plasmafrequenz ein 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 Plasmafrequenz liegen im Bereich von einigen (3-20) eV.

5.6.4 Messung der Plasmafrequenz

Die Plasmonenfrequenzen können gemessen werden, indem man die entsprechende Probe mit Elektronen bestrahlt. Diese stoßen mit den freien Elektronen der Probe und regen dadurch Plasmonen an. Dadurch verlieren die Elektronen des Strahls Energie.

[9] Sir Nevill Francis Mott (1905 - 1996)

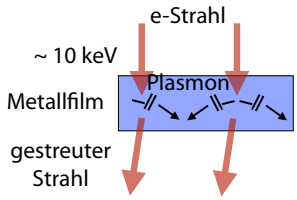

Abbildung 5.42: Prinzip der Messung von Plasmonenenergien.

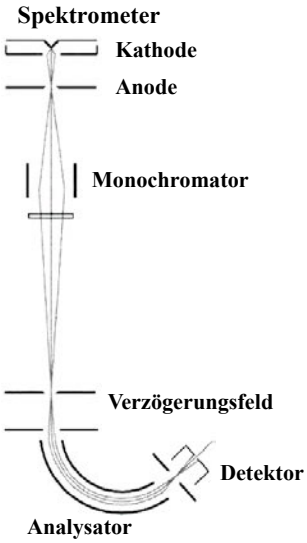

Abbildung 5.43: Apparatur für die Messung von Plasmonenenergien.

Für die Messung des Energieverlustes in der Probe benötigt man ein hochauflösendes Elektronenspektrometer, welches die kinetische Energie der transmittierten Elektronen misst. Abb. 5.43 zeigt den entsprechenden Messaufbau.

Abb. 5.44 zeigt ein typisches Verlustspektrum, welches an einem dünnen Aluminiumfilm gemessen wurde. In diesem Fall wurden die zurückgestreuten Elektronen analysiert. Man findet Resonanzen, welche der Erzeugung von $n = 1, 2, \ldots$ Plasmonen entsprechen. Die Resonanzen sind überdies aufgespalten: an der Oberfläche ist die Plasmonenfrequenz geringer als im Volumen.

Tabelle 5.8 vergleicht einige gemessene und berechnete Plasmonenenergien. Die Übereinstimmung ist

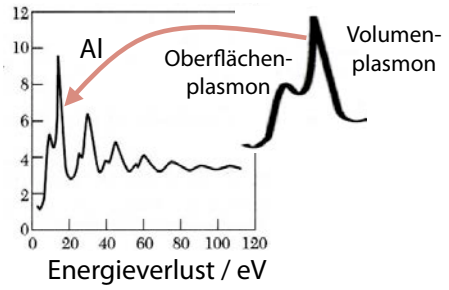

Abbildung 5.44: Plasmonenspektrum von Aluminium mit Aufspaltung der Resonanzen.

	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

Tabelle 5.8: Plasmonenenergien in eV.

relativ gut. Die Plasmafrequenzen nehmen mit der Elektronendichte zu: Al (3 Valenzelektronen) hat eine deutlich höhere Plasmafrequenz 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.

5.6.5 Elektromagnetische Wellen in Metallen

Elektromagnetische Wellen in einem freien Elektronengas können beschrieben werden über eine Dispersionsrelation

$$\varepsilon(\omega)\omega^2 = c^2k^2. \tag{5.22}$$

Hier ist $\varepsilon(\omega)$ die dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right).$$

Hier stellt ε_∞ den Grenzwert für hohe Frequenzen dar, $\omega \gg \omega_p$, welcher durch die gebundenen Elektronen dominiert wird. Einsetzen in (5.22) ergibt die

Dispersionsrelation

$$\omega^2 - \omega_p^2 = \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty}$$

für die elektromagnetischen Wellen im Material. Je nachdem, ob die Frequenz ω höher oder niedriger ist als die Plasmafrequenz ist der linke Seite positiv oder negativ. Im negativen Fall wird der Wellenvektor imaginär, d.h. das Licht wird vollständig absorbiert. Langwellige Wellen werden deshalb in Metallen absorbiert.

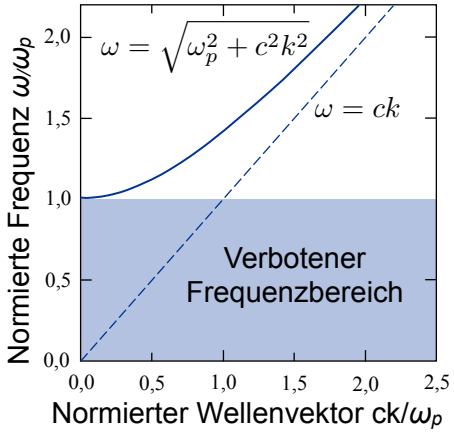

Abbildung 5.45: Dispersion für elektromagnetische Wellen in einem Metall mit der Plasmafrequenz ω_p.

Für Frequenzen oberhalb der Plasmafrequenz erhält man normale Ausbreitung, mit der Dispersionsrelation

$$\omega = \sqrt{\omega_p^2 + c^2 k^2}.$$

Abb. 5.45 vergleicht diese Dispersionsrelation mit derjenigen einer Lichtwelle im Vakuum. Für große Wellenlängen geht die Frequenz gegen einen endlichen Wert, die Plasmafrequenz ω_p, für hohe Wellenzahlen nähert sich die Frequenz der einer entsprechenden Lichtwelle im freien Raum. Wellen mit Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz können sich in Metallen nicht ausbreiten (verbotener Frequenzbereich).

5.7 Elektron-Phonon Wechselwirkung

5.7.1 Grundlagen

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, sowie 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. Dass es eine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen geben sollte, vermutete Lev Landau schon 1933, kurz nachdem das Konzept von Phononen entwickelt worden war. Man kann diesen Effekt auch über ein neues Quasiteilchen beschreiben, das Polaron. Dabei handelt es sich um ein Elektron, welches an eine Gitter-Deformation gekoppelt ist. Diese Kopplung führt zu einer höheren effektiven Masse des Elektrons.

In einem ionischen Kristall, wie z.B. KCl erzeugt ein Elektron eine Gitterverzerrung: die positiven Ionen werden in Richtung auf das Elektron verschoben, die

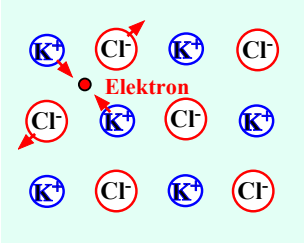

Abbildung 5.46: Gitterverzerrung durch Wechselwirkung mit Elektron.

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 Kombination aus Ladung und Gitterverzerrung (oder Ladung und Phonon) wird als Polaron bezeichnet.

	Crystal	KCl	KBr	AgCl	AgBr
Kopplungskonstante	α	3.97	3.52	2.00	1.69
Masse	m^*_{pol}/m	1.25	0.93	0.51	0.33
Bandmasse (starres G.)	m^*/m	0.50	0.43	0.35	0.24
	m^*_{pol}/m^*	2.5	2.2	1.5	1.4

Abbildung 5.47: Effektive Masse von Leitungsband-Elektronen in Isolatoren.

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

	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	—

Abbildung 5.48: Effektive Masse von Leitungsband-Elektronen in Halbleitern mit teilweise kovalenten Bindungen.

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

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.