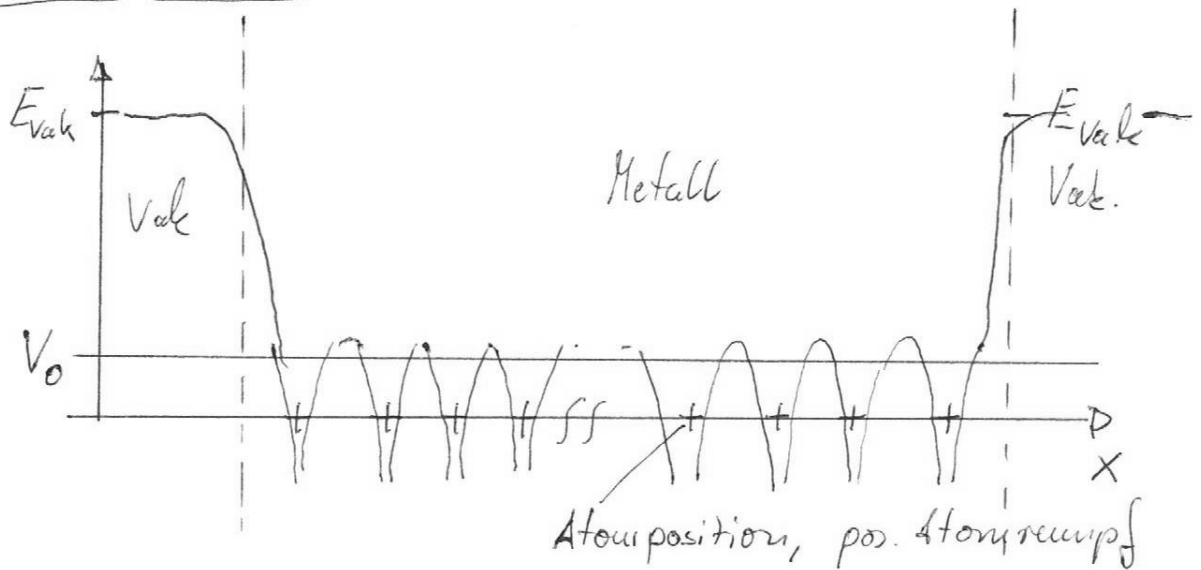


6. Freie Elektronen im Metall

6.1



Atomkern + Rumpfelektronen bilden eff. Potential
keine Wechselwirkung d. Elektronen untereinander
'Elektronengas'.

6.1 Zustandsdichte

Wellengleichung, hier Schrödingermodell $H\psi = E\psi$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E' \psi(\vec{r}) \quad (6.1)$$

Einfachstes Modell: $V(\vec{r}) \hat{=} \text{Kastenpotential mit } \infty\text{-hohem W.}$

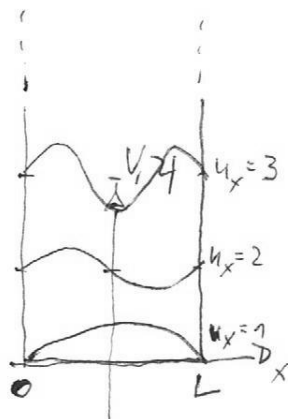
$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V_0 & \text{für } \vec{r} \text{ innen} \\ \infty & \text{für } \vec{r} \text{ außen} \end{cases} ; \quad E := E' - V_0$$

$$(6.1): \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (6.2)$$

Lösung:

$$\psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Normierungsbedingung:



$$\int_V \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d^3r = 1$$

Wegen Randbedingung $\psi(0, y, z) = \psi(L, y, z) = 0$

$$\psi(\vec{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

mit $k_x = \frac{\pi}{L} n_x$; $k_y = \frac{\pi}{L} n_y$; $k_z = \frac{\pi}{L} n_z$; $n_i = 1, 2, \dots$

Periodische Randbedingungen liefert andere Normierung

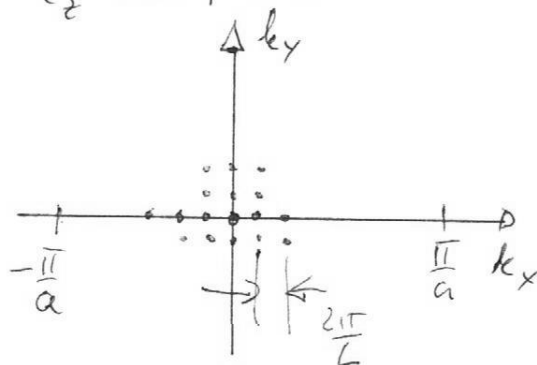
$$\psi(\vec{r}) = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{mit} \quad e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

$$\psi(x+L, y+L, z+L) = \psi(x, y, z); \quad \int_V \psi^* \psi d^3r = \int_V d^3r = L^3$$

Per. Randbed: $\rightarrow k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}; \pm 2 \cdot \frac{2\pi}{L}, \dots$

k_y und k_z entsprechend.

Wie im vorigen Kapitel:



Zustandsdichte:

Dichte ist konstant im rez. Raum $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{(2\pi)^3}$

Energie, Dispersionsrelation aus (6.2).

$$\left\{ E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right\} \quad (6.3)$$

E hängt nur von $|\vec{k}|$ ab. Fläche konstanter Energie $\hat{=}$ Kugeloberfläche.

Vorgehen wie in Kapitel 5:

Allgemeine Berechnung der Zustandsdichte

$$D(E) dE = 2 \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} dE \int_{E=\text{const.}} \frac{d\Omega_{\vec{k}}}{|\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})|} \quad (6.4)$$

Faktor 2, weil jeder Zust. mit 2 Elektronen besetzt ist.

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad \text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} 2\vec{k} = \frac{\hbar^2}{m} \vec{k}$$

$$|\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})| = \frac{\hbar^2}{m} k$$

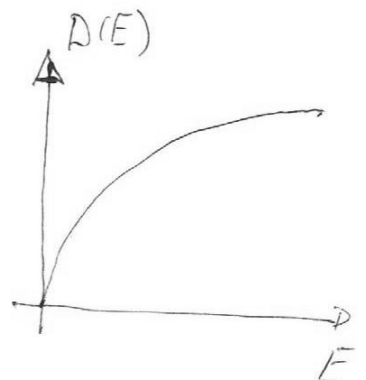
$$\int_{E=\text{const.}} \frac{d\Omega_{\vec{k}}}{|\text{grad}_{\vec{k}} E|} = \int_{\text{Kugeloberfl.}} \frac{d\Omega_{\vec{k}}}{|\text{grad}_{\vec{k}} E|} = \left(\frac{\hbar^2}{m} k \right)^{-1} \cdot 4\pi k^2$$

$$= \frac{m}{\hbar^2 k} \cdot 4\pi k^2 = \frac{4\pi m k}{\hbar^2} = \frac{4\pi m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$= \frac{4\pi m^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{2} \cdot \sqrt{E}$$

$$D(E) dE = 2 \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi m^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{2} \sqrt{E} dE =$$

$$D(E) dE = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{E} dE \quad (6.5)$$



6.2 Fermi-Verteilung

6.4

Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand mit der Energie E und der Temperatur T besetzt ist:

$$f(T, E).$$

Die Verteilungswahrscheinlichkeit für Elektronen ist anders, als für Phononen, weil es

1. Nur endlich viele Elektronen gibt (unabh. von T) und
2. Jeder Zustand nur 2-fach besetzt werden kann.

Annahme $T \rightarrow 0$:

$$f(T, E) = \begin{cases} 1 & \text{für } E \leq E_F^0 \\ 0 & \text{für } E > E_F^0 \end{cases}$$

E_F^0 ist der höchste besetzte Zustand. E_F^0 ist durch Anzahl vorhandener Zustände und Elektronen bestimmt!

Anzahl d. Elektronen N im Volumen V :

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^{\infty} D(E) f(T, E) dE,$$

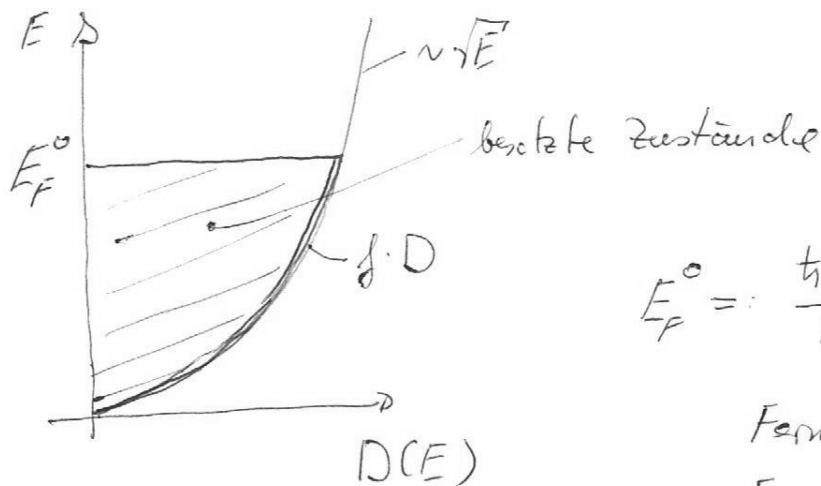
ergibt die Normierungsbedingung.

Für $T \rightarrow 0$ gilt:

$$n = \int_0^{E_F^0} D(E) dE = \int_0^{E_F^0} \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE$$

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} (E_F^0)^{3/2}$$

$$\hookrightarrow \underline{E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}} \quad (6.6)$$



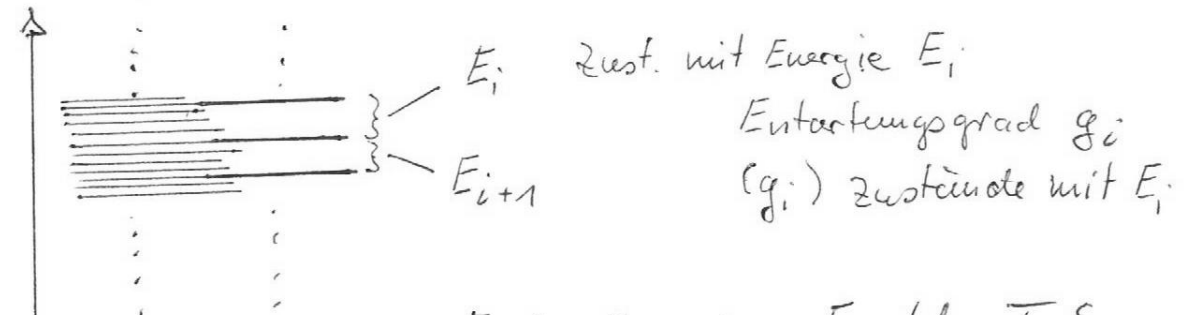
$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}; \quad E_F^0 = k_B T_F$$

Fermi-Energie E_F^0

Fermi-Wellenvektor k_F

Fermi-Temperatur T_F

$f(T, E)$ für $T > 0$:



Freie Energie $F = U - TS$

Entropie S , Temp. T , inner. E. U

Therm. Gleichgew. $\rightarrow dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial n_i} dn_i = 0$

Besetzungszahl n_i ($\leq g_i$), Änd. der Teilchenzahl dn_i

Austausch von Elektronen in den Niveaus k und l :

$$dF = \frac{\partial F}{\partial n_k} dn_k + \frac{\partial F}{\partial n_l} dn_l = 0$$

$$dn_k + dn_l = 0 \quad (\text{Teilchenzahl-erhaltung})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial u_{ie}} = \frac{\partial F}{\partial u_e} = \mu$$

Chemisches Potential (unabh. von i)

$\hat{=}$ Änderung d. freien Energie mit d. Teilchenzahl.

$$U = \sum_i u_i E_i$$

$$S = k_B \ln W$$

Zahl d. Möglichkeiten W , N_i Elektronen auf g_i Niveaus zu verteilen:

1. Elektron hat g_i Möglichkeiten

2. " " noch $g_i - 1$ Möglichkeiten

usw.

$$\begin{aligned} \rightarrow u_i \text{ Elektronen} &: g_i (g_i - 1) \cdots (g_i - u_i + 1) = \\ &= \frac{g_i!}{(g_i - u_i)!} \end{aligned}$$

Elektronen sind aber un-unterscheidbar, was die Anzahl d. untersch. Verteilungen weiter einschränkt:

$$= \frac{g_i!}{u_i! (g_i - u_i)!}$$

Insgesamt ergibt sich

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{u_i! (g_i - u_i)!} \stackrel{\ln u! = u \ln u - u}{=} \sum_i \ln \frac{g_i!}{u_i! (g_i - u_i)!}$$

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \ln W = k_B \ln \left[\prod_i \frac{g_i!}{u_i! (g_i - u_i)!} \right] = \\
 &= k_B \sum_i \left[\ln g_i! - \ln u_i! - \ln (g_i - u_i)! \right] = \\
 \ln u! &= u \ln u - u \\
 &= k_B \sum_i \left[g_i \ln g_i - g_i - u_i \ln u_i + u_i - (g_i - u_i) \ln (g_i - u_i) + (g_i - u_i) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{du_i} &= k_B \left[-\ln u_i + \ln (g_i - u_i) \right] \\
 &= k_B \left(-\ln \frac{u_i}{g_i - u_i} \right)
 \end{aligned}$$

Chem. Potential:

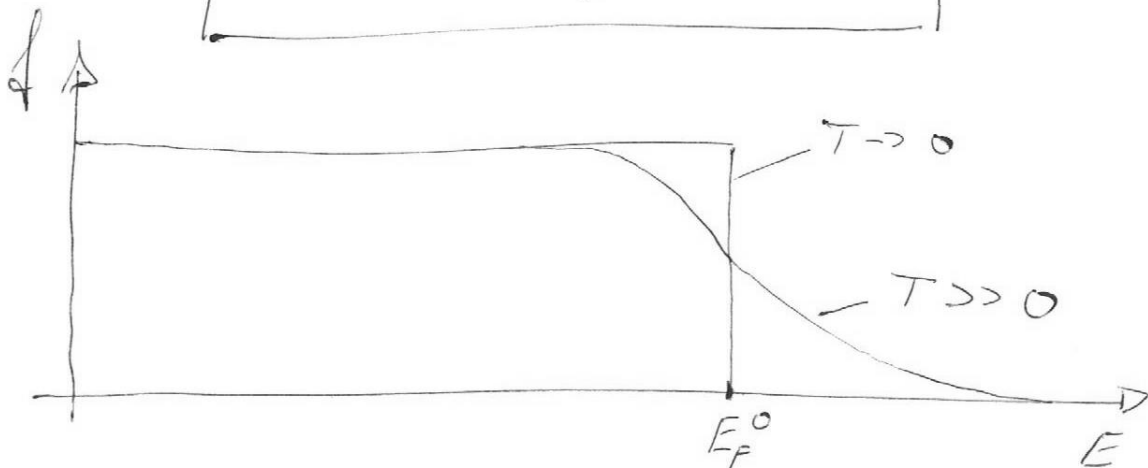
$$\mu = \frac{\partial F}{\partial u_i} = E_i + k_B T \ln \frac{u_i}{g_i - u_i}$$

$$\rightarrow u_i = g_i \left(e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1 \right)^{-1} \quad (\text{gilt f\"ur jedes } i)$$

Von g_i Niveaus sind u_i besetzt!

$\rightarrow$ Besetzungswahrscheinlichkeit:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (6.7)$$



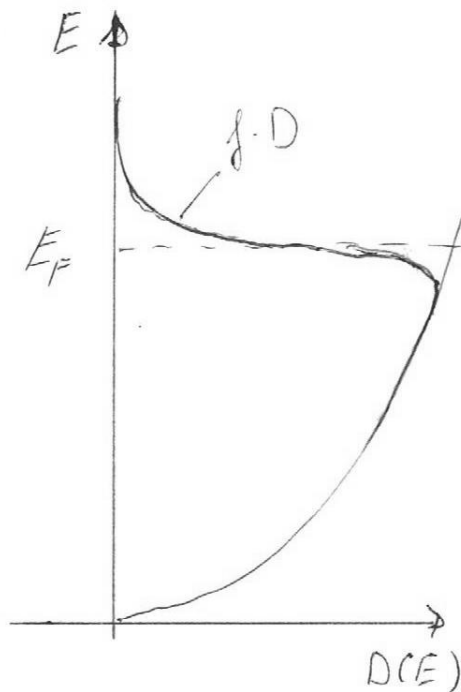
Für Metalle gilt näherungsweise

6.8

$$\mu = E_F^0 = E_F$$

Wir sehen später, dass das nicht immer zutreffend ist.

6.3. Spezifische Wärme von Metall-Elektronen



Grobe Abschätzung:

Therm. Energie pro $e^- \sim kT$

Bruchteil der Elektr.,

die Energie aufnehmen $\sim \frac{4kT}{E_F} \cdot \frac{N}{V}$

$\Rightarrow$ innere Energie $U \sim \frac{4kT}{E_F} \cdot \frac{N}{V} \cdot kT$

$$= 4 \cdot \frac{T}{T_F} \cdot k_B T \cdot n$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT} = 8 \cdot \frac{T}{T_F} k_B \cdot n \approx 10^{-2} k_B \cdot n$$

$$\frac{T}{T_F} \approx 10^{-3}$$

Sehr kleines c_v im
Vgl. zu Phononen
($C_V = 3n/V \cdot k_B$)

$\Rightarrow$ Dulong-Petit stimmt!

Exakte Rechnung:

$$U(T) = U_e(T) - U_e(0)$$

$$= \int_0^\infty E \cdot D(E) \cdot f(E, T) dE - \int_0^{E_F} E \cdot D(E) dE \quad (6.8)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Grundzust. Energie}}$

Außerdem gilt noch:

6.9

$$E_F \cdot n = E_F \cdot \int_0^{\infty} D(E) f(E, T) dE \quad (6.9)$$

$$(6.8): C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^{\infty} E D(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE \quad (1)$$

$$(6.9): \frac{\partial}{\partial T} n = 0 = \int_0^{\infty} E D(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE \quad (2)$$

$$(1)-(2): C_V = \int_0^{\infty} (E - E_F) D(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

$\frac{\partial f}{\partial T} \neq 0$ nur in der Nähe v. E_F

$$\approx D(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

N.R.: $\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{E - E_F}{kT^2} \frac{e^{(E - E_F)/kT}}{(e^{(E - E_F)/kT} + 1)^2}$

$y = \frac{E - E_F}{kT} \Rightarrow f' = \frac{y}{T} \frac{e^y}{(e^y + 1)^2}$

Weiter: $C_V = k_B^2 T D(E_F) \int_{-E_F/k_B T}^{\infty} y^2 \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} dy$

Wenn $T \leq 300K$:

$$E_F/kT \geq 10^3 \rightarrow y^2 \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} \approx (-10^3)^2 e^{-10^3} = 0$$

$$C_V \approx k_B^2 T D(E_F) \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} dy$$

$= \frac{\pi^2}{3}$

$$\boxed{C_{v,e} = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 \cdot T} \quad (6.10) \quad \underline{6.10}$$

Für den Beitrag der Phononen:

$$C_{v,ph} = \frac{3rN}{V} k_B \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{\Theta_D^3} \cdot T^3$$

Die Beiträge sind additiv:

$$C_v = C_{v,e} + C_{v,ph}$$

$$\boxed{C_v = \gamma \cdot T + \beta \cdot T^3}$$

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) \cdot k_B^2 ; \quad \beta = \frac{3rN}{V} k_B \cdot \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{\Theta_D^3}$$

Dieses Ergebnis hängt nicht von der speziellen Form von $D(E)$ ab. $\rightarrow$ Exp. Information über $D(E_F)$.

Für unser Modell vom Anfang d. Kapitels gilt

Freies Elektronengas:

$$D(E) = D(E_F) \sqrt{\frac{E}{E_F}} ; \quad n = \frac{2}{3} D(E_F) \cdot E_F$$

$$\rightarrow C_{v,e} = \frac{\pi^2}{3} \frac{2}{2} n \frac{1}{E_F} k_B^2 T = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F}$$

6.4. Elektrische Leitfähigkeit

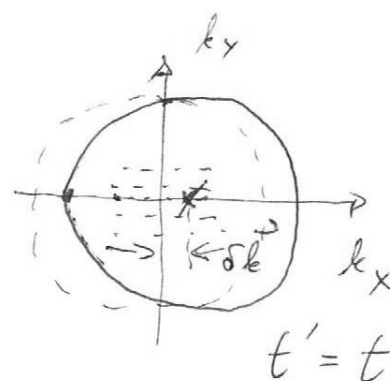
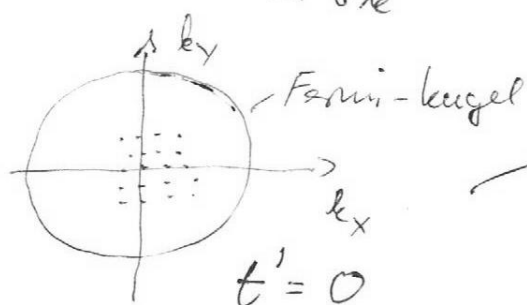
6.11

Ohm'sches Gesetz.

Impuls eines Elektrons: $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar \vec{k}$

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}$$

$$\rightarrow \underbrace{\vec{k}(t) - \vec{k}(0)}_{=: \delta \vec{k}} = -e\vec{E} \frac{t}{\hbar}$$



Stöße zwischen e^- und Störstellen, Phononen bringen das System nach Abschalten von E ins Gleichgewicht zurück.

Bei $E = \text{const}$ erhält man stationäres Gleichgewicht, gekennzeichnet durch die mittlere Stoßzeit τ .

Boltzmann-Gleichung für Elektronentransport

$$\rightarrow j_{e,x} = \sigma E_x = \frac{e^2}{8\pi^3 \hbar} \int \frac{v_x^2(\vec{k})}{v(\vec{k})} d\vec{k} \cdot \tau \cdot E_x$$

$E = E_F$

Regel von Matthiessen

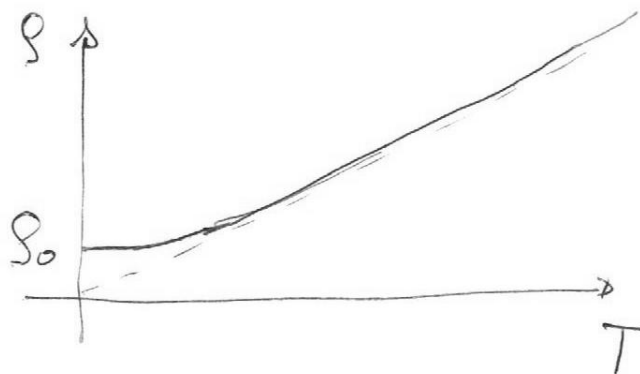
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{phonon}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Störstellen}}}$$

- Temperaturabhängigkeit des el. Widerstands:
(von Metallen)

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \propto \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{st\ddot{r}}st}$$

$\tau_{st\ddot{r}}st$ hängt ab von Defektdichte des Gitters
aber nicht v. T

τ_{phonon} Phononenkonz. $\propto T \Rightarrow \tau_{ph}^{-1} \propto T$



Beispiel Cu:

$$\rho(300K) = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}$$

$$\rho(4K) = 2 \cdot 10^{-11} \Omega \text{cm}$$

Mittlere freie Weglänge l :

$$l = v_F \tau$$

$$E_F = \frac{1}{2} m v_F^2$$

$$v_F = 1,57 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

$$\tau(300K) = 2 \cdot 10^{-14} \text{s}$$

$$\tau(4K) = 2 \cdot 10^{-12} \text{s}$$

$$\rho = \frac{m}{n e^2 \tau} \rightarrow \tau$$

$$l(300K) = 30 \text{ nm}$$

$$l(4K) = 3 \text{ } \mu\text{m}$$