

## 4. Elektronische Eigenschaften von Metallen

4-1

Im letzten Kapitel wurden Gitterschwingungen, d.h. die Bewegung der Atome um ihre Gleichgewichtslage untersucht. Elektronen bleiben unberücksichtigt, da ihre Bewegung als „instantan“ angenommen wurde. Im Folgenden werden nun die elektronischen Eigenschaften des Festkörpers – vor allem also Metalle – untersucht, wobei wieder die adiabatische Näherung angenommen wird: Die Rückwirkung des Gitters auf die Elektronen wird als vernachlässigbar angenommen.

Ähnlich wie bei Kernen nehmen wir an, daß sich die Elektronen in einem effektiven Potential aufhalten (periodisch, zeitl. konst.) und greifen zur Beschreibung ein einzelnes Elektron heraus: Ein-Elektron-Näherung.

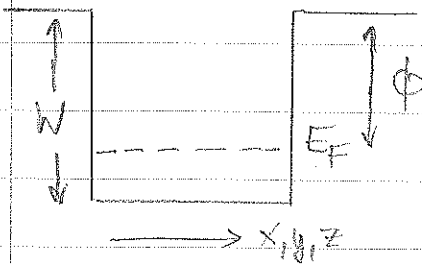
Elektronische Eigenschaften von Metallen lassen sich erstaunlich gut auf das Verhalten „freier Elektronen“ zurückführen, die sich in einem 3-dim. Potentialtopf befinden. Die Elektronen verhalten sich in guter Näherung wie ein ideales Gas, wobei allerdings die Spin  $\frac{1}{2}$  Natur der Teilchen berücksichtigt werden muß: Fermi-Gas-Modell.

Dieses vereinfachte Modell führt Alkali- od. einfache Metalle wie Kupfer\* zu guten Ergebnissen: Die äußersten s-Elektronen sind delokalisiert, alle anderen Elektronen befinden sich auf abgeschlossenen Schalen.

Bei Übergangsmetallen ist die Näherung nur bedingt erfüllt.

\* Cu, Ag, Au:  $3d^{10} 4s^1$ ,  $4d^{10} 5s^1$ ,  $5d^{10} 6s^1$

## 4.1 Freies Elektronen-Gas (Fermi-Gas Modell)



Bem:

Leitungselektronen sehen nicht das nackte Coulombpotential der Atomrümpfe sondern das viel schwächer modulierte Pseudopotential

Fermi-Gas Modell wurde bereits in der Kernphysik behandelt.  
Die Zahl der Zustände <sup>dn</sup> im  $p$ -Raum mit  $p \in [p, p+dp]$  ergibt sich zu:

$$dn = \frac{V 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} \quad (\text{s. TP-Kap 7.3})$$

Daraus ergibt sich die Zahl der  $e^-$  Zustände im  $k$ -Raum:

$$dn = \frac{V}{2\pi^2} \cdot k^2 dk \quad (p = \hbar k)$$

Da jeder Zustand mit 2 Elektronen ( $\uparrow\downarrow$ ) besetzt ist ergibt sich bei  $N$  Elektronen (entsprechend  $\frac{N}{2} = \tilde{n}_F$  besetzten Zustände) der maximale Wellenvektor  $k_F$ :

$$N = 2 \cdot \int_0^{k_F} \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

bzw

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

mit Elektronendichte  $\tilde{n} = \frac{N}{V}$ .

Die Fermi-Energie  $E_F$  bis zu der die Zustände besetzt sind:

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

Diese Gleichung verknüpft die Fermi-Energie  $E_F$  mit der Elektronendichte  $\bar{N} = N/V$  der Leitungselektronen und der Masse  $m$  der Elektronen. Für die Elektronen mit  $|\vec{k}| = k_F$  (Wellenvektor liegt auf Fermi-Fläche der Wellenvektor kugel) erhält man die Geschwindigkeit,

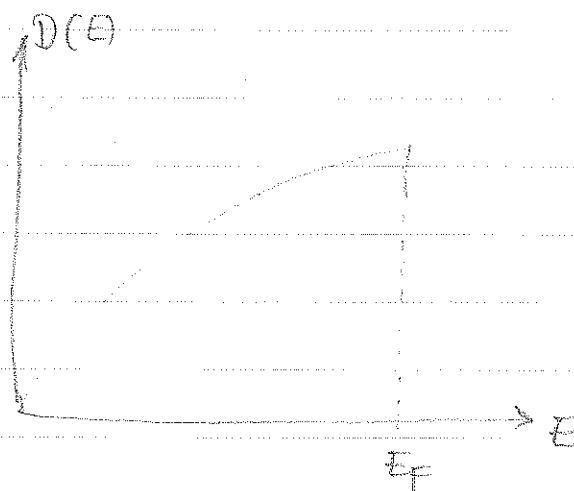
$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

	$v_F$ [cm/s]	$E_F$ [eV]	$T_F = E_F/k_B$ [K]
Na	$1,07 \times 10^8$	3,23	$3,75 \times 10^4$
Cs	$0,75 \times 10^8$	1,58	$1,83 \times 10^4$
Au	$1,39 \times 10^8$	5,51	$6,39 \times 10^4$

Die Zustandsdichte  $D(E)$  des Fermi Gases erhält man aus der Zahl der Zustände nach Gl (\*):

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

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$



s. a. Fig. 4.1

## (a) Spezifische Wärme des Elektronen

4-4

Um die spezifische Wärme des Elektronengases zu bestimmen, würde man naïv für die  $N$  Elektronen den Ausdruck des idealen Gases für die innere Energie ansetzen:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

Dieser Ausdruck widerspricht aber dem experimentellen Faktum, daß bei Zimmertemperatur die innere Energie des Elektronen nur etwa 1% der spezifischen Wärme des Festkörpers ausmacht. Die Erklärung dieses Widerspruchs liegt im Pauli'schen Ausschließungsprinzip und in der Fermi-Statistik nach der Zustände besetzt sind.

### Fermi-Dirac-Verteilung.

Wahrscheinlichkeit daß ein Zustand der Energie  $E$  des idealen Elektronengases im thermischen Gleichgewicht besetzt ist:

Fig 4.1  
Fig 4.2

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T] + 1}$$

Am absoluten Temp. Nullpunkt ist  $\mu = E_F$ , d.h. bis zur Energie  $E_F$  sind alle Zustände vollständig besetzt, darüber sind sie unbesetzt.

Heißt man die Probe auf so gewinnt nicht jedes Elektron die Energie  $k_B T$  sondern nur Elektronen, die im

Energiebereich  $\Delta E = k_B T$  um die Fermi-Energie liegen, werden angeregt und tragen zur Wärmekapazität bei.

Die gesamte thermische Energie dieser  $N \cdot \frac{T}{T_F}$  Elektronen mit je der Energie  $\sim k_B T$  beträgt:

$$U \approx \left( N \frac{T}{T_F} \right) \cdot k_B T$$

bzw 
$$C_V^{el} = \frac{\partial U}{\partial T} \approx 2 \cdot N \cdot k_B \frac{T}{T_F}$$

d.h.  $C_V^{el}$  ist proportional zu  $T$ . Bei Zimmertemp. ist  $C_V^{el}$  Faktor 0,01 (oder weniger) geringer als der klassische Wert  $\frac{3}{2} N k_B$  wenn man  $T_F \approx 5 \times 10^4$  K annimmt.

Dieses Resultat kann man für tiefe Temperaturen  $k_B T \ll E_F$  auch aus einer quantitativen Betrachtung ableiten.

Das Anwachsen der inneren Energie  $\Delta U \equiv U(T) - U(0)$  eines Systems von Elektronen durch Aufheizen von 0 nach  $T$  beträgt:

$$\Delta U = \int_0^{\infty} dE E D(E) f(E) - \int_0^{E_F} dE E \cdot D(E)$$

Man findet durch Umformung (s. z.B. C. Kittel)

$$C_V^{el} = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} = \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f(E)}{\partial T} D(E) dE$$

← einzige Größe mit expliziter T-Abh.

mit 
$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

und 
$$f(E) = \frac{1}{\exp((E - E_F)/k_B T) + 1}$$

In der Näherung  $E_F \gg k_B T$  erhält man:

$$C_V^{\text{el}} = \frac{\pi^2}{2} \cdot N k_B^2 \frac{T}{E_F} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

Die spezifische Wärme von Metallen ist die Summe aus elektr. und phononischem Beitrag:

$$C_V = \underbrace{\gamma \cdot T}_{\text{elektron.}} + \underbrace{A T^3}_{\text{phonon.}}$$

bzw.  $C_V/T = \gamma + A T^2$

s. Abb. 4.3