

(b) Elektrische Leitfähigkeit (freies Elektronengas)

4-7

Im Folgenden wird die elektrische und thermische Leitfähigkeit von Metallen aus den Eigenschaften des freien Elektronengases bestimmt.

Impulsbilanz eines Elektrons der Masse m das sich in einem Kristall mit Driftgeschw. v_D aufgrund eines elektr. Feldes ohne Stöße bewegt:

$$\underbrace{\frac{d}{dt}(m\vec{v}_D)}_{\hbar \frac{d\vec{k}}{dt}} = -e\vec{E}$$

Betrachtet man die Elektronenzustände, die zur Zeit $t=0$ durch Wellenvektoren $\vec{k}(0)$ die innerhalb einer Fermi-Kugel $|\vec{k}| < k_F$ liegen, beschrieben werden, so verschiebt sich die Lage der Fermi-Kugel im k -Raum aufgrund der Driftgeschw.

Fig 4.4

Die Fermi-Kugel hat sich nach der Zeit $t=\tau$ um den Wert $\Delta\vec{k} = \frac{-e\vec{E}\tau}{\hbar}$ verschoben.

Aufgrund von Stößen mit der typischen Stoßfrequenz τ^{-1} zwischen den Elektronen sowie Defekten und Phononen kommt es zu einer „stationären Verschiebung“ der Fermi-Kugel, was einer konst. Geschwindigkeit v_D zuwachsen entspricht:

$$v_D = \frac{-eE\tau}{m}$$

Mit der Elektronendichte $\tilde{n} = \frac{N}{V}$ und der Ladung $q = -e$ beträgt die elektrische Stromdichte als „driftenden Elektronen“:

$$j_{el} = \tilde{n} \cdot q \cdot v_D = \frac{\tilde{n} e^2 \tau E_{el}}{m}$$

bzw mit: $j_{el} = \sigma \cdot E_{el}$ (Ohmsches Gesetz)

folgt für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{\tilde{n} e^2 \tau}{m} = \tilde{n} e \nu \quad \text{mit } \nu = \frac{eE}{m} \quad \text{Driftgeschwindigkeit}$$

oder für den Widerstand:

$$\rho = \frac{m}{\tilde{n} e^2 \tau} \quad \text{bzw. Beweglichkeit}$$

Der Widerstand / Leitfähigkeit wird also durch die mittlere Stoßzeit τ bestimmt.

Beispiel: Für sehr reine Kupferkristalle findet man bei $T = 4K$ Stoßzeit $\tau \approx 2 \times 10^{-9}s$. Die mittlere freie Weglänge eines Leitungs-elektrons ist mit

$$l = v_F \cdot \tau \quad \text{und } v_F = 1.57 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$$

(nur Elektronen an der Fermi-Fläche können sich an Stößen beteiligen),

$$l(T=4K) \approx 0.3 \text{ cm}$$

$$l(T=300K) \approx 3 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

Die Leitfähigkeit ist bei $T = 4K$ also 10^5 mal so groß wie bei $T = 300K$.

Wie bei der phononischen Wärmeleitfähigkeit treten auch bei der elektrischen Leitfähigkeit Stöße der Elektronen mit Defekten (τ_D) und mit Phononen (τ_{ph}) auf, die die Leitfähigkeit beschränken:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_{ph}}$$

→ Widerstand $\rho = \rho_D + \rho_{ph}$

ρ_{ph} in guter Näherung unabh. von Defekt
 ρ_D in guter Näherung unabh. von T

Analys der Phonon-Phonon Streuung spielen auch bei der Elektron-Phonon Streuung Umklapp-Prozesse eine wichtige Rolle:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} - \vec{G}$$

Der resultierende Impuls des Elektrons nach der Streuung \vec{k}' dreht sich dabei um (Starke Richtungsänderung).

Bei tiefen Temperaturen nimmt die Zahl der Phononen für die Umklapp-Streuung möglichst exponentiell mit der Temperatur ab. Hier dominiert der Effekt der Störstellen.

Für $T > \theta$ ist die Phononenkonzentration $\sim T$ so dass hier $\rho \sim T$ gilt.

c.) Thermische Leitfähigkeit der Elektronen

Mit der spezifischen Wärme c_V^{el} der Elektronen:

$$c_V^{el} = \frac{\pi^2}{2} N k_B^2 \frac{T}{E_F}$$

sowie $E_F = \frac{1}{2} m v_F^2$ und den Ausdruck der Wärmeleitfähigkeit aus der kinetischen Gastheorie:

$$\Lambda = \frac{1}{3} C v l$$

folgt für den elektronischen Beitrag:

$$\Lambda^{el} = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{m v_F^2} \cdot v_F \cdot l = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{m} \frac{1}{v_F} \cdot l$$

$l = v_F \cdot \tau$

Bem: Im sehr reinen Metallen überwiegt der Beitrag der Elektronen zur thermischen Leitfähigkeit bei allen Temp.
Im verunreinigten Metallen kann der phononische Beitrag die Größe des elektronischen Beitrages erreichen.

Wiedemann-Franz-Gesetz:

Für Metalle und nicht zu hohe Temperaturen gilt:

$$\frac{\Lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T N \tau / 3m}{N e^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \cdot T$$

4.2 Elektronen in schwachen periodischen Potentialen

Das einfache Modell „freie Elektronen“ erklärt eine Reihe von physikalischen Eigenschaften von Metallen (Wärmekap., therm. + elektr. Leitfähigkeit). Es gibt jedoch keine Erklärung für den Unterschied zwischen Metallen, Halbmetallen, Halbleitern und Isolatoren. Der elektr. Widerstand ändert sich für diese FK von $\sim 10^{-10} \Omega \text{ cm}$ (1K) für reine Metalle bis zu $10^{22} \Omega \text{ cm}$ für Isolatoren über einen Bereich von 10^{32} .

Naiv würde man erwarten, daß sich für alle Elemente, die keine vollst. gefüllte Schalen besitzen, die Elektronen frei bewegen können und daß diese Elemente metall. Charakter besitzen. Dies ist offensichtlich für Diamant (bsp.) nicht der Fall, da obwohl die äußerste Schale nur halbgefüllt ist, ein Isolator ist.

Offensichtlich muß zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften das „Modell freier Elektronen“ modifiziert werden: Der Unterschied zwischen Leiter und Isolator sowie die beobachtete Bandstruktur können beschrieben werden, wenn man berücksichtigt, daß sich die Elektronen in einem periodischen Potential bewegen.

a) Bloch-Funktionen

Im folgenden wird das Verhalten des Elektronen im periodischen Gitterpotential wieder in der Ein-Elektron-Näherung betrachtet.

(Für das herausgegriffene Elektron kann die Schrödinger Gl. in einem Satz linearer Gleichungen aufgespalten werden, die unter Ausnutzung der Translationsymmetrie des Potentials $\tilde{V}(\vec{r})$ näherungsweise gelöst werden kann.)

Für das ^{effektive} Potential $\tilde{V}(\vec{r})$, das das Elektron spürt gilt aufgrund der Translationsymmetrie des Gitters:

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \tilde{V}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{mit } \vec{R} = \text{Gittervektor}$$

Das Potential kann analog zur Staudichte in Kap. 2.2 in eine Fourierreihe nach reziproken Gittervektoren entwickelt werden:

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{V}_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (*)$$

Die Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ des betrachteten Elektrons kann nach Ebenen-Wellen entwickelt werden:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (**)$$

Der Ansatz ist sehr ähnlich zur Diskussion der Phononen, allerdings mit dem Unterschied, daß die Wellenvektoren \vec{k} auch außerhalb der 1. BZ liegen kann (Elektronenwellenlänge kann klein als Gitterkonst. a sein).

Es bleiben aber die Einschränkungen aufgrund der Randbedingungen (periodisch) bestehen.

Mit der Schrödinger-Gleichung:

$$H\psi(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + \tilde{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

findet man nach Einsetzen der Ausdrücke (*) und (**)
und nach einer Umbenennung der Summationsindizes:

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - E \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} \tilde{V}_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \right] = 0$$

Summe über alle reziproken
Gittervektoren.

Da die Gleichung für alle \vec{r} gültig sein muss ist der Ausdruck
[...] = 0 für jeden Wellenvektor \vec{k} :

$$\left(\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - E \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} \tilde{V}_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad (***)$$

= Darstellung der Schrödinger Gl im k -Raum:

Für jeden Wellenvektor \vec{k} gibt es Gl.-System mit der
Wellenfkt $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ und dem Eigenwert $E_{\vec{k}}$

(auch häufig als Hauptgl. des Bandstruktur berechnet)

Im (***) treten nur noch Entwicklungskoeffizienten auf,
die sich um reziproke Gittervektoren unterscheiden:

$\Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ setzt sich aus ebenen Wellen zusammen, deren
Wellenvektoren sich nur durch reziproke Gittervektoren
unterscheiden (i. a. liefern nur die ersten Koeffizienten
wesentliche Beiträge, typ $\sim 1/62$ Abfall höherer Koeff.)

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} = \underbrace{\left(\sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}} \right)}_{u_{\vec{k}}(\vec{r})} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Die Lsg der Schrödinger Gl. sind also ebene Wellen mit einem Gitterperiodischen Modulierungsfaktor $u_k(\vec{r})$:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1)$$

= Bloch-Fkt. für Elektronenwellen in periodischem Potential

Die Gitterperiodizität führt zur Bedingung:

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2)$$

Gleichungen (1) und (2) bezeichnet man als Bloch'sches Theorem (Felix Bloch, 1905-1983).

Zur Illustration, siehe Fig. 4.6 und 4.7

Bem.:

- Bloch-Fkt. derselben Wellenlänge sind um ein reziprokes Gittervektor unterschieden sind gleich.
- Die Eigenwerte E_k wiederholen sich periodisch im reziproken Raum:

$$\left. \begin{array}{l} H \psi_k = E_k \psi_k \\ H \psi_{k+G} = E_{k+G} \psi_{k+G} \end{array} \right\} \rightarrow E_k = E_{k+G} \quad \text{da } \psi_k = \psi_{k+G}$$

Die Wellenlängen der Elektronen und ihre Eigenwerte wiederholen sich periodisch im k -Raum: Es genügt sich auf Lsg. in der 1. BZ zu beschränken.