

# Freies Elektronengas

# Drude-Modell

- Modell 1900 vorgestellt nach Entdeckung des Elektrons
- erklärt Ladungstransport in Metallen
- greift Ideen der kinetischen Gastheorie auf („Elektronengas“)

## Annahmen:

- 1 zwischen Stößen bewegen sich die Elektronen frei (Näherung freier Elektronen, Näherung unabhängiger Elektronen)
- 2 durch Stöße an Ionen (harte Kugeln) bewegen sich die Elektronen diffusiv mit konstanter Geschwindigkeit
- 3 Wahrscheinlichkeit für einen Stoß ist  $\frac{1}{\tau}$  (Streurate), Stöße sind unabhängig
- 4 durch Stöße befinden sich die Elektronen im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung

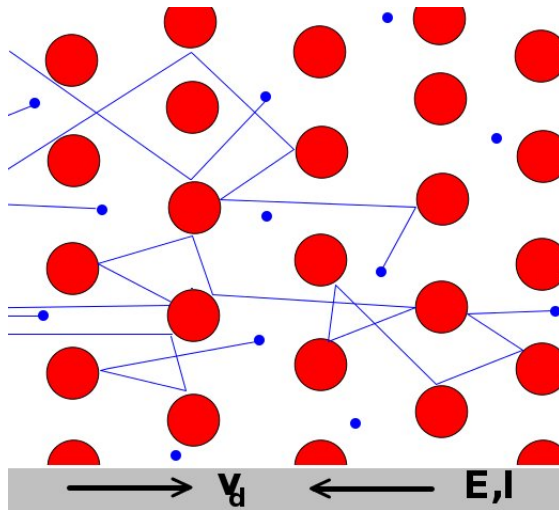
# Drude-Modell

- Modell 1900 vorgestellt nach Entdeckung des Elektrons
- erklärt Ladungstransport in Metallen
- greift Ideen der kinetischen Gastheorie auf („Elektronengas“)

## Annahmen:

- 1 zwischen Stößen bewegen sich die Elektronen frei (Näherung freier Elektronen, Näherung unabhängiger Elektronen)
- 2 durch Stöße an Ionen (harte Kugeln) bewegen sich die Elektronen diffusiv mit konstanter Geschwindigkeit
- 3 Wahrscheinlichkeit für einen Stoß ist  $\frac{1}{\tau}$  (Streurate), Stöße sind unabhängig
- 4 durch Stöße befinden sich die Elektronen im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung

# Drude-Modell



# Drude-Modell

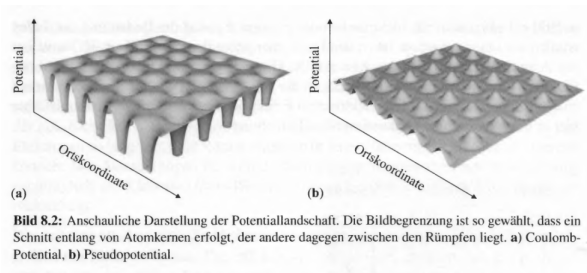
Neigung:  $\vec{E}$   
 Kugel: Elektron  
 Bumper: Ion



# Annahme freier Elektronen

Warum bewegen sich Elektronen zwischen Stößen frei?

- Valenzelektronen weitgehend delokalisiert und über den Kristall „verschmiert“ (Leitungselektronen)
- Leitungselektronen sehen nicht „nacktes“ Coulomb-Potential, sondern ein Pseudopotential
- kaum Elektron-Elektron-Stöße wegen Pauli-Prinzip
- gute Näherung für Metalle mit einem Leitungselektron



# Ohmsches Gesetz

- Bewegungsgleichung für ein Elektron im Feld  $\vec{E}$

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_0 + \vec{a}t = \vec{v}_0 + \frac{\vec{F}t}{m_e} = \vec{v}_0 + \frac{-\vec{E}e \cdot t}{m_e}$$

- mittlere freie Stoßzeit:  $t = \tau$ ,  $\vec{v}_0 = 0$

$$\vec{v}_D = \vec{v}(\tau) = -\frac{e \cdot \tau}{m_e} \vec{E}$$

- für die Stromdichte folgt

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D = \frac{ne^2\tau}{m_e} \vec{E} \Rightarrow \vec{j} \propto \vec{E}$$

- und damit für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{ne^2\tau}{m_e}$$

# Ohmsches Gesetz

- $\sigma$  Tensor in anisotropen Materialien
- Ohmsches Gesetz zurückgeführt auf Elektronendichte  $n$  und Stoßzeit  $\tau$
- in der Herleitung werden *alle* Leitungselektronen beschleunigt: Widerspruch zur Fermi-Dirac-Verteilung
- man erwartet große Anzahl von Stößen mit den Gitteratomen
- experimentell: freie Weglänge hängt von Temperatur und Qualität des Kristalls ab
- experimentell: freie Weglängen deutlich größer als vorhergesagt



# Grenzen und Probleme des Drude-Modells

- ⊕ erklärt Ladungstransport in Metallen
- ⊕ erklärt Hall-Effekt
- ⊕ erklärt thermische Leitfähigkeit
- ⊕ erklärt Wiedemann-Franz-Gesetz
- ⊖ überschätzt elektronische Wärmekapazität von Metallen
- ⊖ erklärt nicht, welche Materialien Leiter bzw. Isolatoren sind
- ⊖ erklärt nicht Temperaturabhängigkeit der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit
- ⊖ viele Aussagen nur qualitativ richtig

Hauptproblem: beachtet nicht Pauli-Prinzip

# Grenzen und Probleme des Drude-Modells

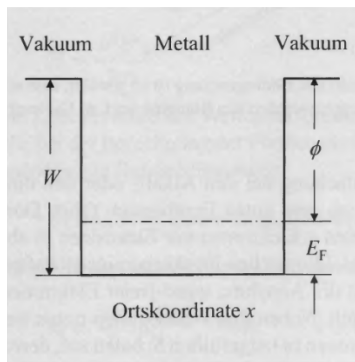
- ⊕ erklärt Ladungstransport in Metallen
- ⊕ erklärt Hall-Effekt
- ⊕ erklärt thermische Leitfähigkeit
- ⊕ erklärt Wiedemann-Franz-Gesetz
- ⊖ überschätzt elektronische Wärmekapazität von Metallen
- ⊖ erklärt nicht, welche Materialien Leiter bzw. Isolatoren sind
- ⊖ erklärt nicht Temperaturabhängigkeit der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit
- ⊖ viele Aussagen nur qualitativ richtig

Hauptproblem: beachtet nicht Pauli-Prinzip  
⇒ Quantenmechanik

# Teilchen im Kastenpotential (1D)

Teilchen in einem Potentialtopf der Länge  $L$ :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ W & \text{sonst} \end{cases}$$



# Teilchen im Kastenpotential (1D)

Teilchen in einem Potentialtopf der Länge  $L$ :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ W & \text{sonst} \end{cases}$$

stationäre Schrödingergleichung:

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

# Teilchen im Kastenpotential (1D)

Teilchen in einem Potentialtopf der Länge  $L$ :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ W & \text{sonst} \end{cases}$$

stationäre Schrödingergleichung im Metall:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x)$$

# Teilchen im Kastenpotential (1D)

Teilchen in einem Potentialtopf der Länge  $L$ :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ W & \text{sonst} \end{cases}$$

stationäre Schrödingergleichung im Metall:

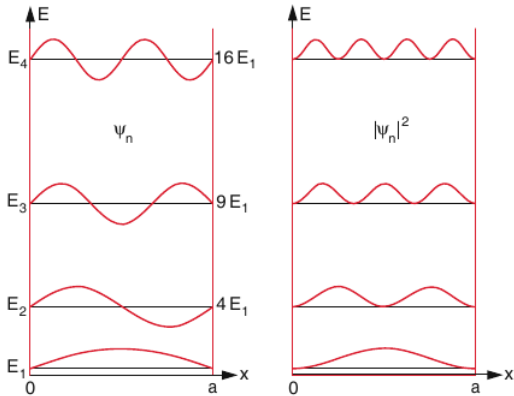
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x)$$

Lösung: ebene Wellen; Normierung  $\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right), \quad k_n = \frac{\pi}{L} n$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

# Teilchen im Kastenpotential (1D)



# Teilchen im Kastenpotential (3D)

Teilchen in einem würfelförmigen Potential der Kantenlänge  $L$ :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x, y, z \leq L \\ W & \text{sonst} \end{cases}$$

stationäre Schrödingergleichung im Metall:

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



# Teilchen im Kastenpotential (3D)

Teilchen in einem würfelförmigen Potential der Kantenlänge  $L$ :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x, y, z \leq L \\ W & \text{sonst} \end{cases}$$

stationäre Schrödingergleichung im Metall:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

# Teilchen im Kastenpotential (3D)

Teilchen in einem würfelförmigen Potential der Kantenlänge  $L$ :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x, y, z \leq L \\ W & \text{sonst} \end{cases}$$

stationäre Schrödingergleichung im Metall:

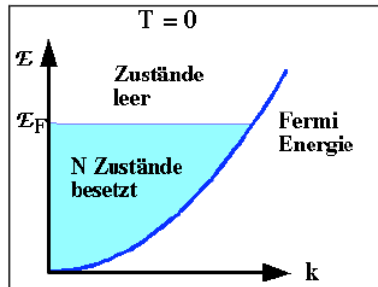
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Lösung:  $E = E_x + E_y + E_z$ ,  $\psi(\vec{r}) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$

$$\psi(\vec{r}) = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad \boxed{E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}$$

$$k_i = \frac{2\pi}{L} n_i, \quad \text{mit } i = (x, y, z)$$

# Fermi-Energie



Wie groß ist die Energie des höchstbesetzten Zustands (Fermi-Energie) bei Temperatur  $T=0\text{K}$ ?

# Fermi-Energie

- N Elektronen besetzen die  $\frac{N}{2}$  energetisch niedrigsten Zustände
- Seitenlänge der Einheitszelle im Impulsraum:  $\frac{2\pi}{L}$
- besetzte Zustände füllen im Impulsraum eine Kugel mit Volumen  $V = \frac{4}{3}\pi k_F^3$
- Anzahl der Zustände muss Anzahl der Elektronen N entsprechen

$$N = \frac{2 \cdot \text{Kugelvolumen}}{\text{Zustandsvolumen}} = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$$

- für den Radius der Kugel folgt:

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

# Fermi-Energie

Parametrisierung der Fermi-Energie über die Temperatur:

$$k_B T_F = E_F$$

	Wertig- keit	Elektronenzahl- dichte [cm <sup>-3</sup> ]	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

# Fermi-See



# Zustandsdichte

- Anzahl der Zustände mit Wellenzahl kleiner  $k$ :

$$N(k) = \frac{V k^3}{3\pi^2}$$

- Anzahl der Zustände mit Energie kleiner  $E$ :

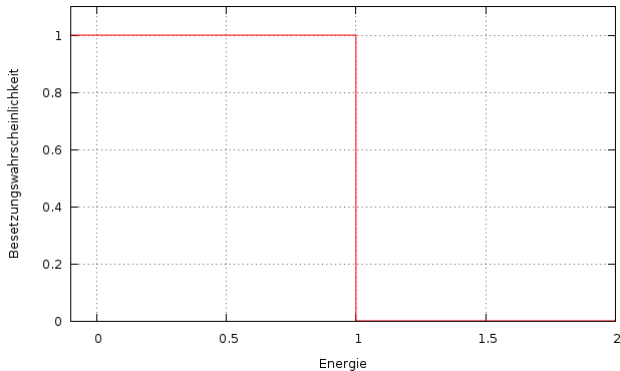
$$N(E) = V \frac{(2mE)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 \hbar^3}$$

- Zustandsdichte im Energieraum:

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{\sqrt{2} V m^{\frac{3}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$$

# Fermi-Dirac-Verteilung

Besetzung für  $T = 0$  klar:



Und für  $T > 0$ ?



# Fermi-Dirac-Verteilung

- Verteilung durch Fermi-Dirac-Verteilung gegeben:

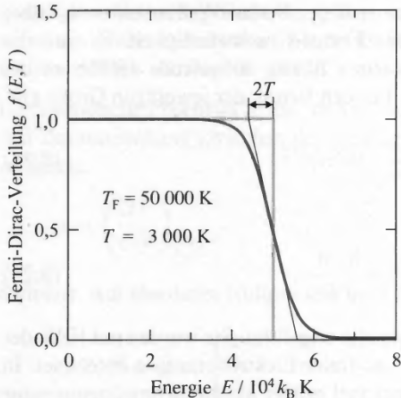
$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/(k_B T)} + 1}$$

- chemisches Potential  $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$
- $E_F = \mu(T = 0)$
- für  $T \ll T_F$

$$\mu(T) \approx E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \approx E_F$$

- Aufweichung der Verteilung um Fermi-Kante von etwa  $2k_B T$

# Fermi-Dirac-Verteilung



**Bild 8.6:** Fermi-Dirac-Verteilung als Funktion der Energie bei  $T = 0 K$  und  $T = 3000 K$ . Es wurde eine so hohe Temperatur gewählt, weil sich bei einer Darstellung für Zimmertemperatur die resultierende Kurve kaum von der bei  $T = 0$  unterscheiden ließe. Als Fermi-Temperatur wurde  $T_F = 50000 K$  angenommen.

# spezifische Wärme des Elektronengases

- innere Energie  $u_0 = \frac{U}{V}$  des Fermi-Gases pro Volumen ( $T=0$ )

$$u_0 = \int_0^{\infty} E \cdot D(E) \cdot f(E, T) dE = \int_0^{E_F} E \cdot D(E) dE = \frac{3n}{5} E_F = \frac{3n}{5} k_B T_F$$

- für die spezifische Wärme gilt:

$$c_V^{\text{el}} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad \text{mit} \quad u(T) = \int_0^{\infty} E \cdot D(E) \cdot f(E, T) dE$$

# spezifische Wärme des Elektronengases

- innere Energie  $u_0 = \frac{U}{V}$  des Fermi-Gases pro Volumen ( $T=0$ )

$$u_0 = \int_0^\infty E \cdot D(E) \cdot f(E, T) dE = \int_0^{E_F} E \cdot D(E) dE = \frac{3n}{5} E_F = \frac{3n}{5} k_B T_F$$

- für die spezifische Wärme gilt:

$$c_V^{\text{el}} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V ; \quad \delta u(T) = u(T) - u_0 \approx n k_B T \frac{T}{T_F} - u_0$$

# spezifische Wärme des Elektronengases

- innere Energie  $u_0 = \frac{U}{V}$  des Fermi-Gases pro Volumen ( $T=0$ )

$$u_0 = \int_0^\infty E \cdot D(E) \cdot f(E, T) dE = \int_0^{E_F} E \cdot D(E) dE = \frac{3n}{5} E_F = \frac{3n}{5} k_B T_F$$

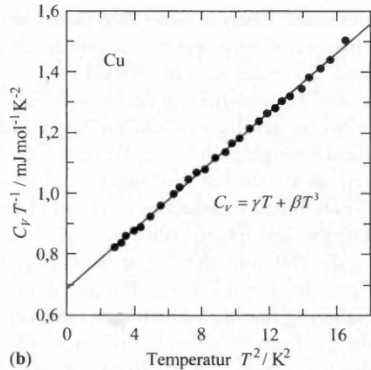
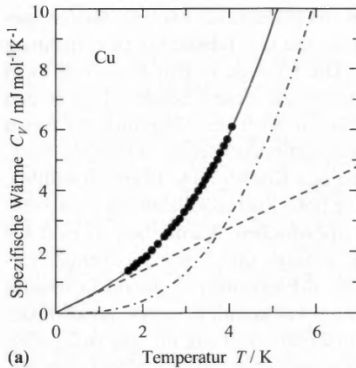
- für die spezifische Wärme gilt:

$$c_V^{\text{el}} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \approx \frac{2n k_B T}{T_F}$$

- spezifische Wärme pro Volumen eines Metalls

$$c_V^{\text{ges}} = \gamma T + \begin{cases} 3n_A k_B & T > \theta \\ \beta T^3 & T \ll \theta \end{cases}$$

# spezifische Wärme des Elektronengases



**Bild 8.8:** a) Verlauf der spezifischen Wärme von Kupfer bei tiefen Temperaturen. Die spezifische Wärme setzt sich aus dem linearen Anteil der Elektronen (gestrichelt) und dem  $T^3$ -Beitrag der Phononen (strichpunktiiert) zusammen. b) Spezifische Wärme  $C_V/T$  von Kupfer als Funktion von  $T^2$ . (Nach J.A. Rayne, Austral. J. Phys. **9**, 189 (1956)).

# effektive Masse

**Tabelle 8.2:** Vergleich der experimentellen Werte der spezifischen Wärme (pro Mol) einiger Metalle mit den Werten aus dem Modell freier Elektronen.

	Na	K	Al	Cu	Ag
$\gamma_{\text{exp}} / \text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$	1,38	2,08	1,35	0,70	0,65
$\gamma_{\text{exp}} / \gamma_{\text{theo}}$	1,26	1,25	1,48	1,38	1,00

- Einführung einer effektiven Masse  $m_{\text{th}}^* : \frac{m_{\text{th}}^*}{m} = \frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_{\text{theo}}}$
- hohe Werte für  $\frac{m_{\text{th}}^*}{m}$  bei Übergangsmetallen:  
d-Wellenfunktionen mit Vorzugsrichtung

# Quellen

- Festkörperphysik, Hunklinger
- Solid State Physics, Ashcroft
- Wikipedia (Drude-Theorie, Elektronengas)