

Verschiedene wichtige Eigenschaften eines Metalls werden durch das Verhalten seiner quasifreien Elektronen bestimmt. Diese Elektronen treten im Kristall sowohl mit den Atomrümpfen als auch miteinander in Wechselwirkung. Bei der Untersuchung der Elektronenbewegung geht man im Allgemeinen zunächst von einem starren Kristallgitter aus, das der Gleichgewichtskonfiguration der Atomrümpfe entspricht. Die positiv geladenen Atomrümpfe liefern in diesem Fall ein streng periodisches Potenzial. Die Wechselwirkung der quasifreien Elektronen untereinander berücksichtigt man in einer ersten Näherung durch ein gemitteltes Potenzial. Es beeinflusst die Periodizität des Potenzialfeldes der Atomrümpfe nicht. Bei einer solchen Betrachtungsweise bewegt sich jedes quasifreie Elektron im gleichen Potenzialfeld, und das eigentlich vorhandene Vielelektronenproblem wird auf ein Eielektronproblem reduziert. In dieser sog. *Eielektronennäherung* sucht man also nach Lösungen der Schrödinger-Gleichung für ein einzelnes Elektron in einem gitterperiodischen Potenzialfeld und ermittelt seine Energieniveaus. Mithilfe der Statistik erhält man dann die Verteilung der Elektronengesamtheit auf die verschiedenen Energieniveaus.

Betrachtet man in grober Näherung das Potenzial innerhalb des Kristalls als konstant, so gelangt man zum Modell des freien Elektronengases. In Abschn. 3.1 wird dieses Modell dazu benutzt, den Beitrag der quasifreien oder Leitungselektronen zur spezifischen Wärme und zur Wärmeleitfähigkeit eines Metalls zu ermitteln. Außerdem wird anhand dieses Modells die Glühemission von Elektronen aus Metallen und die metallische Bindung untersucht. Es kann dabei natürlich nicht die Frage geklärt werden, weshalb in gewissen Festkörpern Leitungselektronen vorhanden sind und in anderen nicht. Eine Antwort auf diese Frage erfolgt in Abschn. 3.2. Ein räumlich periodischer Ansatz für das Potenzialfeld im Kristall führt hier zur sog. *Bändertheorie* der Festkörper. Diese bildet eine wesentliche Grundlage der gesamten Festkörperphysik. Ihre Anwendbarkeit ist nicht auf quasifreie

Elektronen beschränkt, sondern sie gilt genauso gut für quasigebundene Elektronen. In Abschn. 3.3 wird der Einfluss äußerer Kraftfelder auf die Kristallelektronen untersucht. Hier erweist sich der Begriff der effektiven Masse eines Elektrons und der des Defektelektrons oder Lochs als sehr nützlich. Bei der Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit eines Metalls muss neben der beschleunigenden Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf die Leitungselektronen die Kopplung der Elektronenbewegung mit den Gitterschwingungen berücksichtigt werden. Diese Kopplung führt zu der als Elektron-Phonon-Streuung bekannten Wechselwirkung. Sie wird hier in einer linearisierten Boltzmann-Gleichung in der sog. Relaxationszeitnäherung erfasst. Schließlich wird in diesem Abschnitt noch die elektrische Leitung in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern behandelt und die als Hall-Effekt bekannte Erscheinung diskutiert. In Abschn. 3.4 wird für Halbleiter die Ladungsträgerkonzentration und die Lage des Fermi-Niveaus bei Eigenleitung und Störstellenleitung untersucht. Außerdem wird hier der Ladungstransport durch die Grenzschicht zwischen einem p - und n -Halbleiter besprochen. In Abschn. 3.5 wird gezeigt, wie der Hall-Effekt und die Erscheinung der Zyklotronresonanz dazu benutzt werden können, die charakteristischen Eigenschaften eines Halbleiters experimentell zu ermitteln. In Abschn. 3.6 schließlich wird der Quanten-Hall-Effekt kurz behandelt.

3.1 Modell des freien Elektronengases

Nach dem Sommerfeld¹-Modell des freien Elektronengases befinden sich die Leitungselektronen eines Metalls in einem Potenzialtopf, in dem sie sich wie die in einem Behälter eingeschlossenen Gasatome völlig frei bewegen und aus dem sie bei Zimmertemperatur nicht entweichen können. Als Teilchen mit halbzahligem Spin gehorchen sie der Fermi²-Statistik. Hierbei stellt sich zunächst die Frage, ob zur Beschreibung des Verhaltens der Leitungselektronen die Fermische Verteilungsfunktion in Strenge benutzt werden muss oder ob die Boltzmannsche Verteilungsfunktion als Näherung herangezogen werden darf. Wie in Anhang B gezeigt wird, hängt die Antwort vom Verhältnis der Temperatur des Elektronengases zu seiner Fermi-Temperatur T_F ab. T_F ist durch die Beziehung

$$k_B T_F = E_F(0) \quad (3.1)$$

¹ Arnold Sommerfeld, *1868 Königsberg, †1951 München.

² Enrico Fermi, *1901 Rom, †1954 Chicago, Nobelpreis 1938.

Tab. 3.1 Elektronenzahldichte, Fermi-Energie und Fermi-Temperatur für freie Elektronen in einigen Metallen

	Wertigkeit	Elektronenzahldichte	Fermi-Energie	Fermi-Temperatur
		[10^{22}cm^{-3}]	[eV]	[K]
Li	1	4,70	4,72	54.800
Rb	1	1,15	1,85	21.500
Cu	1	8,45	7,00	81.200
Au	1	5,90	5,51	63.900
Be	2	24,20	14,14	164.100
Zn	2	13,10	9,39	109.000
Al	3	18,06	11,63	134.900
Pb	4	13,20	9,37	108.700

definiert, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und $E_F(0)$ die Fermi-Energie des Elektronengases am absoluten Nullpunkt der Temperatur ist. Für $E_F(0)$ gilt (B.27)

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{2/3}. \quad (3.2)$$

Hierbei ist \hbar das Plancksche Wirkungsquantum geteilt durch 2π , m die Masse des Elektrons. N_e die Anzahl der Leitungselektronen im Kristall und V das Kristallvolumen. Bei einwertigen Metallen ist N_e gleich der Anzahl der Gitteratome im Kristall. Tab. 3.1 gibt für freie Elektronen in verschiedenen Metallen die Elektronenzahldichte N_e/V , die Fermi-Energie $E_F(0)$ und die Fermi-Temperatur T_F an.

Wie Tab. 3.1 zeigt, wird die Temperatur T des Elektronengases in einem Metall immer kleiner als die Fermi-Temperatur T_F sein. Es muss also zur statistischen Behandlung stets die Fermische Verteilungsfunktion benutzt werden. Weil $T \ll T_F$ gilt, liegt sogar der Fermische Grenzfall vor. Das bedeutet unter anderem, dass die Fermi-Energie $E_F(T)$ für die auftretenden Temperaturen T nicht wesentlich von dem nach (3.2) berechneten Wert $E_F(0)$ abweicht. Wir brauchen deshalb in diesem Fall nicht zwischen $E_F(T)$ und $E_F(0)$ zu unterscheiden und werden die Fermi-Energie im Folgenden abgekürzt durch E_F kennzeichnen.

Wir benutzen das Modell des freien Elektronengases zunächst dazu, den Beitrag der Leitungselektronen zur spezifischen Wärme eines Kristalls zu berechnen. Der Beitrag der Gitterschwingungen wurde bereits in Abschn. 2.2 behandelt.

3.1.1 Spezifische Wärme von Metallen

Für die innere Energie des Elektronengases in einem Festkörper gilt

$$U = \int_0^{\infty} E f_0(E, T) Z(E) dE . \quad (3.3)$$

Hierbei gibt die Fermi-Funktion

$$f_0(E, T) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (3.4)$$

die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes mit der Elektronenenergie E an (s. (B.25)). Die Funktion

$$Z(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (3.5)$$

ist die Zustandsdichte freier Elektronen (s. (B.21)). Wir formen (3.3) folgendermaßen um

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\infty} E f_0(E, T) Z(E) dE \\ &= \int_0^{\infty} (E - E_F) f_0(E, T) Z(E) dE + E_F \int_0^{\infty} f_0(E, T) Z(E) dE \\ &= \int_0^{\infty} (E - E_F) f_0(E, T) Z(E) dE + N_e E_F . \end{aligned}$$

N_e ist hier die Gesamtzahl der Leitungselektronen. Für den Beitrag des Elektronengases zur spezifischen Wärme eines Metalls ergibt sich dann

$$\begin{aligned} c &= \frac{1}{M} \frac{dU}{dT} \\ &= \frac{1}{M} \int_0^{\infty} (E - E_F) Z(E) \frac{d}{dT} (f_0(E, T)) dE . \end{aligned} \quad (3.6)$$

M ist die Masse des Festkörpers.

Für den Fermischen Grenzfall ist die Ableitung der Fermi-Funktion nach der Temperatur nur für Werte von E in der Nähe von E_F merklich von Null verschieden. Wir dürfen deshalb in (3.6) in guter Näherung die Zustandsdichte $Z(E)$ durch ihren konstanten Wert für $E = E_F$ ersetzen. Aus dem gleichen Grund dürfen wir auch die untere Integrationsgrenze bis nach $-\infty$ verrücken, ohne den Wert des Integrals zu verändern. Das vereinfacht die spätere Integration. Nach Ausführung der Differenziation erhalten wir jetzt aus (3.6)

$$c = \frac{1}{M} Z(E_F) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(E - E_F)^2}{k_B T^2} \frac{e^{(E-E_F)/k_B T}}{(e^{(E-E_F)/k_B T} + 1)^2} dE . \quad (3.7)$$

Setzen wir $(E - E_F)/k_B T = x$, so folgt aus (3.7)

$$c = \frac{1}{M} Z(E_F) k_B^2 T \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx .$$

Das bestimmte Integral hat den Wert $\pi^2/3$, und wir bekommen

$$c = \frac{1}{M} \frac{\pi^2}{3} Z(E_F) k_B^2 T . \quad (3.8)$$

Benutzen wir in (3.8) für die Zustandsdichte den Ausdruck in (3.5) mit $E = E_F$ und berücksichtigen (3.2) und (3.1), so erhalten wir

$$c = \frac{1}{M} \frac{\pi^2}{2} N_e k_B \frac{T}{T_F} . \quad (3.9)$$

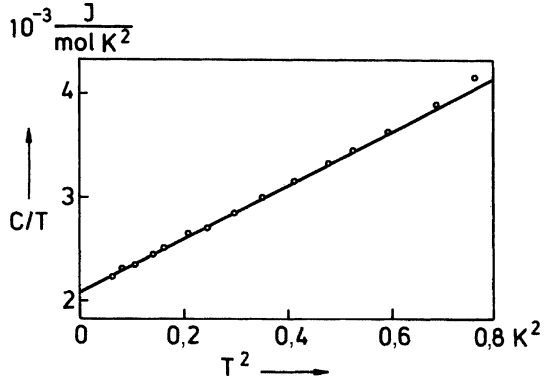
Für den Beitrag der Leitungselektronen zur Molwärme eines Metalls ergibt sich damit (vgl. Abschn. 2.2.2)

$$C = \frac{\pi^2}{2} \frac{N_e}{N} R \frac{T}{T_F} . \quad (3.10)$$

R ist hierbei die Gaskonstante und N die Gesamtzahl der Gitteratome.

Der Beitrag der Gitterschwingungen zur Molwärme eines Metalls beträgt nach (2.52) für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur $3R$. In diesem Temperaturbereich ist der Beitrag der Leitungselektronen zur Molwärme viel kleiner als der der Phononen; denn für normale Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur liegt der Faktor T/T_F in (3.10) in der Größenordnung 0,01. Dieses Ergebnis ist

Abb. 3.1 Experimentelle Werte der Molwärme C von Kalium für tiefe Temperaturen. Aufgetragen ist C/T gegen T^2 (nach Lien, W.H.; Phillips, N.E.: Phys. Rev. **133A** (1964) 1370)



verständlich, wenn man beachtet, dass nur solche Elektronen thermisch angeregt werden können, deren Energie in der Nähe der Fermi-Energie in einem Bereich von etwa $4k_B T$ liegt (Abb. B.2). Die Anzahl dieser Elektronen ist aber klein verglichen mit der Gesamtzahl der Leitungselektronen. Bei sehr tiefen Temperaturen dagegen, wo für den Beitrag der Phononen zur Molwärme das Debyesche T^3 -Gesetz gilt, ist der Beitrag der Leitungselektronen mit dem der Phononen vergleichbar und lässt sich deshalb experimentell bestimmen. Bei tiefen Temperaturen beträgt die Molwärme eines Metalls nach (2.54) und (3.10) insgesamt

$$C_{\text{ges.}} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N_e}{N} R \frac{T}{T_F} + \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \gamma T + B T^3 .$$

Hieraus folgt

$$\frac{C_{\text{ges.}}}{T} = \gamma + B T^2 .$$

Trägt man experimentelle Werte von $C_{\text{ges.}}/T$ gegen T^2 auf (Abb. 3.1), so liegen zwar in Übereinstimmung mit der Theorie die Messpunkte auf einer Geraden, aber die Ordinatenabschnitte γ weichen mehr oder weniger stark von den theoretischen Werten $\pi^2 N_e R / (2 N T_F)$ ab. Die Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass die Leitungselektronen in Wirklichkeit doch nicht als völlig frei angesehen werden dürfen und dementsprechend der Wert der Zustandsdichte für $E = E_F$, der in (3.8) einzusetzen ist, nicht den für freie Elektronen berechneten Wert hat. Man kann formal Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreichen, wenn

man in (3.10) in den Ausdruck für die Fermi-Temperatur

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{3/2}$$

die Masse des freien Elektrons durch seine sog. *effektive thermische Masse* m_{th} ersetzt. m_{th} hat z. B. bei Kalium den Wert $1,25m$ und bei Cadmium den Wert $0,74m$.

3.1.2 Wärmeleitung in Metallen

Es wurde bereits in Abschn. 2.3 erwähnt, dass der Wärmetransport in Metallen sowohl durch Phononen als auch durch Leitungselektronen erfolgt und dass bei reinen Metallen die Wärmeleitung durch das Elektronengas stets größer als die Wärmeleitung durch Phononen ist. Genauso wie bei der Behandlung des Wärmetransports durch Phononen können wir bei der Untersuchung des Transports durch das Elektronengas für den Koeffizienten λ der Wärmeleitfähigkeit den aus der kinetischen Gastheorie bekannten Ausdruck

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho c v_F \Lambda \quad (3.11)$$

benutzen. Hierbei ist ρ die Dichte des Metalls und c der Beitrag des Elektronengases zur spezifischen Wärme. Da nur Elektronen an der Fermi-Energie zum Wärmetransport beitragen können, ist auch nur deren Geschwindigkeit v_F in (3.11) berücksichtigt. Λ ist dementsprechend die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit der Geschwindigkeit v_F .

Setzen wir in (3.11) $\rho = M/V$, wobei M und V Masse und Volumen des Metalls ist, und verwenden wir für c den Ausdruck aus (3.9), so ergibt sich

$$\lambda = \frac{1}{6} \pi^2 \frac{N_e}{V} k_B \frac{T}{T_F} v_F \Lambda .$$

Führen wir für die Elektronenzahldichte N_e/V die Bezeichnung n ein, benutzen für T_F die (3.1) und ersetzen dort $E_F(0)$ durch $mv_F^2/2$, wobei m die Masse eines Elektrons ist, so erhalten wir

$$\lambda = \frac{\pi^2}{3} \frac{n k_B^2 T}{m} \frac{\Lambda}{v_F} .$$

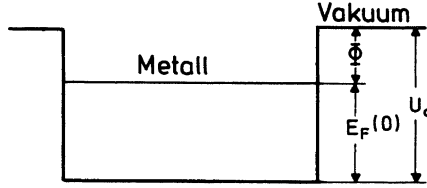


Abb. 3.2 Potenzialtopfmodell für die Leitungselektronen eines Metalls. U_0 Tiefe des Potenzialtopfes, $E_F(0)$ und Φ Fermi-Energie und Austrittsarbeit der Elektronen

Die Größe Λ/v_F ist die mittlere freie Flugzeit τ der Leitungselektronen mit der Geschwindigkeit v_F . Hiermit erhalten wir schließlich für die Wärmeleitfähigkeit eines Metalls aufgrund des Transports durch Leitungselektronen

$$\lambda = \frac{\pi^2}{3} \frac{n k_B^2 T \tau}{m} . \quad (3.12)$$

Auf diese Gleichung kommen wir in Abschn. 3.3 zurück.

3.1.3 Glühemission von Elektronen aus Metallen^s

In einem weiteren Beispiel wollen wir das Modell des freien Elektronengases dazu benutzen, die Elektronenemission bei der Erhitzung eines Metalls zu berechnen.

Damit ein Leitungselektron aus einem Metall austreten kann, muss seine kinetische Energie größer sein als U_0 , wenn U_0 die Tiefe des Potenzialtopfes ist, in dem sich die Elektronen befinden (s. Abb. 3.2). Für $T = 0$ K beträgt die maximale kinetische Energie der Elektronen E_F . Die Größe

$$\Phi = U_0 - E_F \quad (3.13)$$

bezeichnet man als *Austrittsarbeit* der Elektronen.

Wir nehmen nun an, dass der Kristall bezüglich des gewählten Koordinatensystems so ausgerichtet ist, dass eine seiner Oberflächen senkrecht zur x -Achse verläuft. Ein Elektron kann den Kristall durch diese Oberfläche verlassen, wenn für die x -Komponente p_x seines Impulses gilt

$$p_x \geq p_{x0} \quad \text{mit} \quad \frac{p_{x0}^2}{2m} = U_0 . \quad (3.14)$$

Ist $n(p_x)dp_x$ die Anzahl der Leitungselektronen je Volumeneinheit mit einer x -Komponente des Impulses zwischen p_x und $p_x + dp_x$, so treffen

$$\frac{p_x}{m}n(p_x)dp_x$$

derartige Elektronen je Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Oberfläche. Die elektrische Stromdichte der austretenden Elektronen beträgt also

$$j = \frac{e}{m} \int_{p_{x0}}^{\infty} p_x n(p_x) dp_x . \quad (3.15)$$

Für die weitere Rechnung müssen wir zunächst die Funktion $n(p_x)$ ermitteln. Die Wellenzahldichte der Leitungselektronen im \vec{k} -Raum hat nach (B.19) den Wert $V/8\pi^3$. Die Anzahl der Elektronenzustände im Volumenelement $dk_x dk_y dk_z$ des \vec{k} -Raums beträgt somit

$$2 \frac{V}{8\pi^3} dk_x dk_y dk_z .$$

Hierbei wird durch den Faktor 2 die durch den Elektronenspin bedingte Entartung eines Quantenzustandes mit vorgegebenem \vec{k} berücksichtigt. Für die Anzahl der Elektronen mit Impulskomponenten zwischen p_x und $p_x + dp_x$, p_y und $p_y + dp_y$, p_z und $p_z + dp_z$ gilt dann, wenn wir noch beachten, dass $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ ist,

$$N(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{4\pi^3 \hbar^3} \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} dp_x dp_y dp_z . \quad (3.16)$$

$n(p_x)$ erhalten wir jetzt, indem wir den Ausdruck in (3.16) auf die Volumenheit beziehen und über p_y und p_z integrieren.

$$n(p_x) dp_x = \frac{1}{4\pi^3 \hbar^3} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_y dp_z}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} . \quad (3.17)$$

Wir interessieren uns nur für solche Elektronen, für die $E \geq U_0$ ist. Dies bedeutet nach (3.13), dass $(E - E_F) \geq \Phi$ sein soll. Da die Austrittsarbeit Φ bei allen Metallen für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes viel größer als $k_B T$ ist, ist für

die betreffenden Elektronen auch $(E - E_F) \gg k_B T$. Wir können deshalb im Nenner des Integranden in (3.17) die 1 gegen die Exponentialfunktion vernachlässigen und erhalten

$$\begin{aligned}
 n(p_x)dp_x &= \frac{1}{4\pi^3\hbar^3} e^{E_F/k_B T} e^{-p_x^2/2mk_B T} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_y^2/2mk_B T} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_z^2/2mk_B T} dp_z \\
 &= \frac{mk_B T}{2\pi^3\hbar^3} e^{E_F/k_B T} e^{-p_x^2/2mk_B T} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz \\
 &= \frac{mk_B T}{2\pi^2\hbar^3} e^{E_F/k_B T} e^{-p_x^2/2mk_B T} dp_x.
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (3.15) ein, so erhalten wir für die thermische Emissionsstromdichte

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{ek_B T}{2\pi^2\hbar^3} e^{E_F/k_B T} \int_{p_{x0}}^{\infty} p_x e^{-p_x^2/2mk_B T} dp_x \\
 &= \frac{emk_B^2}{2\pi^2\hbar^3} T^2 e^{E_F/k_B T} e^{-p_{x0}^2/2mk_B T} \\
 &= \frac{emk_B^2}{2\pi^2\hbar^3} T^2 e^{-\Phi/k_B T} \\
 \text{oder} \quad j &= AT^2 e^{-\Phi/k_B T},
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

$$\text{wobei} \quad A = \frac{emk_B^2}{2\pi^2\hbar^3} = 120 \text{ A/K}^2 \text{ cm}^2. \tag{3.20}$$

(3.19) ist als *Richardson³-Dushman⁴-Beziehung* bekannt. Sie kann dazu benutzt werden, die Austrittsarbeit Φ experimentell zu bestimmen. Hierzu misst man die Sättigungsstromdichte j_s einer Glühkathode in Abhängigkeit von der Kathodentemperatur und trägt $\ln(j_s/T^2)$ gegen $1/T$ auf. Man erhält eine Gerade, aus deren Steigung Φ ermittelt werden kann. Dabei ist zu beachten, dass die Austrittsarbeit vom äußeren elektrischen Feld abhängt. Ein äußeres Feld wird aber benötigt, um die Elektronen von der Kathode abziehen. Deshalb muss der bei einem endlichen äußeren Feld gemessene Strom auf Feldstärke Null extrapoliert werden. Die

³ Owen Williams Richardson, *1879 Dewsburg (Yorkshire), †1959 Alton (Hampshire), Nobelpreis 1928.

⁴ Saul Dushman, *1883 Rostov (Russland), †1954 Scotia (N.Y., USA).

Einführung in die Festkörperphysik

Kopitzki, K.; Herzog, P.

2017, XXI, 501 S. 279 Abb.,

ISBN: 978-3-662-53578-3