4. Moleküle und Festkörper

Prof. David Hunger

Physikalisches Institut, KIT Fakultät für Physik

4.5. Elektronen im Festkörper

Elektronen im Festkörper

Karlsruhe Institute of Technology

Elektronen sind verantwortlich für die Bindung der Gitterbausteine

- Mechanische Eigenschaften (Festigkeit, Verformbarkeit)
- Optische Eigenschaften (Reflexion und Absorption von Licht)

… sind Ladungsträger, bestimmen elektrische Eigenschaften

- Elektrischer Leitwert σ / spezifischer Widerstand ρ
  → Leiter, Halbleiter, Isolatoren
- Dichte der Ladungsträger n_e

…sind zahlreicher als Gitterbausteine

- Sollten die thermischen Eigenschaften mitbestimmen
- Spezifische Wärmekapazität c_v
- Wärmeleitwert κ
- Zusamenhang mit der el. Leitfähigkeit: $\kappa \propto \sigma T$

Elektronen im Festkörper

Eigenschaften

- Fermionen mit Spin ½, Pauli Prinzip
- Anordnung in Schalen
- Kovalente / ionische Bindung
- Statistisches Verhalten durch Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben
- Zustandsdichte bestimmt durch Welleneigenschaften

Zentrale Modelle für Elektronen im Festkörper

- Fermi-Gas freier Elektronen
- Bändermodell

Vollständige Beschreibung

- Stationäre Schrödingergleichung mit periodischen Randbedingungen

$$V(\vec{r}) = V\left(\vec{r} + \vec{R}\right) \;\rightarrow |\psi(\vec{r})|^2 = \left|\psi\left(\vec{r} + \vec{R}\right)\right|^2$$

- Bloch Wellen als Lösung

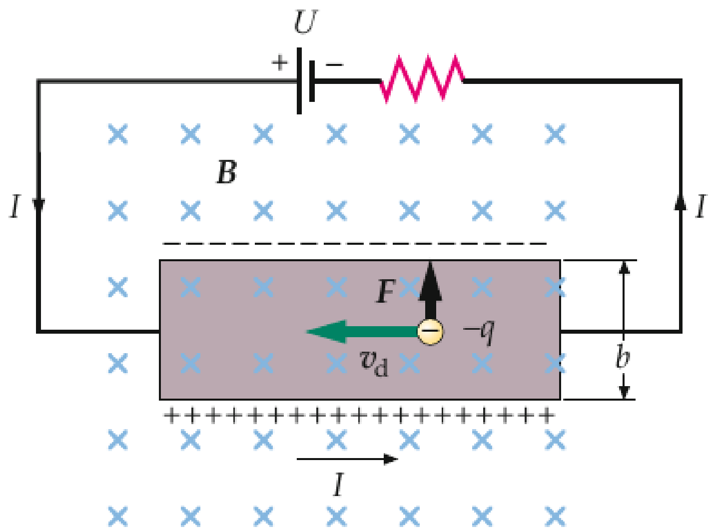
Elektronen im Festkörper: Experimente

- Bestimmung des Anteils von Elektronen die an der Leitung des elektrischen Stroms beteiligt sind
- Messung der Elektronendichte mit dem Hall Effekt

$$q\left|\vec{v}_d \times \vec{B}\right| = q\left|\vec{E}_H\right|,\ U_H = \left|\vec{E}_H\right| b$$

$$I = q\, n_e\, v_d\, A,\ A = bd$$

$$\rightarrow n_e = \frac{IB}{d\ e\ U_H}$$



d: Leiterdicke

Beispiel Silber

- Teilchendichte Silber $n_{Ag} = 5 \times 10^{28}/m^3$
- Ladungsträgerdichte $n_e = 5 \times 10^{28}/m^3$

→ 1 Elektron / Atom

Stromleitung: Geschwindigkeit der Ladungsträger

- Aus Strom und Ladungsträgerdichte folgt mittlere Geschwindigkeit

$$I = j\,A = -e\,n_e v_d\,A \quad \rightarrow v_d = \frac{I}{e\,n_e A}$$

Beispiel Kupferdraht

- Radius 0.8mm, Stromstärke 1A

$n_e = 8.5 \times 10^{28}/m^3 \rightarrow v_d = 3.5 \times 10^{-5} m/s$ sehr langsam!

Spezifischer Widerstand ρ

$\rho = R\frac{A}{L}$ R Widerstand, A Querschnitt, L Länge

Spezifischer Leitwert

$$\sigma = 1/\rho$$

- Mikroskopisches Ohm'sches Gesetz

$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$ aus $I = \frac{U}{R},\ U = E\,L$

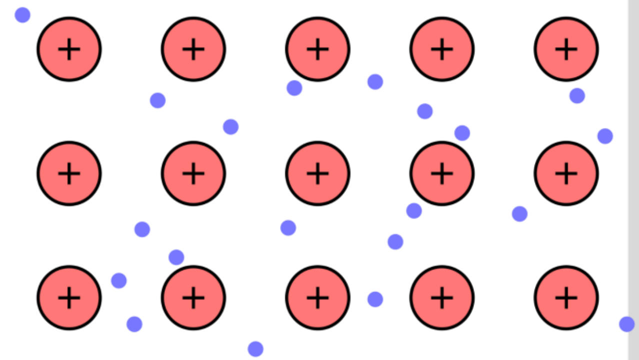
Elektronen im Festkörper: Experimente

Elektronenbeitrags zur Wärmekapazität

Klassische Erwartung

$$U_e = \frac{3}{2} N_e k_B T \quad \rightarrow \quad c_v^e = \frac{3}{2} N_e k_B$$

- Viel zu groß, wird experimentell nicht beobachtet!



Besseres Bild aus Messung der Hall Konstanten:

- nur 1 Elektron / Atom

$$\rightarrow \quad c_v^e = \frac{3}{2} N_{Atom} k_B$$

- auch noch zu groß

Korrekte Vorgehensweise:

freie Elektronen als Fermi-Gas

Fermi Gas (Wiederholung)

- Zahl der Zustände

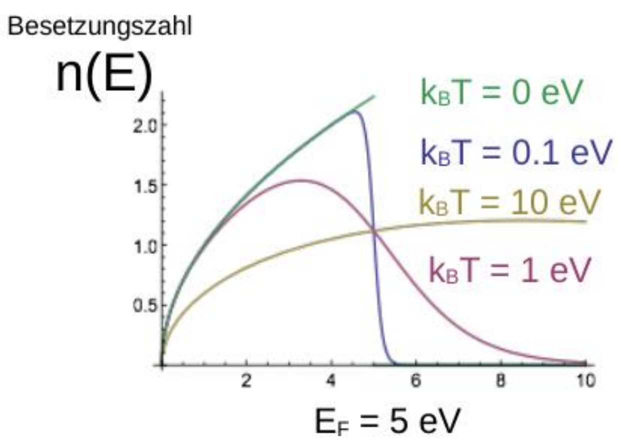
$$Z(k) = 2\,\frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\vec{n}^3 = \frac{1}{3\pi^2}k^3\,V$$

- Energie – k-Vektor Beziehung

$$E = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_e} \;\rightarrow\; k^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2}E, \quad k^3 = \left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{3/2} \;\rightarrow\; Z_e(E) = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{3/2}$$

- Zustandsdichte

$$D(E) = \frac{\partial Z_e(E)}{\partial E} = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{3}{2}\sqrt{E}$$



- Besetzung der Zustände durch Fermionen:
  Fermi-Dirac Verteilung:

$$n_e(E,T) = D_e(E)\,\frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)+1}$$

- Wärmekapazität

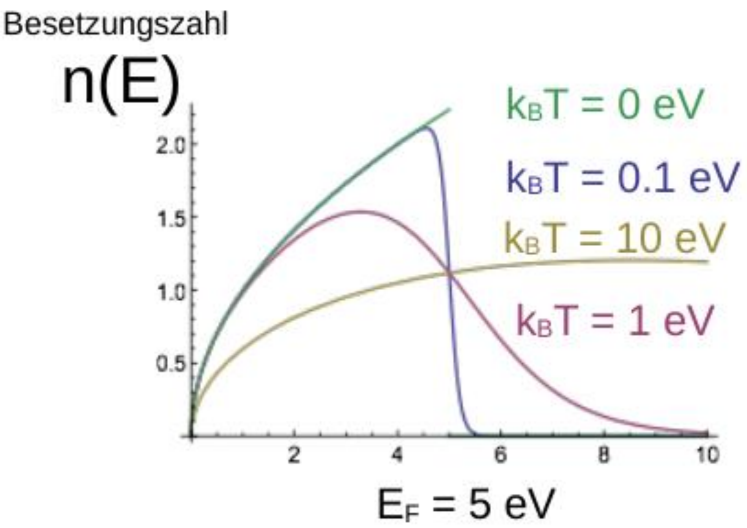
$$c_v = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\int dE\;E\;D(E)f_{FD}(T,E) = \frac{3}{2}N_ek_B\left(\frac{\pi^2}{3}\frac{k_BT}{E_F}\right)$$

Wärmekapazität Elektronengas

$$c_v^e = \frac{3}{2} N_e k_B \left(\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B T}{E_F}\right) = \frac{\pi^2}{2}\frac{T}{T_F}\, N_e k_B$$

- Bei üblichen Temperaturen $T \sim 300K$ ist die thermische Energie $k_B T \ll E_F$
- Nur Elektronen mit $E \sim E_F$ tragen bei

→ Ursache für die vergleichsweise geringe Wärmekapazität von Metallen ist das Pauli Prinzip!



Definitionen

- Fermi Temperatur $T_F = E_F / k_B$
- Fermi Geschwindigkeit $v_f = \sqrt{2 m_e E_F} / m_e$
- z.B. $T = 300K, E_F = 3eV \rightarrow v_f = 1000\ \mathrm{km}/s$
- Geschwindigkeit von Elektronen an der Fermi Kante

Materialkonstanten

	Element	$(n_e/V)/\mathrm{cm}^3$	E_F/eV
Al	Aluminium	$18{,}10 \cdot 10^{22}$	11,70
Ag	Silber	$5{,}86 \cdot 10^{22}$	5,50
Au	Gold	$5{,}90 \cdot 10^{22}$	5,53
Cu	Kupfer	$8{,}47 \cdot 10^{22}$	7,03
Fe	Eisen	$17{,}00 \cdot 10^{22}$	11,20
K	Kalium	$1{,}40 \cdot 10^{22}$	2,11
Li	Lithium	$4{,}70 \cdot 10^{22}$	4,75
Mg	Magnesium	$8{,}60 \cdot 10^{22}$	7,11
Mn	Mangan	$16{,}50 \cdot 10^{22}$	11,00
Na	Natrium	$2{,}65 \cdot 10^{22}$	3,24
Sn	Zinn	$14{,}80 \cdot 10^{22}$	10,20
Zn	Zink	$13{,}20 \cdot 10^{22}$	9,46

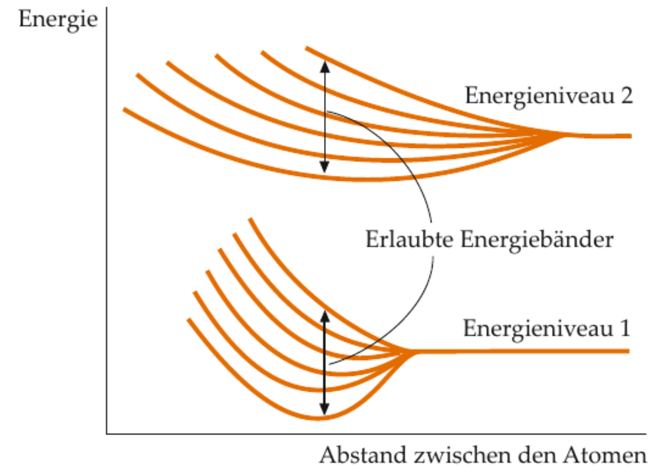
Bändermodell

Bändermodell

Atomare Niveaus spalten im Festkörper

aus N Atomen zu Bändern erlaubter Zustände auf.

Dabei spaltet jedes Niveau N-fach auf.



Beispiel Magnesium

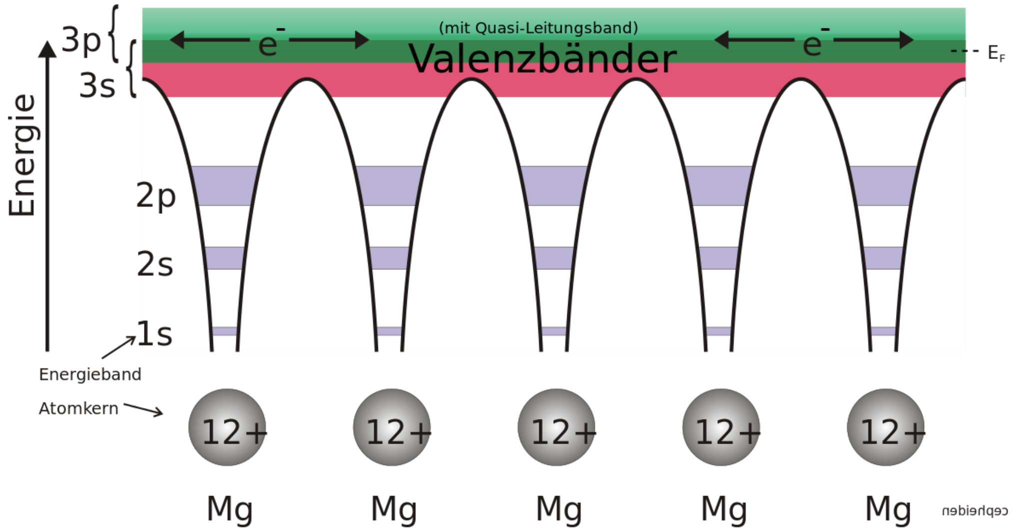
aus 3s- und 3p- Niveaus

entstehende Bänder

überlappen $\longrightarrow$

8 · N Zustände, davon

2 · N Zustände mit
Elektronen besetzt

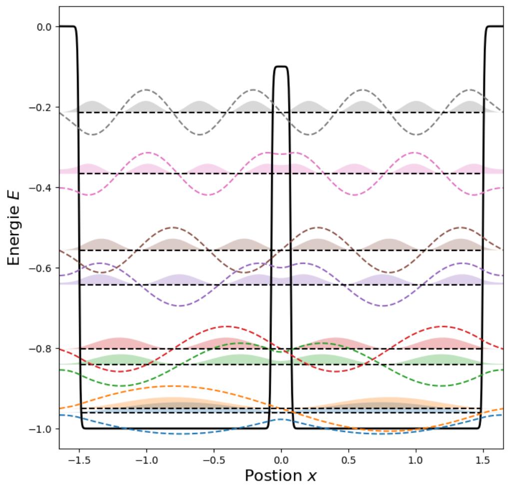


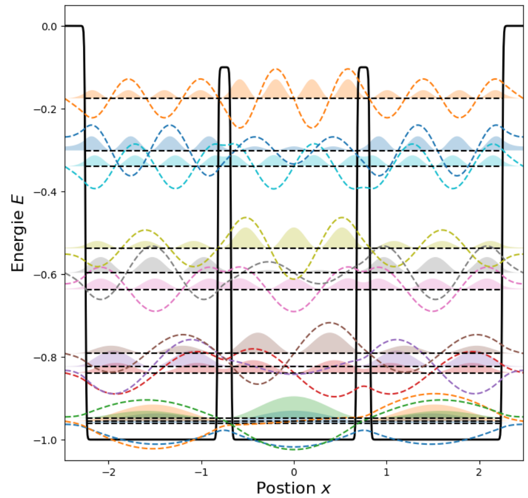
In Bändern mit feien Zuständen sind Elektronen leicht beweglich.

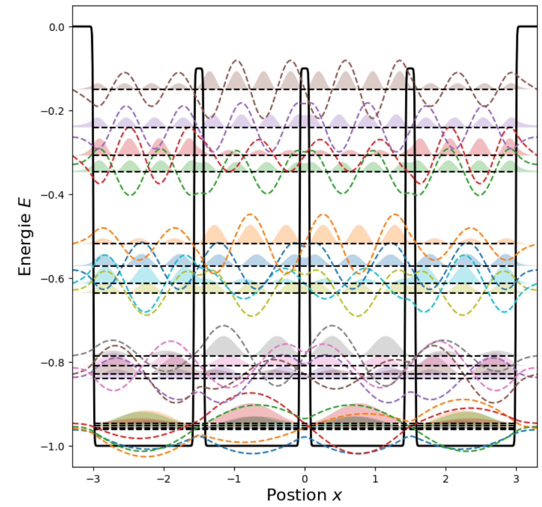
Elektronen aus vollständig besetzten Bändern benötigen zunächst Energie,

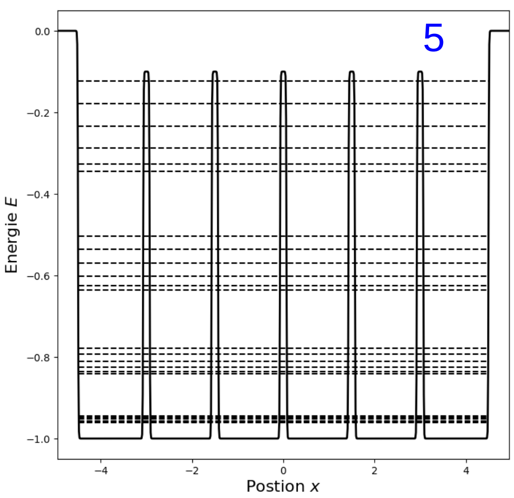
um in ein Band mit freien Zuständen zu gelangen.

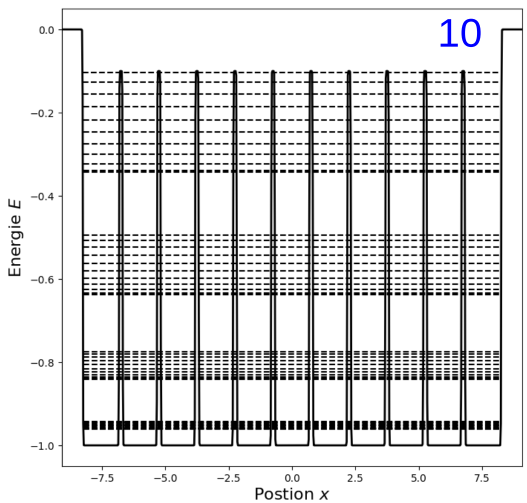
Gitterpotential

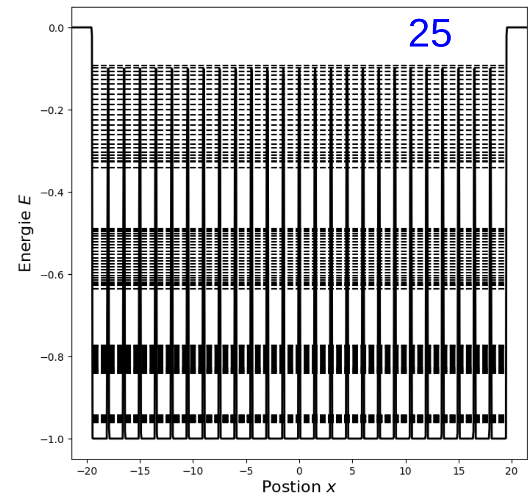




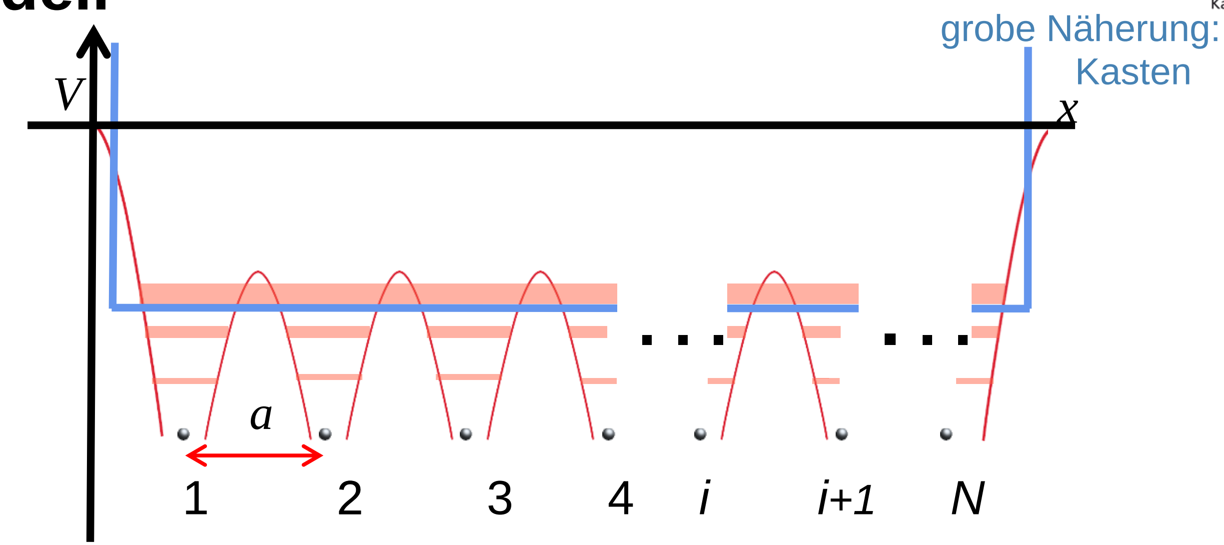








Bändermodell



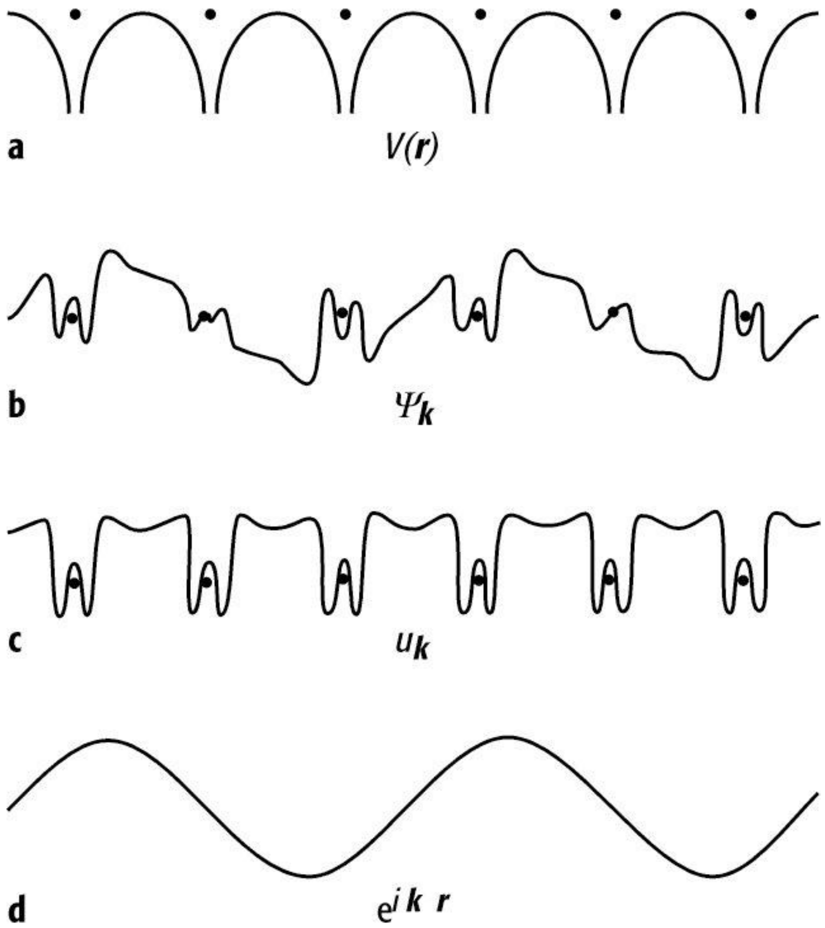
Lösung: Stationäre Schrödinger Gleichung $\hat{H}\psi(\vec{r}_i) = E\psi(\vec{r}_i)$

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\widehat{p_i}^2}{2m} + \sum_i V(\vec{r}_i) + \sum_{i,j} V^{ee}\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right) + \text{periodische Randbedingungen}$$

Ansatz: $\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r})\exp\left(i\vec{k}\vec{r}\right)$ mit $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{a})$ Bloch Theorem

→ $|\psi(\vec{r})|^2 = |\psi(\vec{r}_i + \vec{a})|$ periodisch mit dem Gitter: **Bloch Funktionen**

Bändermodell – Beispiel für Bloch Funktion

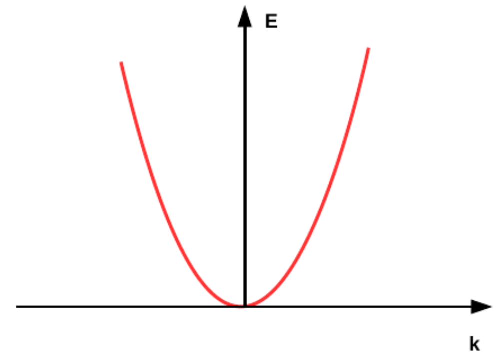


https://www.spektrum.de/lexikon/physik/bandstruktur/

Bändermodell

Für **kleines $\boldsymbol{k}$** ist $u(k) \approx$ konstant

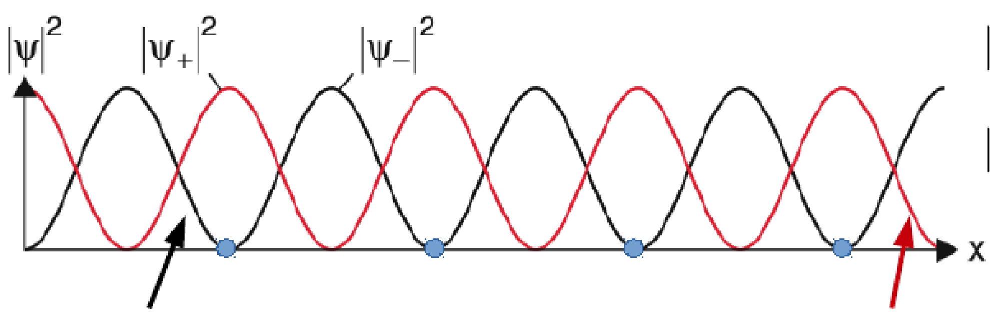
- ebene Welle
- Details des Potentials spielen keine große Rolle
- Elektronen sind quasi frei
- Dispersionsrelation $\omega(k) = \frac{E(k)}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m_e}$



Für $\boldsymbol{k} \sim \frac{\boldsymbol{\pi}}{\boldsymbol{a}}$ **an der Gernze der Brillouin Zone**

- Laue- bzw Bragg-Bedingung für die Elektronen erfüllt
- → Reflexion am Gitter, stehende Wellen

$$\psi_{\pm} = \frac{A}{\sqrt{2}}\left(e^{i\pi x/a} \pm e^{-i\pi x/a}\right)$$



$$|\Psi_+|^2 \sim \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$|\Psi_-|^2 \sim \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

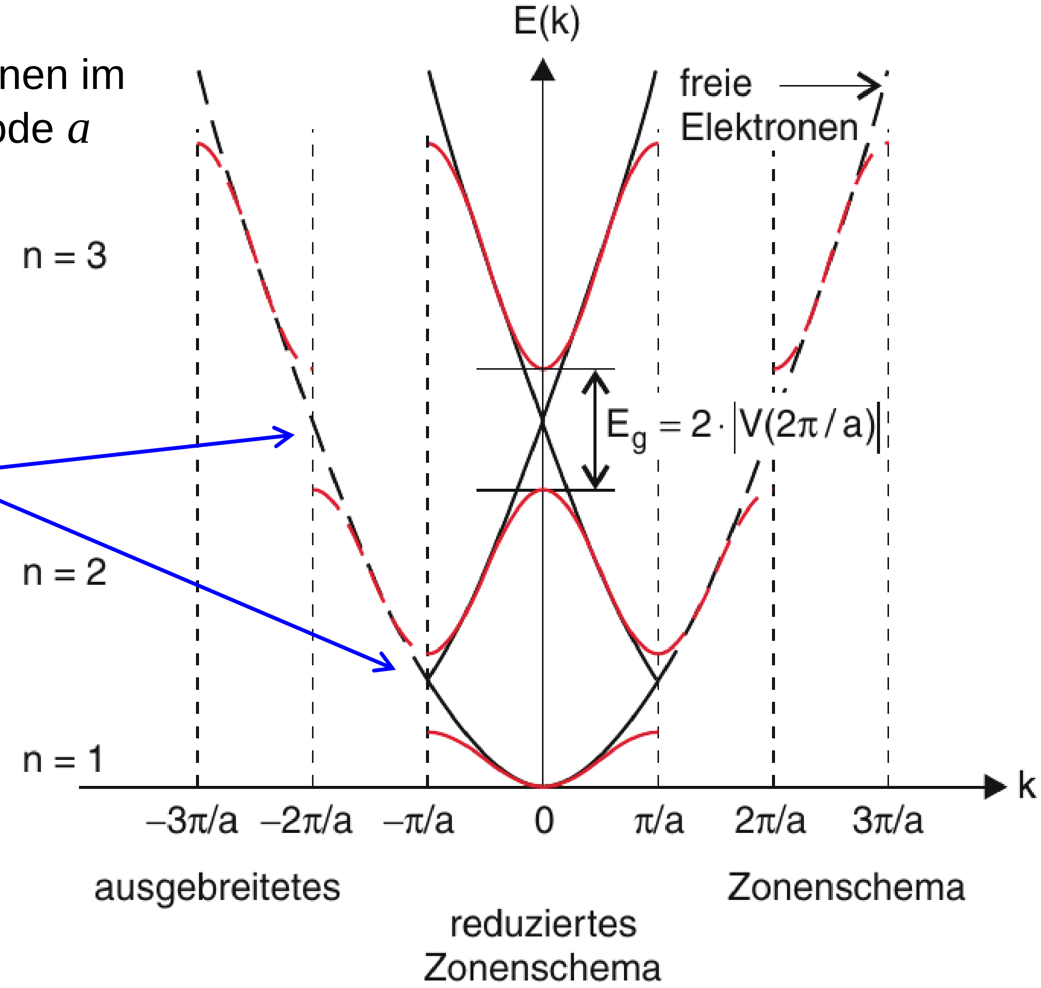
Minimale Wahrscheinlichkeit an Gitterpunkten, schwächer gebunden, höhere Energie

Maximale Wahrscheinlichkeit an Gitterpunkten, stärker gebunden, niedrigere Energie

Bändermodell

Energieverlauf E (k) von Elektronen im periodischen Potential mit Periode *a*

verbotene Bereiche, „Bandlücken“

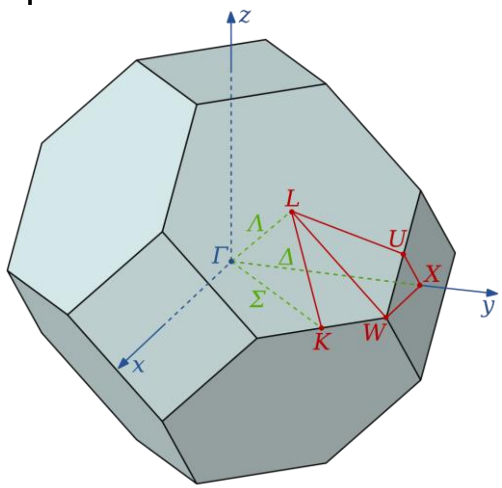


Bandlücke größer für kleine Gitterkonstante *a*

Bandstruktur

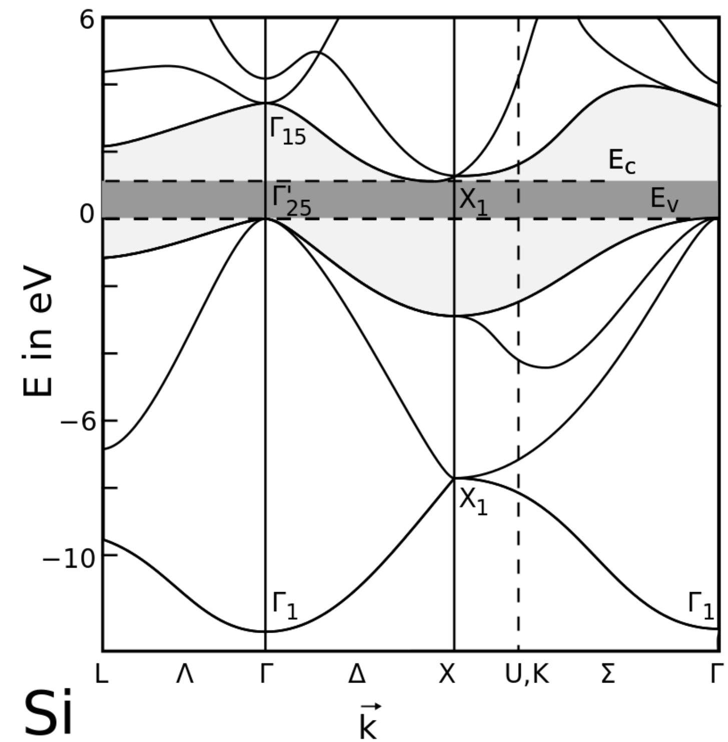
In realen (3D-) Gittern muss die Richtung angeben werden,
entlang derer die Elektronen-Energie variiert

Erste Brillouin-Zone eines fcc-Gitters;
die Struktur des reziproken Gitters ist bcc.



Richtungen:

- Γ : Zentrum der Brillouin-Zone
- L : Zentrum einer hexagonalen Fläche
- X : Zentrum einer quadratischen Fläche
- W : Eckpunkt
- K : Kantenmitte



Bandstruktur von Silizium im
Reduzierten Zonenschema

Bewegung von Elektronen im Festkörper

- Dispersionsrelation ändert Elektronenbewegung im Gitter

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k} \qquad a = \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\frac{dk}{dt}$$

- Beschleunigung im elektrischen Feld Ɛ

$$dE = F\,ds = e\mathcal{E}\,v_g dt = \frac{e}{\hbar}\mathcal{E}\frac{dE}{dk}dt$$

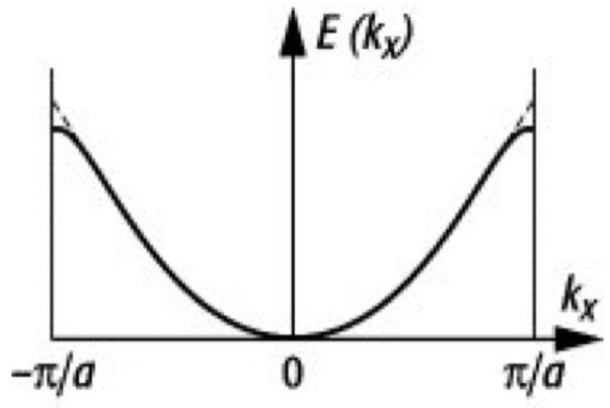
$$\rightarrow \frac{dk}{dt} = e\mathcal{E}/\hbar$$

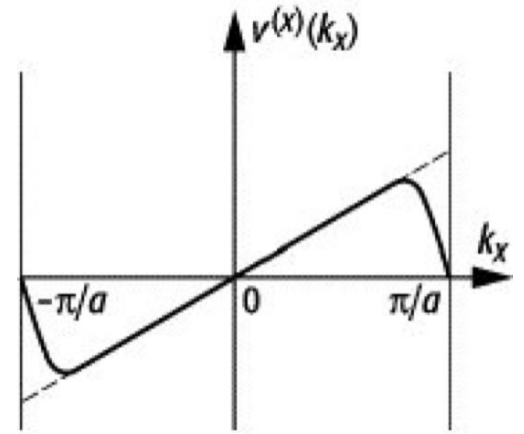
$$a = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2} \coloneqq \frac{e\mathcal{E}}{m^*} \quad \text{mit } m^* = \hbar^2/\frac{d^2E}{dk^2}$$

effektive Masse

- Bestimmt durch Krümmung der Dispersionskurve
- Bei $k = 0$ ist $m^* = m = const.$
- In der Nähe von $k = \frac{\pi}{a}$: $m^* < m$, kann negativ werden

→ Elektronenwelle wird zurückgestreut, v_g wird kleiner



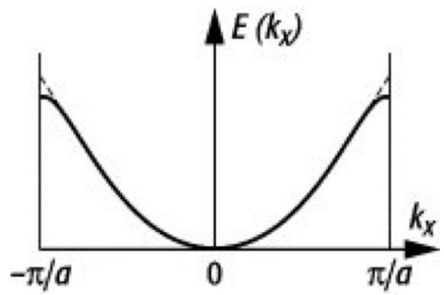


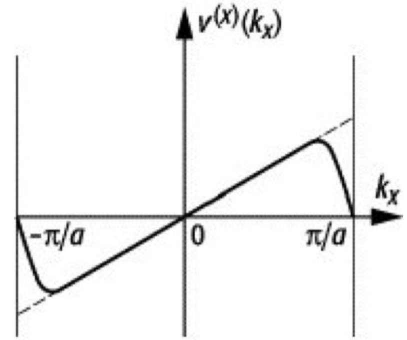
Effektive Masse

In 3D

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$$

Tensor

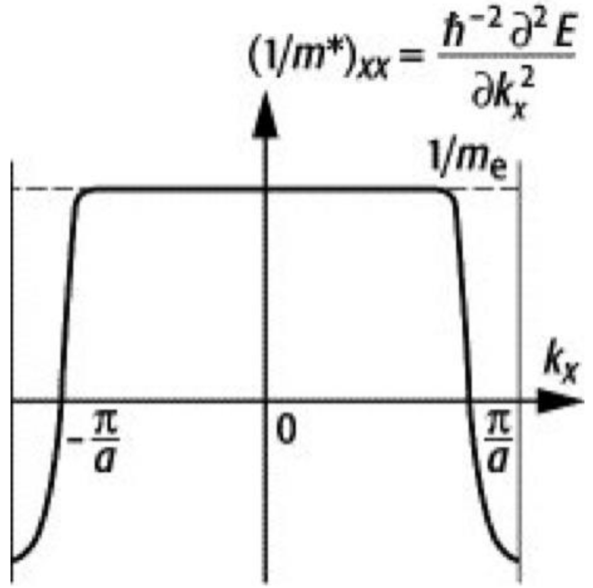




Elektronen an der Bandoberkante (nahe des Brillouin-Zonen Randes) bewegen sich entgegengesetzt zur Kraftwirkung eines angelegten elektrischen Feldes

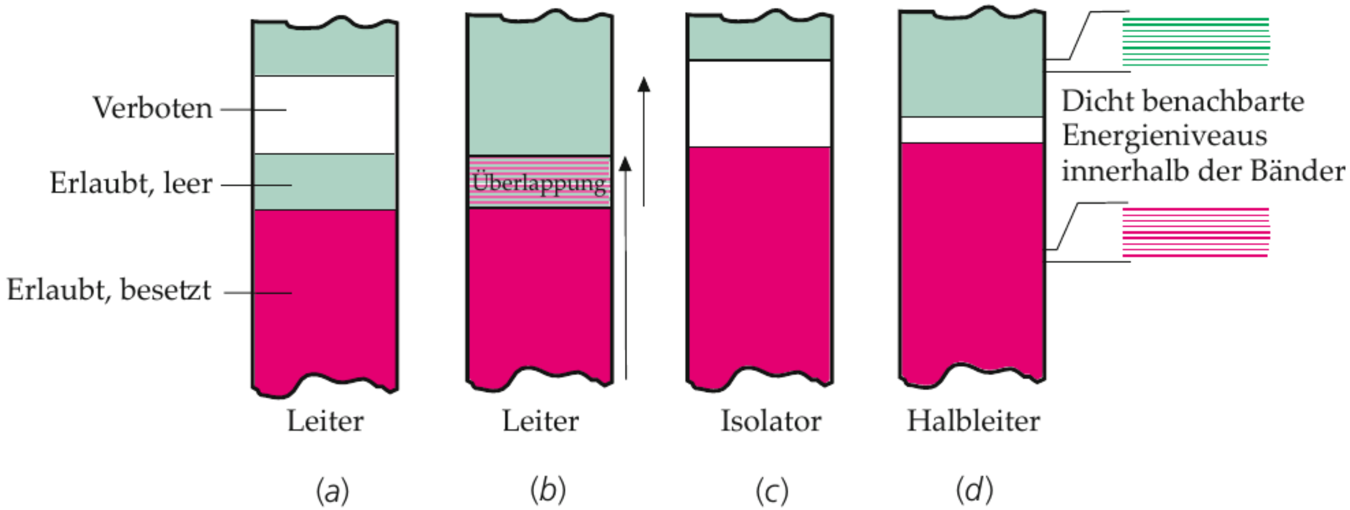
scheinen positive Ladung zu haben !

$\longrightarrow$ Erklärung für den anomalen Hall-Effekt



https://www.spektrum.de/lexikon/physik/effektive-masse/3645

Bändermodell: Isolatoren & Leiter



- **Valenzband**: das letzte besetzte Band
- **Leitungsband**: das erste Band mit freien Zuständen

a) typischer **Leiter**: Valenzband = Leitungsband

→ Elektronen können leicht in direkt darüber liegende Niveaus angeregt werden

b) Leiter mit überlappendem Valenz- und Leitungsband

c) Typischer **Isolator**: gefülltes Valenzband, große Bandlücke zum Leitungsband

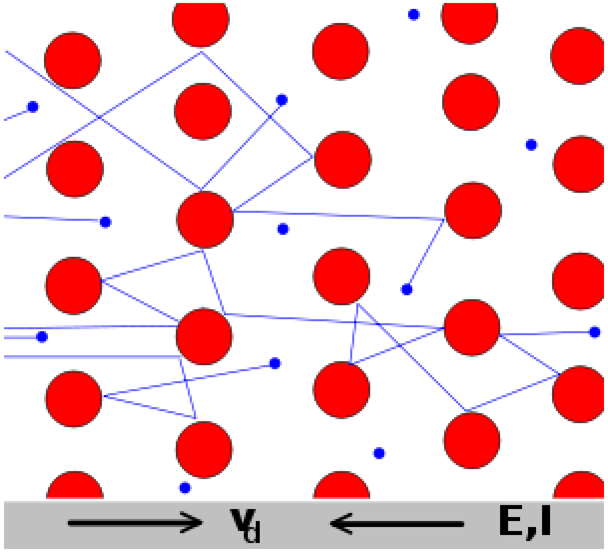
d) **Halbleiter**: Kleine Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband; thermische Anregungen möglich

Elektrische Leitfähigkeit von Metallen

Beschrieben durch

klassisches „Drude-Modell“ mit quantenphysikalischen Korrekturen

- Elektrische Spannung U an Leiter der Länge l erzeugt
  - elektrische Feldstärke $\mathcal{E} = U/l$
  - Stromdichte $\vec{j} = \sigma\vec{\mathcal{E}}$
- Elektronen erfahren Beschleunigung $a = \frac{e\mathcal{E}}{m^*}$
- Streuung der Elektronen an Störstellen
  - Verunreinigungen
  - Gitterfehler
  - thermische Gitterschwingungen
- wirkt Beschleunigung entgegen



Elektrische Leitfähigkeit von Metallen

- Es stellt sich eine mittlere Driftgeschwindigkeit v_D ein

$$\vec{v}_D = -\frac{e\vec{E}}{m^*}\tau \qquad \tau \ \text{ mittlere Zeit zwischen Stößen}$$

- Alternativ: mittlere freie Weglänge $l = \bar{v}\,\tau$ $\quad \bar{v}$ mittlere Geschwindigkeit

- Stromdichte ergibt sich aus Ladungsträgerdichte n_e und Driftgeschwindigkeit

$$\boxed{\vec{j} = -e\,n_e\,\vec{v}_D = n_e\frac{e^2\tau}{m^*}\,\vec{E} = \sigma\,\vec{E} \quad \text{mit } \sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}}$$

Mit der Ersetzung $m^* \rightarrow m$ entspricht das der von Paul Drude 1906 angegebenen Formel

Elektrische Leitfähigkeit von Metallen

Problem: klassische Geschwindigkeit nach Boltzmannverteilung

$\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$ stimmt nicht mit Experiment überein

Lösung: quantenmechanisches Verhalten der Elektronen berücksichtigen

- Effektive Masse m^*
- Elektronen bewegen sich mit Fermi Geschwindigkeit v_e

Beispiel Kupfer

- Leitfähigkeit $\sigma_{Cu} = 5.9 \times 10^7 \,/\Omega m$
- Fermi Energie $E_F = 7.1\, eV$
- Ladungsträgerdichte $n_e = \frac{\rho N_A}{M} = 8.5 \times 10^{28} / m^3$

→ mittlere Stoßzeit $\tau = \sigma \frac{m_e}{n\, e^2} = 25\, fs$

→ mittlere freie Weglänge $l = \bar{v}_e \tau = 39\, nm$

Wärme- und elektrische Leitfähigkeit

- Stöße von Elektronen führen zu Wärmetransport
- empirisches Wiedemann-Franz Gesetz (1853)

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad \text{mit } L = 2.44 \times 10^{-8}\, W\Omega K^{-2}$$

- Beitrag der Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit (aus Thermodynamik) bestimmt durch mittlere Geschwindigkeit und freie Weglänge (+…)

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v^e m_e n_e l \bar{v}$$

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m^*}$$

$$\rightarrow \frac{\kappa}{\sigma} = \frac{c_v^e m^{*2} \bar{v}}{3e^2} \propto \frac{k_B^2 T}{e^2}$$