

6

Elektronen in Festkörpern

Anhand des Modells des fast freien Elektronengases kann eine Anzahl wichtiger physikalischer Eigenschaften von Metallen erklärt werden. Nach diesem Modell bewegen sich die am schwächsten gebundenen Elektronen der Atome annähernd frei durch das Volumen des Metalls. Die Valenzschale ist die äußerste Schale eines Atoms. Die Elektronen auf dieser Schale heißen Valenzelektronen. Diese Elektronen bestimmen zum Einen das chemische Verhalten des Atoms und zum Anderen die elektrische Leitfähigkeit. Die Valenzelektronen der Atome werden zu den Leitungselektronen. In einem freien Kupferatom ist das Valenzelektron in einem $4s^1$ -Zustand. Da es im Metall zu einem Leitungsband wird ist das $4s$ -Band das Leitungsband. Doch zu alledem später mehr.

Zunächst einmal sollen im Folgenden die Grundlagen erläutert werden. Dem vorangestellt sei erwähnt daß kondensierte Materie für Elektronen aus zwei Gründen durchlässig erscheint. Erstens wird ein Leitungselektron von den Ionenrümpfen eines periodischen Gitters nicht abgelenkt, da seine Ausbreitung auf einer Wellenbewegung beruht, die an das periodische Potential der Ionenrümpfe im Kristallgitter angepaßt ist. Zweitens wird ein Elektron nur selten an einem anderen gestreut, da zwei Elektronen aufgrund des Pauli Prinzips nie auf dem selben Elektronenniveau sind.

6.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die zwischen den Enden eines beliebigen Leiters angelegte Spannung U erzeugt ein elektrisches Feld \vec{E}

$$U = - \int_r \vec{E} \cdot d\vec{r}$$

\vec{r} - Weg entlang des Leiters. Die Dimension der Spannung ist das Volt $[U] = V$ und die des elektrischen Feldes $[E] = VM^{-1}$. Unter Einfluß des elektrischen Feldes fließt ein Strom von Ladungsträgern, wobei die Stromstärke als die Ladungsmenge dQ pro Zeit dt bezeichnet wird:

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

Die Einheit der Stromstärke ist das Ampere $[I] = A$. Bei vielen Materialien kann eine Proportionalität zwischen dem Strom I , der durch das Material fließt und der angelegten Spannung U beobachtet werden. Der Proportionalitätsfaktor wird als Leitwert des Materials, sein Kehrwert als Widerstand R bezeichnet.

$$R = \frac{U}{I} \quad \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

Die Einheit des Widerstandes ist das Ohm $[R] = \Omega$ und die des Leitwertes wird in Siemens angegeben $[R^{-1}] = S$. Der Zusammenhang zwischen der Spannung und dem Strom ist im Allgemeinen kompliziert und folgt nur für besondere Systeme einem linearen Zusammenhang über viele Größenordnungen. Wird dieser Zusammenhang graphisch dargestellt, so spricht man von den Darstellungen als so genannte Strom-Spannungs-Kennlinien. Für Metalle wird ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und angelegter Spannung beobachtet, wobei die Proportionalität direkt den Widerstand ausmachen läßt. Diese Materialien werden daher auch als Ohmsche Leiter bezeichnet.

Bei einem homogenen ohmschen Material ist der Widerstand proportional zur Länge l und umgekehrt proportional zum Querschnitt A des Leiters:

$$R = \frac{\rho l}{A}$$

ρ wird als spezifischer elektrischer Widerstand des Materials bezeichnet. Sein Kehrwert ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ . Die Einheiten des spezifischen elektrischen Widerstandes, beziehungsweise der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit sind $[\rho] = \Omega\text{m}$ und $[\sigma] = \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

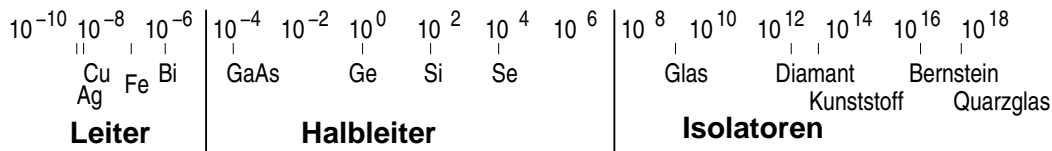
Werte für die spezifischen elektrischen Widerstände einiger Materialien sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt

Material	$\rho[\Omega\text{m}]$	Material	$\rho[\Omega\text{m}]$
Silber	$0,016 \cdot 10^{-6}$	Quarzglas	$5 \cdot 10^{16}$
Kupfer	$0,017 \cdot 10^{-6}$	Schwefel	$2 \cdot 10^{15}$
Aluminium	$0,028 \cdot 10^{-6}$	Hartgummi	$2 \cdot 10^{13}$
Eisen	$0,098 \cdot 10^{-6}$	Porzellan	$1 \cdot 10^{12}$
Quecksilber	$0,958 \cdot 10^{-6}$	Bernstein	$> 10^{16}$

Tabelle 6.1: Spezifische Widerstände einiger Materialien

Der spezifische elektrische Widerstand von Festkörpern erschließt ein Spektrum von $\sim 10^{-8}$ bis $\sim 10^{17} \Omega\text{m}$ und ist damit die physikalische Größe mit dem größten Wertebereich. Anhand des spezifischen elektrischen Widerstands erfolgt üblicherweise eine Einteilung der Festkörper in:

- a) Leiter mit $\rho < 10^{-5} \Omega\text{m}$
- b) Halbleiter mit $10^{-5} \Omega\text{m} < \rho < 10^7 \Omega\text{m}$
- c) Isolatoren mit $\rho > 10^7 \Omega\text{m}$



Die Stromdichte gibt an, wie viel Strom pro Querschnittsfläche eines Leiters fließt. Bei Gleichstrom verteilt sich der Strom gleichmäßig über den gesamten Leiterquerschnitt, sodaß jeder Quadratmillimeter Querschnitt gleich stark belastet ist. Da die Stromrichtung in einem homogenen isotropen Medium von der Feldrichtung abhängig ist muß die Stromdichte vektoriell behandelt werden. Es gilt:

$$\vec{j} = \frac{I}{A} = \sigma \vec{E}$$

Die Stromdichte gibt an, welcher Strom I durch einen Leiter mit dem Querschnitt A fließt. Nicht ohmsche Kennlinien, bei denen es keinen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung gibt werden zum Beispiel bei der Leitung an Halbleiter Grenzflächen oder Halbleiter Übergängen (Diode, Transistor) beobachtet.

6.2 Atomistische Deutung der elektrischen Leitung in einem Ohmschen Leiter

Im Gegensatz zur kovalenten Bindung, bei der die Bindungselektronen in den Molekülorbitalen lokalisiert sind, sind die Valenzelektronen im Metall nicht lokalisiert und leicht beweglich. Daraus resultieren die für Metalle typischen physikalischen Eigenschaften. Im Allgemeinen wird die elektrische Leitung in Festkörpern von Elektronen verursacht. Eine Ausnahme bildet hier die Ionenleitung, bei der der Ladungstransport mit dem Transport von Ionen über den Diffusionsmechanismus verbunden ist. Nach der

klassischen **Drude-Lorentz-Theorie** (um 1900) können sich die Valenzelektronen innerhalb einer Potentialmulde frei bewegen, man spricht vom so genannten Elektronengas. Die Elektronen bewegen sich mit einer thermischen Geschwindigkeit \bar{v}_t , bis sie nach einer mittleren freien Weglänge l durch einen Stoß abgelenkt werden. Mit der mittleren freien Weglänge ist eine mittlere Zeit zwischen zwei Stößen verbunden: $\tau = l/v_t$. Da die thermische Bewegung regellos ist, wird makroskopisch kein Ladungstransport beobachtet; die Einzelprozesse kompensieren sich gegenseitig. In einem elektrischen Feld wird ein Elektron entgegen der Feldrichtung beschleunigt. Die Verknüpfung des Coulombschen Gesetzes mit dem Newtonschen Kraftgesetz liefert die Beschleunigung des Elektrons im Feld:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \dot{v} = -e \frac{E}{m}$$

Innerhalb der Zeit zwischen zwei Stößen erhält das Elektron eine gerichtete Zusatzgeschwindigkeit $v = -eE\tau/m$, die sich der viel größeren, aber völlig ungeordneten thermischen Geschwindigkeit überlagert. Bei einem neuen Stoß wird diese Zusatzgeschwindigkeit im Allgemeinen wieder verloren gehen. Das Elektron gibt bei einem Stoß seine Energie ab und muß erneut beschleunigt werden. Damit bewegen sich die Elektronen mit einer mittleren Geschwindigkeit von

$$\bar{v}_e = -\frac{1}{2} eE\tau \frac{1}{m}$$

Die Beweglichkeit μ eines Elektrons entspricht der Geschwindigkeit des Ladungstransportes pro angelegtem Feld und ist gegeben durch

$$\mu = \frac{v}{E}$$

Die Leitfähigkeit von n Elektronen pro Volumen (m^3) hängt nicht vom Feld ab, was durch das Ohmsche Gesetz wiedergegeben wird. Die n Elektronen treten bei anliegendem Feld durch eine zu \vec{E} senkrecht stehende Fläche. Mit $n\bar{v}_e$ führt dies zur Stromdichte.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \text{mit} \quad \sigma = env$$

Hierin ist $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ As die Ladung des Elektrons. Die Größe n berechnet sich aus Quotient von Avogadrozahl und dem Molvolumen $n = N_A/\text{Molvolumen}$. Mit $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ gilt für Kupfer $n = 8,42 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$

Für eine Ladung in einem beliebigen Elementes eines homogenen Leiters der Länge l gilt:

$$\begin{aligned} dQ &= nq dV = nqA ds = nqAv dt \\ I &= \frac{dQ}{dt} = nqvA \end{aligned}$$

Mit $j = \frac{I}{A}$ folgt für die Stromdichte:

$$j = nqv$$

beziehungsweise unter Einbeziehung der Ladungsträgerbeweglichkeit:

$$j = nq\mu E = \sigma E$$

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit läßt sich nach dem bisher gesagten wie folgt ausdrücken:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = nq\mu$$

Nach dem Ohmschen Gesetz sind σ und ρ zwei von I und U unabhängige Materialkonstanten. Das Selbe gilt für die Anzahldichte und die Beweglichkeit μ . In einem Metall ist die Anzahldichte n konstant,

ZUM NACHDENKEN:

- Wo befindet sich ein Valenzelektron?
- Was bestimmt den elektrischen Widerstand?

wohingegen die Beweglichkeit μ von der Temperatur abhängt. Die Beweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, wodurch auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit abnimmt. In Halbleitern ist n stark und μ schwach temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt in diesen Materialien die spezifische elektrische Leitfähigkeit zu.

Die elektrische Leitfähigkeit wird durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper bestimmt. Können die Elektronen sich zwischen zwei Stößen weiter bewegen, so ist eine höhere elektrische Leitfähigkeit zu erwarten. Andersherum betrachtet wird die elektrische Leitfähigkeit durch die Stöße vermindert. Damit spielen die Stöße der Elektronen eine entscheidende Rolle, wobei aber noch ungeklärt ist, womit die Elektronen stoßen. Zwar kommen als Stoßpartner, oder Streuzentrum, zunächst die Rumpfatome in Betracht, sie spielen in der Realität aber eine untergeordnete Rolle, solange die Atome Bestandteil des periodischen Gitters sind. Dies ist die Grundannahme der Drude-Lorentz-Theorie, die sich auch durch moderne Experimente bestätigt sieht. Warum die Rumpfatome in einem periodischen Gitter die freien Elektronen nicht streuen wird später erklärt. Wird das periodische Gitter hingegen gestört, so können die freien Elektronen an diesen Störungen gestreut werden. Störungen, die dies vermögen sind zum Beispiel eingelagerte Fremdatome, Kristallbaufehler, oder auch thermische Gitterschwingungen, die ebenfalls eine zeitliche Abweichung von der idealen Gitterlage bewirken.

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit σ kann nur durch eine Veränderung der freien Weglänge l verursacht werden. Die freie Weglänge beträgt für Metalle bei Zimmertemperatur zwischen 10 nm und 50 nm und ist damit deutlich größer als der Abstand der Ionenrümpfe. Mit abnehmender Temperatur nimmt die mittlere freie Weglänge zu, da bei tiefen Temperaturen das Gitter weniger stark schwingt und dadurch die freien Bahnen der Elektronen weniger beeinflusst. Der effektive Streuquerschnitt nimmt ab, wodurch die Elektronen weniger am Gitter gestreut werden. Matthiessen hat empirisch gefunden, daß sich der spezifische elektrische Widerstand eines metallischen Leiters durch Addition eines temperaturunabhängigen und eines temperaturabhängigen Beitrages zusammensetzt.

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{Rest}}$$

Der temperaturabhängige Teil ρ_T beinhaltet im Wesentlichen die Gitterschwingungen, während der Beitrag ρ_{Rest} auch bei extrem tiefen Temperaturen erhalten bleibt (sofern es sich nicht um einen Supraleiter handelt :-).

6.3 Die Schrödinger Gleichung

In der klassischen Mechanik können beispielsweise die Schwingungszustände einer Saite mit der Wellengleichung berechnet werden. Als die Quantenmechanik und im Besonderen ihre Formulierung das Laufen lernte, stellte sich das Problem eine entsprechende Differentialgleichung aufzustellen, mit der die Zustände eines Atoms berechnet werden können. Eine derartige Gleichung konnte nie exakt hergeleitet werden. Erwin Schrödinger hat aufgrund von Plausibilitätsbetrachtungen und den Vergleichen mit der Mechanik eine Gleichung aufgestellt, die die Anforderungen erfüllt. Diese Gleichung trägt seither den Namen Schrödinger Gleichung.

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}, t) = \hat{E}\Psi(\vec{r}, t)$$

oder

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (6.1)$$

Hierin ist \hat{H} oder $\mathcal{H} = -(\hbar^2 \Delta / 2m) + V(\vec{r})$ der Hamilton Operator mit $\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$ dem Laplaceschen Differentialoperator, ∇ - Nabla-Operator, Ψ - Wellenfunktion, m - Masse des Teilchens, E - Gesamtenergie, V - potentielle Energie. In der Thermodynamik sind die Hauptsätze nichts ungewöhnliches mehr, ihre Richtigkeit ergibt sich einfach daraus, dass bisher keine Ausnahmen von ihnen gefunden wurden. Genauso verhält es sich mit dem Postulat der Schrödinger-Gleichung. Allerdings kann man sich mit

diesem Hintergrund die Formulierung der Schrödinger-Gleichung zu Eigen machen. Hierzu betrachtet man zunächst einen stationären Zustand, den allgemeinen Ausdruck für eine stehende Welle, zur Vereinfachung aber nur in einer Dimension.

$$\Psi(x) = \exp\left[\frac{2\pi ix}{\lambda}\right] = A \left[\cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) + i \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right]$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge und x die Ortskoordinate. Durch Differentiation erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi(x)}{dx} &= \frac{2\pi i}{\lambda} \exp\left[\frac{2\pi ix}{\lambda}\right] \\ \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} &= -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \exp\left[\frac{2\pi ix}{\lambda}\right] \end{aligned}$$

Die betrachteten, stehenden Wellen erfüllen also die Gleichung

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x) = 0$$

Die Broglie Beziehung stellt den Impuls in Zusammenhang mit der Wellenlänge auf der Grundlage des Welle-Teilchen-Dualismus

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (6.2)$$

Mit ihr kann die kinetische Energie wie folgt ausgedrückt werden:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^2$$

\Rightarrow einsetzen in die Wellengleichung führt auf

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi}{h^2}T\Psi = 0$$

Die kinetische Energie T lässt sich als Differenz aus Gesamtenergie E und potentieller Energie V darstellen.

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi}{h^2}(E - V)\Psi = 0$$

Dies ist die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{h^2}{4\pi^2 2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + (E - V)\Psi &= 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V\Psi &= E\Psi \\ \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V\right) \Psi &= E\Psi \end{aligned}$$

□ q.e.d.

Wird die Schrödinger Gleichung auf ein Problem angewendet, so wird zunächst die Masse und die potentielle Energie eines betrachteten Teilchens nach den Methoden der klassischen Physik ermittelt. Diese Werte werden in die Schrödinger Gleichung eingesetzt und durch Lösen der Differentialgleichung erhält man Aussagen über die Wellenfunktion und die Energie. Damit beschreibt die Schrödinger Gleichung die totale Entwicklung eines Systems (Teilchens) nach der Zeit.

Klassisch ist die Gesamtenergie die Summe aus potentieller und kinetischer Energie, es gilt:

$$\begin{aligned} E &= T + V \\ &= \frac{1}{2m}(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) + V(x, y, z) \\ &= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \end{aligned}$$

wodurch die Energie eine Funktion der Impuls- und der Ortskoordinaten ist, nämlich p_x, p_y, p_z, x, y, z . Diese Funktion wird als Hamilton Funktion bezeichnet. Wird der Impuls durch den Impulsoperator $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ ersetzt, so folgt aus der Hamilton Funktion der Hamilton Operator

$$\mathcal{H} = H \left(x, y, z, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (6.3)$$

Mit ihm lautet die Schrödinger Gleichung

$$E\Psi = \mathcal{H}\Psi$$

ausführlicher, mit $\frac{\hbar}{2\pi} := \hbar$:

$$E\Psi = \frac{1}{2m} \left(- \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + V(x, y, z)\Psi$$

Dies führt zu:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - v(x, y, z))\Psi &= 0 \\ \Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - v(x, y, z))\Psi &= 0 \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion ist nun bis auf einen konstanten Faktor bestimmt. Ist dieser bekannt, so wird die Wellenfunktion als normiert bezeichnet. $|\Psi|^2$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen anzutreffen, damit gibt es drei Anforderungen, denen die Wellenfunktion genügen muß Sie muß stetig sein und eine endliche Funktion sein. Schließlich muß Ψ überall endlich sein und für unendliche große Ortskoordinaten miß Ψ gegen Null gehen. Der Mittelwert oder Erwartungswert $\langle V \rangle$ der potentiellen Energie errechnet sich indem jeder Wert V mit der Wahrscheinlichkeit multipliziert wird, die angibt wie wahrscheinlich es ist das Teilchen eben dort anzutreffen. Diese Werte werden dann über den gesamten Raum aufsummiert:

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} V \rho dr = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* V \Psi dr$$

Dies gilt für normierte Wellenfunktion, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ definiert wird als $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = \rho$