

6. Transporteigenschaften von Metallen

6.1 Allgemeine Transportgleichung

- a) elektrische Leitung
- b) Wärmeleitung
- c) Diffusion

Allgemeine Transportgleichung:

$$\underline{j} = C \nabla \Phi$$

\underline{j} : Stromdichte

C : Proportionalitätskonstante

$\nabla \Phi$: Feldgradient

Transportgleichungen

allgemein: $\underline{j} = C \nabla \Phi$

Transport	\underline{j}	C	$\nabla \Phi$	Gesetz
Elektrische Leitung	\underline{j} : elektrische Stromdichte	σ : elektrische Leitfähigkeit	\underline{E} : elektrische Feldstärke	Ohmsches Gesetz
Wärmeleitung	\underline{Q} : Wärmestromdichte	$-\lambda$ Wärmeleitfähigkeit	∇T : Temperaturgradient	
Diffusion	\underline{j}_N : Diffusionsstrom	$-D$: Diffusionskoeffizient	∇C : Konzentrationsgradient	1. Ficksches Gesetz

6.2 Elektrische Leitfähigkeit

6.2.1 Bewegungsgleichung für Elektronen

Gleichgewichtsverteilungsfunktion:
(Fermi-Verteilung)

$$f_0[E(\underline{k})] = \frac{1}{e^{[E(\underline{k})-E_F]/k_B T} + 1}$$

Im **Nichtgleichgewicht** ist die Verteilungsfunktion auch abhängig von **Ort** und **Zeit**: $f(\underline{r}, \underline{k}, t)$

Bewegungsgleichung der Elektronen im elektrischen Feld:

$$\underline{F} = m \frac{d \underline{v}}{dt} = \hbar \frac{d \underline{k}}{dt} = - e \underline{E}$$

Änderung der Verteilungsfunktion im Zeitintervall dt:

$$f(\underline{r}, \underline{k}, t) = f(\underline{r} - \underline{v}dt, \underline{k} + \frac{e\underline{E}}{\hbar} dt, t - dt)$$

Bislang nicht berücksichtigt: **Stoßprozesse**

- a) Stöße der Elektronen mit Phononen
- b) Streuung der Elektronen an Defekten
- c) Elektron-Elektron Stöße

6.2.2 Boltzmann-Gleichung

Berücksichtigung der Stoßprozesse:

$$f(\underline{r}, \underline{k}, t) = f(\underline{r} - \underline{v}dt, \underline{k} + \frac{e\mathbf{E}}{\hbar} dt, t - dt) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{St}$$

Näherung: Boltzmann-Gleichung:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla_{\underline{r}} f - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\underline{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{St}$$

Driffterme

Stoßterm

Stoßterm: Abhängig von Wechselwirkungswahrscheinlichkeit der verschiedenen Stoßprozesse

Relaxationszeitansatz:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{St} = - \frac{f(\underline{k}) - f_0(\underline{k})}{\tau(\underline{k})} \quad \tau(\underline{k}) : \text{Relaxationszeit}$$

Störungen des Gleichgewichtszustands klingen exponentiell mit der Zeitkonstante τ ab!

Ann.: stationärer Zustand ($\partial f/\partial t=0$) und f ortsunabhängig

$$\implies f(\underline{k}) = f_0(\underline{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\underline{k}) \underline{E} \nabla_{\underline{k}} f(\underline{k})$$

Näherung für geringe Abweichungen vom Gleichgewicht und kleines \underline{E} :

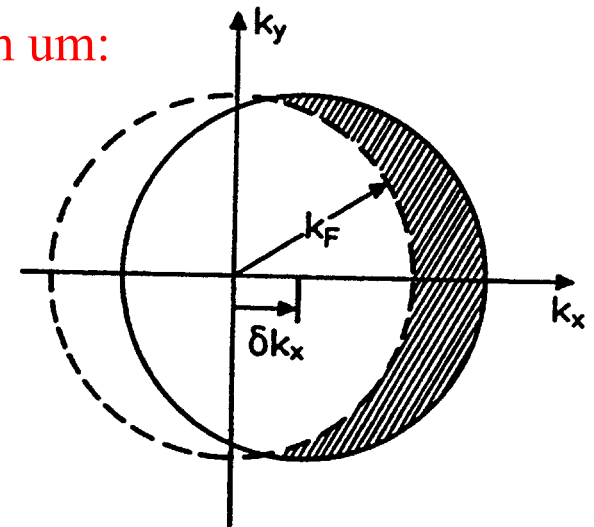
$$f(\underline{k}) \approx f_0\left(\underline{k} + \frac{e}{\hbar} \tau(\underline{k}) \underline{E}\right)$$

\underline{E} bewirkt eine Verschiebung der Fermikugel im \underline{k} -Raum um:

$$\delta \underline{k} = \frac{-e \underline{E} \tau}{\hbar}$$

Driftgeschwindigkeit:

$$\Delta \underline{v} = - \frac{e \underline{E} \tau}{m^*}$$



\implies **Ohmsches Gesetz:**

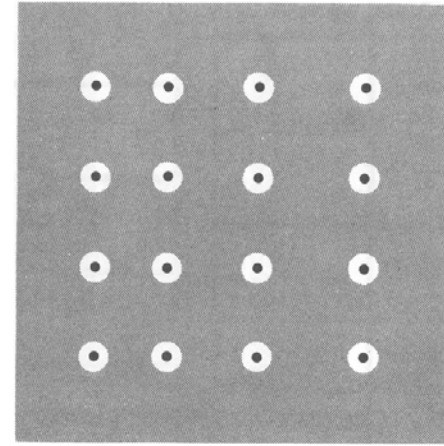
$$j = n \Delta v (-e) = \frac{n e^2 \tau}{m} \underline{E} = \underline{\sigma} \underline{E} \quad ; \quad \tau \sim \sigma$$

n : Ladungsträgerkonzentration

6.2.4 Stoßprozesse

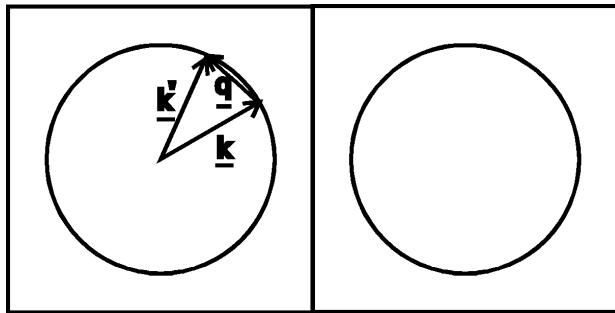
a) Stöße an Phononen

Störung der Periodizität des Gitters
=> Streuung der Blochwellen



Impulserhaltung:

Normalprozeß

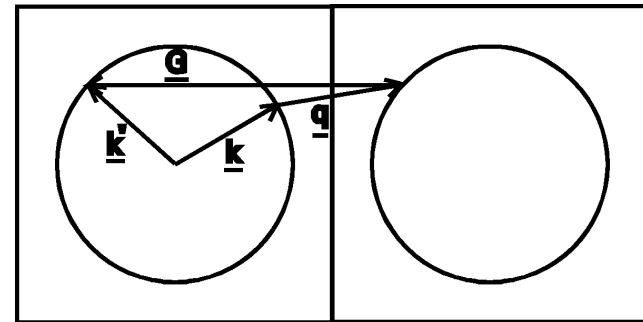


$$\underline{k}' = \underline{k} + \underline{q}$$

Kleinwinkelstreuung

\underline{k}' : Elektronenimpuls nach Stoß
 \underline{q} : Phononenimpuls

Umklapp-Prozeß



$$\underline{k}' = \underline{k} + \underline{q} + \underline{G}$$

große Impulsänderung
(starke Streuzentren)

\underline{k} : Elektronenimpuls vor Stoß
 \underline{G} : reziproker Gittervektor

Hohe Temperaturen ($T > \theta_D$):

Umklapp-Prozesse dominieren die Streuung wegen großer Impulsänderung

$$\rho \sim c_{Ph} \sim T$$

c_{Ph} : Phononenkonzentration

Tiefe Temperaturen ($T \rightarrow 0$ K):

Umklapp-Prozesse nur möglich, wenn $q > q_0$

q_0 : kürzester Wellenvektor zwischen zwei Punkten auf den Fermiflächen benachbarter Brillouin-Zonen

\Rightarrow Wahrscheinlichkeit für Umklapp-Prozesse fällt bei tiefen Temperaturen mit $\exp(-\theta_U/T)$

θ_U : charakteristische Temperatur (abhängig von der Geometrie der Fermi-Fläche)
Kalium: $\theta_U = 23$ K

τ_P wird von Normalprozessen dominiert!

Grüneisenformel:

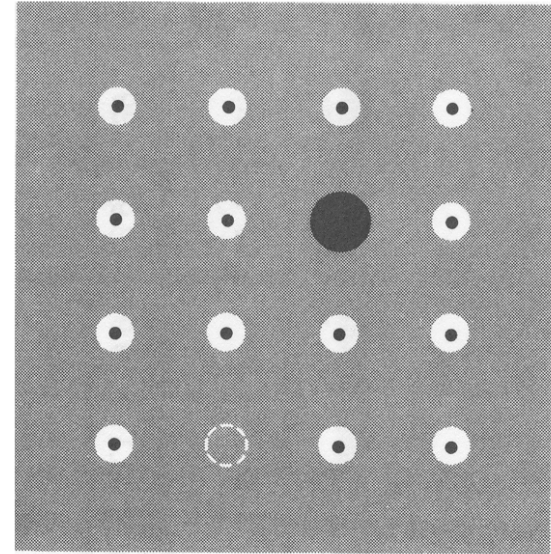
(gilt universell für alle Metalle)

$$\rho_P(T) = A \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx$$

b) Stöße an Defekten

Defektarten:

- * Korngrenzen
- * Versetzungen
- * Fremdatome
- * Leerstellen
- * Zwischengitteratome
- * Konzentrationsschwankungen
- * Isotopenschwankungen



Störung der Periodizität des Gitters => Streuung der Blochwellen

τ_D ist abhängig von der Defektkonzentration c_D ! (vielfach $\tau_D \sim c_D$)

τ_D ist weitgehend unabhängig von der Temperatur!
(falls Defektkonzentration temperaturabhängig)

c.) Elektron-Elektron Stöße

Energieerhaltung: $E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$

Impulserhaltung: $\underline{k}_1 + \underline{k}_2 = \underline{k}_1' + \underline{k}_2' + \underline{G}$

Annahmen: $0 < E_1 - E_F < k_B T$ (thermisch angeregtes Elektron)
 $E_2 < E_F$

Pauliprinzip: Zustände E_1' und E_2' müssen unbesetzt sein, d.h.: $E_1' > E_F$ und $E_2' > E_F$

$$\implies E_1 + E_2 = E_1' + E_2' > 2E_F \implies E_F - E_2 < k_B T$$

Nur $\approx k_B T / E_F$ aller Ausgangszustände für Elektron 2 sind erlaubt!

Impulserhaltung \implies Nur $\approx k_B T / E_F$ aller Endzustände erlaubt!

$$\implies \Omega \approx \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \Omega_0 = \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \Omega_0$$

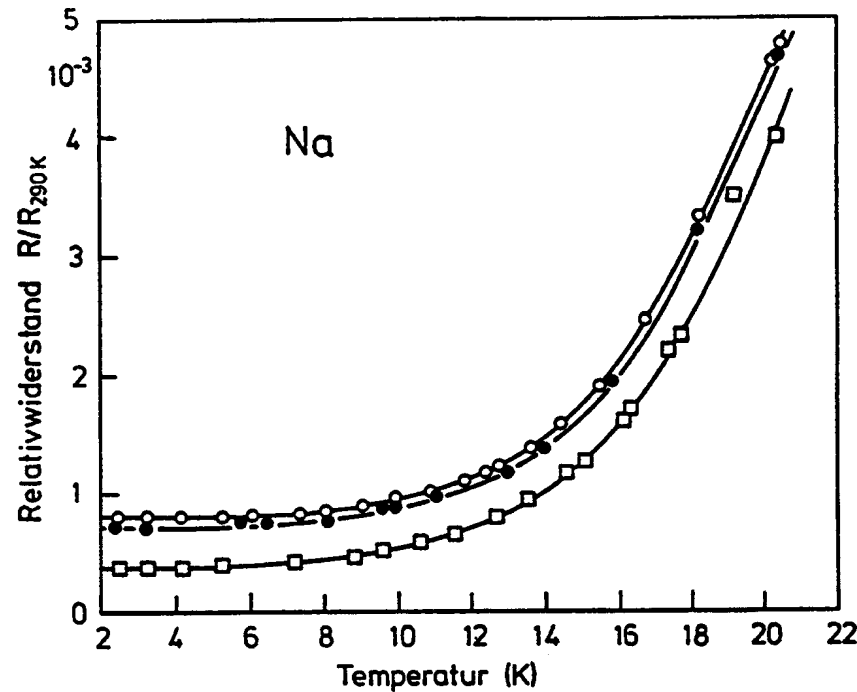
Ω : Streuquerschnitt

Ω_0 : Streuquerschnitt für klassisches Elektronengas (ohne Pauliprinzip)

T_F : Fermi-Temperatur ($T_F \sim 10^5 \text{K}$)

Elektron-Elektron Stöße sind für den elektrischen Widerstand von untergeordneter Bedeutung!

6.2.5 Experimente zur elektrischen Leitfähigkeit von Metallen



Elektrischer Widerstand normiert auf den Widerstand R_{290K} bei Raumtemperatur für Na-Proben unterschiedlicher Störstellenkonzentration als Funktion der Temperatur

Matthiesensche Regel: $\rho(T) = \rho_P(T) + \rho_D$

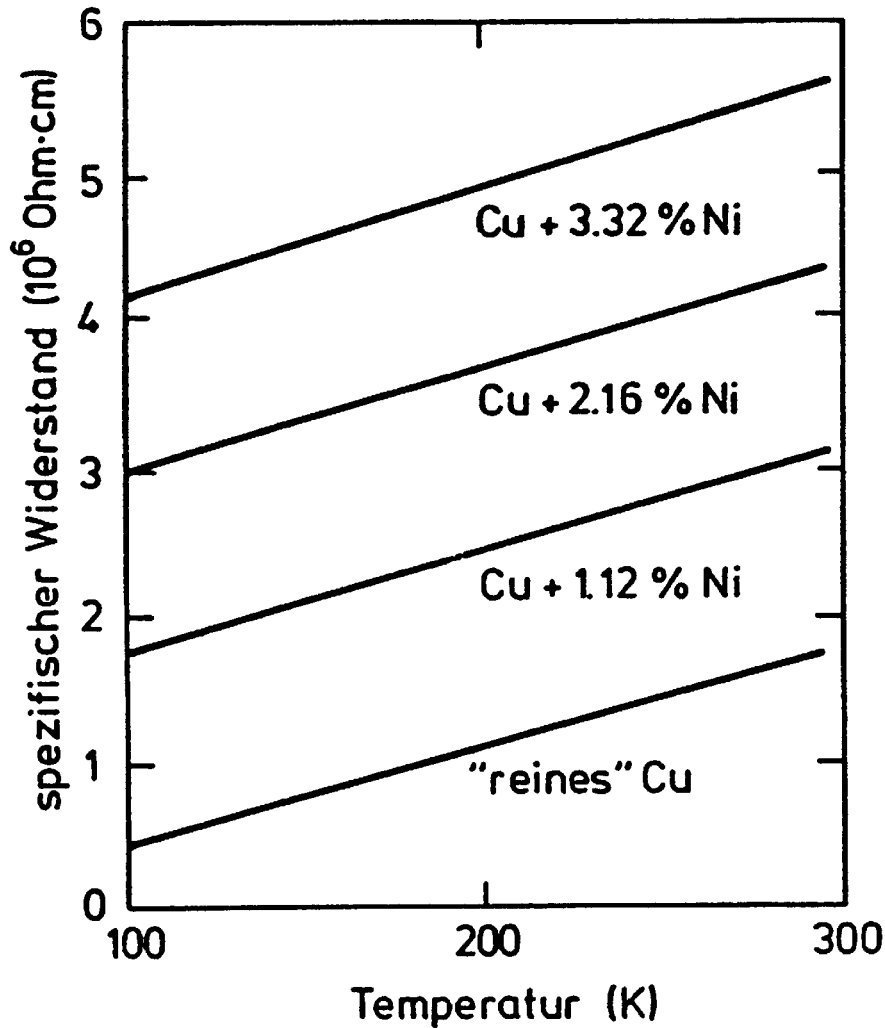
$\rho_P(T)$: Temperaturabhängiger Anteil am Widerstand durch Streuung der Elektronen an Phononen

ρ_D : Temperaturunabhängiger Restwiderstand durch Streuung der Elektronen an Defekten

Empirische Faustformel für Restwiderstand vieler Metalle:

1 at% Verunreinigungen $\rightarrow \approx 1 \mu\Omega \text{ cm}$

Konzentrationsabhängigkeit des spezifischen Widerstands



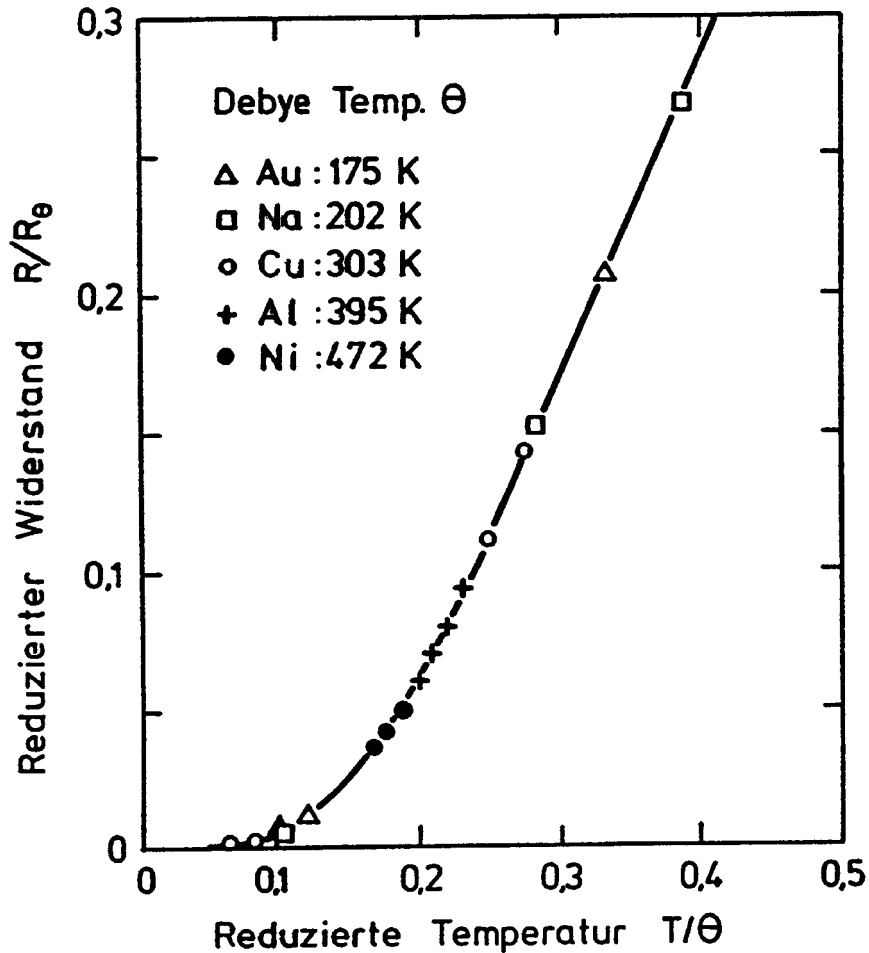
* ρ_D ist additiv

* $\rho_D \sim c_{\text{Ni}}$

* $\rho_{\text{Ph}} \sim T$ (bei höheren Temperaturen)

Spezifischer Widerstand von Cu-Ni Legierungen als Funktion der Nickelkonzentration und der Temperatur

Temperaturabhängigkeit des reduzierten Widerstands



- * tiefe Temperaturen: $R/R_0 \sim (T/\theta)^5$
(Grüneisenformel)
- * hohe Temperaturen: $R/R_0 \sim (T/\theta)$
- * Verhalten universell für alle Metalle

Reduzierter Widerstand R/R_0 als Funktion der reduzierten Temperatur T/θ für verschiedene Metalle

6.3 Wärmeleitung

6.3.1 Grundlagen aus der Gastheorie

Beschreibung im Rahmen der kinetischen Gastheorie

Gas: Teilchen/Quasiteilchen A, die spezifische Wärme c_A tragen
(z.B. **Elektronen**, **Phononen**, **Magnonen**):

Teilchenfluß in x-Richtung:

$$j_x^A = \frac{1}{2} n_A \langle |v_x^A| \rangle$$

n_A : Konzentration der Teilchen A

$\langle |v_x^A| \rangle$: Mittelwert der Teilchengeschwindigkeit in x-Richtung

Wanderung eines Teilchens A mit spezifischer Wärme c_A aus Gebiet mit Temperatur $T+\Delta T$ in Gebiet mit Temperatur T

\implies Abgabe der Energie $\Delta E = c_A \Delta T$

Temperaturunterschied entlang der freien Weglänge l_A :

$$\Delta T^l = \frac{\partial T}{\partial x} l_A = \frac{\partial T}{\partial x} v_x^A \cdot \tau_A$$

Wärmefluß:

$$Q = -n_A \langle v_x^2 \rangle c_A \tau_A \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{1}{3} n_A \langle v^2 \rangle c_A \tau_A \frac{\partial T}{\partial x}$$

==>

Wärmetransportgleichung:

$$Q_A = -\lambda_A \frac{\partial T}{\partial x}$$

Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda_A = \frac{1}{3} n_A c_A v_A l_A = \frac{1}{3} C_A v_A l_A$$

$$\lambda_A \sim \tau_A$$

6.3.2 Wärmeleitung durch Phononen

$$\lambda_{Ph} = \frac{1}{3} C_{Ph} v_{Ph} l_{Ph}$$

Spezifische Wärme eines Phonons:

$T \ll \theta_D$:

Debyesches T^3 -Gesetz:

$$C_{Ph} = \frac{12 \pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3$$

N: Zahl der Atome in der Probe

höhere Temperaturen:

Einstein-Modell:

$$C_{Ph} = N k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2}$$

Grenzfall $T \rightarrow \infty$:

$$C_{Ph} = 3Nk_B \quad (\text{Dulong-Petit})$$

Stoßprozesse:

Streuung von Phononen an anderen **Phononen**

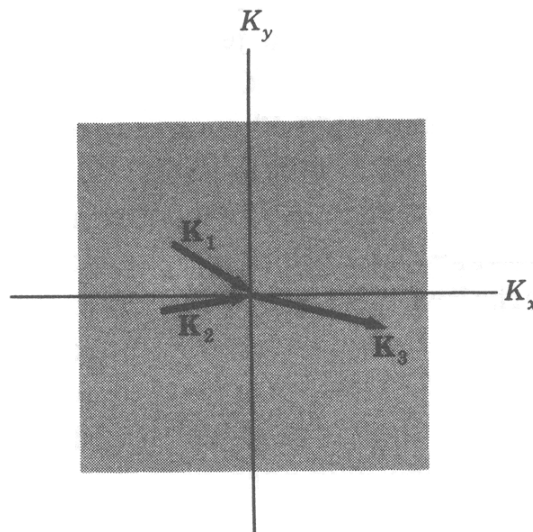
Streuung von Phononen an **Defekten/Probenoberfläche**

Streuung von Phononen an anderen Phononen

Impulserhaltung:

$$\underline{k}_1 + \underline{k}_2 = \underline{k}_3$$

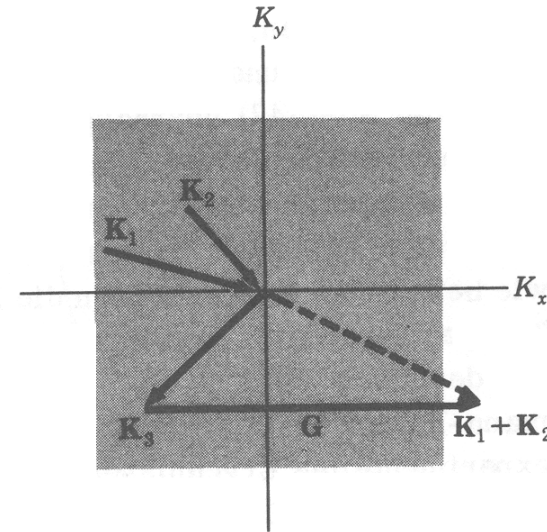
Normalprozeß



$\underline{k}_1, \underline{k}_2$: Phononenimpulse vor Stoß
 \underline{G} : reziproker Gittervektor

$$\underline{k}_1 + \underline{k}_2 = \underline{k}_3 + \underline{G}$$

Umklapp-Prozeß



\underline{k}_3 : Phononenimpuls nach Stoß

Normalprozesse:

Gesamtimpuls aller Phononen bleibt erhalten

==> Phononenfluß durch Probe bleibt konstant!

==> **Normalprozesse haben keinen Einfluß auf Wärmewiderstand!**

Umklapp-Prozesse:

Änderung des Phononengesamtimpulses!

Prozeß führt die Verteilung der Phononen ins Gleichgewicht!

Größenordnung von \underline{k}_1 und \underline{k}_2 : $1/2 G$

\implies Größenordnung der notwendigen Phononenenergien: $1/2 k_B \theta_D$

Hohe Temperaturen ($T > \theta_D$): $l \sim T^{-1}$ (alle Phononen angeregt); $C_{Ph} \approx 3 R$ (Dulong-Petit)

$$\implies \lambda \approx T^{-1}$$

Tiefe Temperaturen ($T < \theta_D$):

$$l \sim e^{\theta / (2T)}$$

$\implies \lambda$ steigt mit sinkender Temperatur!

Bei sehr tiefen Temperaturen ($T < \approx 10 K$): $l > \text{Probendurchmesser}$

\implies

Streuung an Phononen bei sehr tiefen Temperaturen unbedeutend!

Streuung an Defekten/Probenoberfläche

Tiefe Temperaturen:

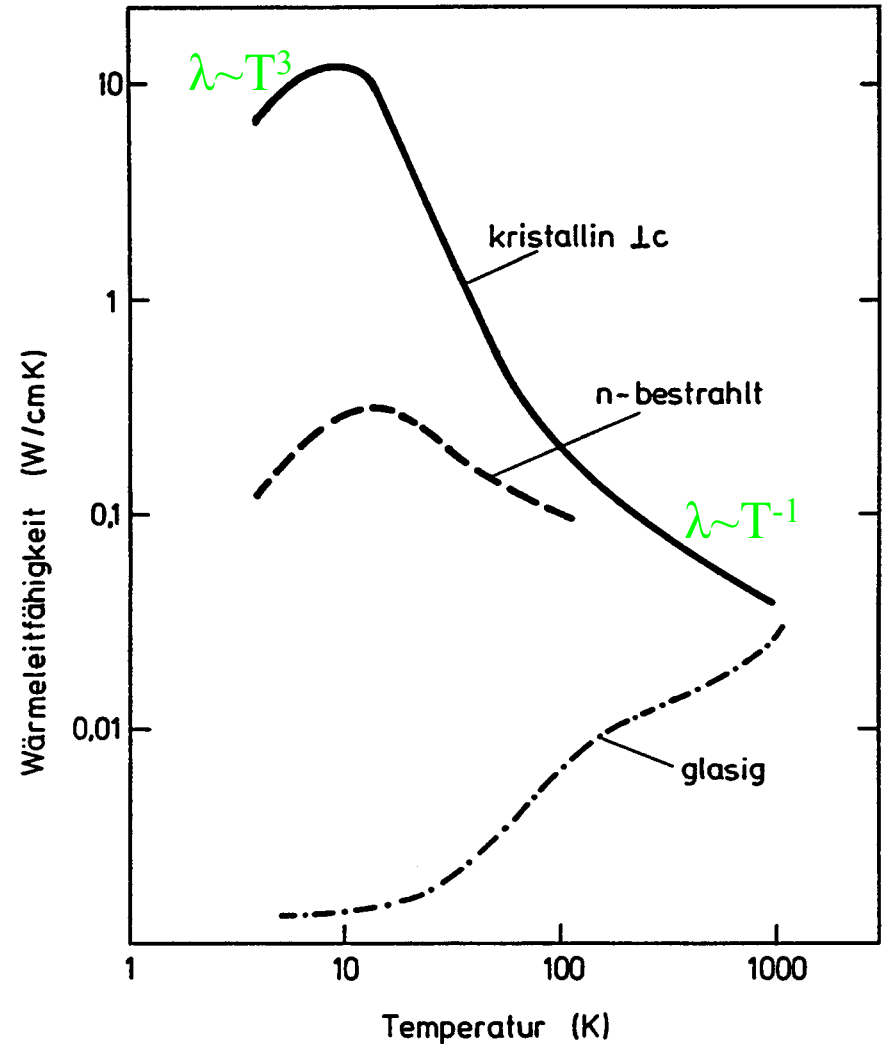
mittlere freie Weglänge l abhängig von

- * Defektkonzentration
- * Probengröße
(Effekt von de Haas und Biermasz)

l ist temperaturunabhängig!

$$C_{\text{Ph}} \sim T^3$$

$$\Rightarrow \lambda \sim T^3$$



Wärmeleitfähigkeit von SiO_2 im kristallinen (Quarz), mit Neutronen bestrahlten und amorphen (Quarzglas) Zustand als Funktion der Temperatur

6.3.3 Wärmeleitung durch Elektronen

$$\lambda_E = \frac{1}{3} C_E v_F l_E$$

Spezifische Wärme eines Elektronengases:

$$C_E = \frac{\pi^2 n_E k_B^2 T}{m_E v_F^2}$$

n_E : Elektronenkonzentration

Relaxationszeit:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_E}$$

$$\Rightarrow \lambda_E = \frac{1}{3} \cdot \frac{\pi^2 n_E k_B^2 T}{m_E v_F^2} \cdot v_F \cdot l_E = \frac{\pi^2 n_E k_B^2 T}{3 m_E} \cdot \tau$$

Wiedemann-Franz'sches Gesetz:

$$\frac{\lambda_E}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau / 3m}{n e^2 \tau / m} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2} T = L T$$

L: Lorenz-Zahl ($L = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$)

Das Wiedemann-Franz'sche Gesetz

Metall	$L \cdot 10^8 \text{ W}\Omega/\text{K}^2$	
	0°C	100°C
Ag	2.31	2.37
Au	2.35	2.40
Cd	2.42	2.43
Cu	2.23	2.33
Mo	2.61	2.79
Pb	2.47	2.56
Pt	2.51	2.60
Sn	2.52	2.49
W	3.04	3.20
Zn	2.31	2.33

Experimentell bestimmte Lorenz-Zahlen

Annahme bei der Herleitung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes:

* identische Relaxationszeiten für elektrische und thermische Leitung

Größenordnung der zur Relaxation notwendigen Wellenvektoren:

Elektrische Leitung: $q \approx 2k_F$

Wärmeleitung: $q \approx k_B T/hv_F$

==>

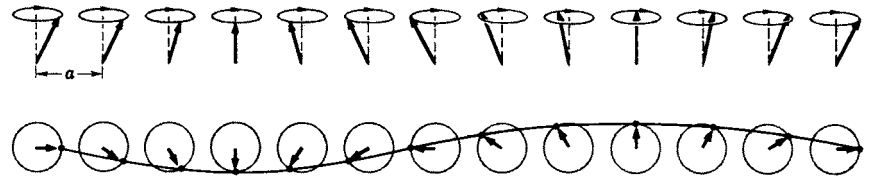
Bei tiefen Temperaturen (kleine q) fällt Wärmeleitfähigkeit stärker als elektrische Leitfähigkeit (L wird kleiner!)

==>

Wiedemann-Franz'sches Gesetz gilt nicht falls $T \ll \theta_D$!

6.3.4 Wärmeleitung durch Magnonen

In ferromagnetischen Systemen bei $T < T_C$: Spinwellen (Magnonen)



Spezifische Wärme von Magnonen:

$$C_M \sim T^{3/2}$$

==> Beitrag von Magnonen zur Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda_M = \frac{1}{3} C_M v_M l_M$$