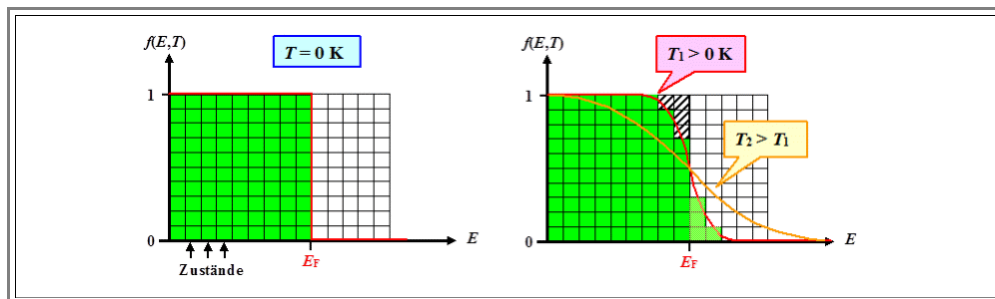


2.3.2 Besetzungswahrscheinlichkeit und Fermi-Dirac Statistik

Die Grundlagen zur Ableitung der Fermi-Dirac Statistik

- Bei endlicher Temperatur ($T > 0\text{K}$) wird die **Besetzung** der möglichen Energieniveaus der freien Elektronen durch die Thermodynamik geregelt. Der **Gleichgewichtszustand** des Elektronensystems ist durch das **Minimum der freien Enthalpie** $G = H - TS$ gekennzeichnet.
- Bei endlichen Temperaturen bedeutet das, daß nicht alle Plätze unterhalb der (für $T = 0\text{K}$) definierten Fermiennergie besetzt sein können, denn nur so kann Unordnung im Elektronensystem des Kristalls zustande kommen.
- Was wir gerne wissen möchten ist:
- Mit welcher **Wahrscheinlichkeit** sind irgendwelche Zustände bei der Energie E und Temperatur T besetzt, denn mehr als Wahrscheinlichkeitsaussagen können wir nicht erwarten.
 - Wir kennen die Antwort auf diese Frage **für klassische Teilchen** im Allgemeinen, und für Fermionen, also Teilchen, die dem Pauli Prinzip gehorchen müssen, **für den Sonderfall $T = 0\text{K}$** .
- Wir suchen jetzt also die **Fermi-Dirac Verteilungsfunktion** $f(E, T)$ für **beliebige Temperaturen**.
- Die Suche ist nicht so einfach; das Ergebnis aber schon. Wir werden die Herleitung hier nicht schaffen, denn dazu bräuchten wir komplexe mathematische Werkzeuge (Variationsrechnung, Methode der Lagrange Parameter), ziemlich viel formale Thermodynamik und ziemlich viel Zeit.
 - Wir werden aber einige Elemente der Herleitung etwas genauer ansehen, denn dabei kann man viel über das Wesen des Gleichgewichts im Elektronensystem und über die Eigenschaften der Fermi-Dirac Verteilung lernen.
- Zunächst überlegen wir uns **qualitativ**, wie die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion notwendigerweise aussehen **muß**.
- Dazu betrachten wir als Einstieg ein Modellsystem mit **konstanter** Zustandsdichte $D = 10\text{ eV}^{-1}$ (wir schenken uns das m^{-3} in der Dimension) bei $T = 0\text{K}$ und $T > 0\text{K}$. In diese System stecken wir **90** Elektronen. Wir könnten auch $D = 10^{11}\text{ eV}^{-1}$ und 10^{12} Elektronen (oder jede beliebige ander sinnvolle Kombination) nehmen, aber das muss dann jemand anders zeichnen.
 - Also immer wieder: Prinzipzeichnungen nicht mit der "Realität" verwechseln!
 - In jedem Zustand, gekennzeichnet durch eine Energie E , kann man also maximal **10** Elektronen unterbringen. In Diagramm entspricht ein Platz für ein Elektron damit einem Kästchen.



- Die Verteilung der Elektronen auf die Zustände bei $T = 0\text{K}$ ist klar. Alle Zustände bis zur Fermiennergie sind besetzt; danach ist alles leer.
- Insgesamt gibt es genau **eine** Möglichkeit, alle **90** Elektronen unterhalb der Fermiennergie unterzubringen; oberhalb gibt es ebenfalls genau eine Möglichkeit, die Elektronen **nicht** unterzubringen
 - Wir haben also größtmögliche **Ordnung**, da wir nur einen **Mikrozustand** haben um die gewünschte Anordnung zu realisieren. Das ist gleichbedeutend mit einem Zustand minimaler Entropie.
- Bei einer endlichen Temperatur T_1 müssen wir aber etwas Unordnung erzeugen, um zum Minimum der freien Enthalpie zu gelangen - bei möglichst minimaler Energieerhöhung.
- Dazu müssen wir aus einem besetzten Energieniveau einige Elektronen herausnehmen und ungern, aber notgedrungen, auf bisher unbesetzte Niveaus bei höheren Energien unterbringen.
 - Es ist klar, daß wir das bei den **höchsten** besetzten Energieniveaus machen, und die freigesetzten Elektronen auf die **niedrigsten** unbesetzten Niveaus bringen. Qualitativ wird das so aussehen wie mit der roten Kurve gezeigt - wir haben insgesamt vier Elektronen umgeordnet. Die orange Kurve zeigt das ganze bei höherer Temperatur und deshalb mit noch mehr Unordnung.
- Wir können aber auch eine **quantitative** Aussage dazu machen - wir können nämlich den Grad der erzeugten Unordnung und die gesamte Energie für die gezeigte Anordnung relativ leicht **berechnen**.
- Zunächst müssen wir dazu die Frage beantworten: Wieviele Möglichkeiten P_E gibt es, n (ununterscheidbare) Elektronen auf die N_E Plätze bei der Energie E anzuordnen; in unserem Beispiel ist $N = 10$. Das ist die Frage, die wir uns schon bei der Berechnung der Leerstellenkonzentration gestellt und beantwortet haben, **das Ergebnis war**

$$P_E = \frac{N_E!}{n! \cdot (N_E - n)!}$$

Wir haben damit aber erst den Beitrag *einer* "Energiesäule", *eines* Zustands, zur Gesamtentropie. Wir brauchen aber P , die Zahl *aller* Anordnungsmöglichkeiten.

- Natürlich sagt uns die [elementare Kombinatorik](#) wie das geht, aber man kann sich das ganz schnell auch selbst klarmachen. Wieviele Möglichkeiten gibt es für die Bildung einer einstelligen Zahl unter der Verwendung der üblichen Ziffern? Richtig, **10** Möglichkeiten. Für eine zweistellige Zahl? Richtig - **10 · 10**. Und so weiter
- Wir haben also für P , die Gesamtzahl der Möglichkeiten n Elektronen auf je N Plätzen bei diskreten Energien E_i zu verteilen

$$P = \prod_i \frac{N_i!}{n_i! \cdot (N_i - n_i)!}$$

- Die Gesamtzahl der Möglichkeiten ist also das Produkt über all die individuellen Möglichkeiten beim Energieniveau Nr. i , das N_i Elektronen Platz bietet und auf das wir n_i Elektronen verteilen.
- Die Formel gilt natürlich *auch* für unser Beispiel, in dem wir $N_i = \text{const.} = 10$ hatten; aber sie ist viel allgemeiner und gilt für *jedes* N_i und n_i .
- Damit können wir die Entropie S für unser Beispiel (und für jedes andere auch) jetzt berechnen; es gilt [wie immer](#) $S = k \cdot \ln P$
 - Die Energie E ist sowieso klar, es gilt natürlich $E = \sum n_i \cdot E_i$ und damit können wir die freie Enthalpie für jede *gegebene* Anordnung berechnen. Wir haben damit nur nicht die Anordnung mit dem *Minimum* der freien Enthalpie gefunden.
- Wir können aber aus dem simplen Beispiel noch weitere Aussagen über $f(E, T)$ gewinnen.

- Die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten in einem Energieniveau ist minimal (d.h. = 1) falls $n_i = N_i$ oder $n_i = 0$. Sie ist *maximal* für $n_i = \frac{1}{2} N_i$. Das sollte man sich selbst mal in Ruhe überlegen (oder mit der [Stirlingschen Formel](#) und einer Max-Min Rechnung beweisen).
- Das bedeutet, daß wir die bei $T = 0 \text{ K}$ besetzten Bereiche der Energieniveaus nie unter einen Besetzungsgrad von $\frac{1}{2}$ sinken lassen werden, denn das würde die Energie ansteigen lassen bei sinkender Entropie! Wir werden weiterhin versuchen, größtmögliche Entropie bei den höchsten besetzten Niveaus zu produzieren, d.h. bei der Fermienergie.
- Damit ist schon fast zwingend klar, daß unsere Fermi-Dirac Verteilung bei $E = E_F$ den Wert $\frac{1}{2}$ haben wird

$$f(E = E_F, T) = \frac{1}{2}$$

- Eine letzte allgemeine Aussage: Die Elektronen, die wir aus Energieniveaus $E < E_F$ herausnehmen, müssen wir bei Energien $E > E_F$ wieder einbauen - denn die Teilchenzahl *muß* erhalten bleiben.
- Und genauso wie wir nur bei den höchsten besetzten Energieniveaus Unordnung machen werden, wird der Einbau bei den *tiefsten* nicht besetzten Energieniveaus erfolgen - wir haben das [bereits festgestellt](#).
 - Denkt man darüber nach, erkennt man, daß der *Fermiverteilung* (wir lassen ab jetzt [ungerechterweise](#) Herrn **Dirac** weg) keine große Wahl bleibt - sie wird wohl für jede Temperatur T punktsymmetrisch um den Punkt $f(E_F, T)$ herum sein müssen:

$$f(E_F + \epsilon, T) = 1 - f(E_F - \epsilon, T)$$

- Wir können noch eine allerletzte Vermutung äußern: Bei endlichen Temperaturen steckt im System von der Größenordnung her die (zusätzliche) **thermische Energie** kT .
- Das ist, so können wir mit einiger Plausibilität vermuten, so ungefähr der Energiebetrag, um den wir die *innere Energie* E bei T erhöhen können, da die zugehörige Entropie die Energieerhöhung über das $-T \cdot S$ kompensiert.
 - Das bedeutet aber nichts anderes anderes, als daß die "*Aufweichungszone*" in der Fermiverteilung - der Bereich, in dem $f(E, T) \neq 0$ oder $\neq 1$ ist - in der Größenordnung von kT liegen wird.

Alles in allem: qualitativ *muß* die Fermi-Verteilung so aussehen wie oben eingezeichnet. Bei zunehmenden Temperaturen wird die "Aufweichungszone" größer, aber solange $f(E = 0, T) \approx 1$ gilt, werden wir $f(E_F, T) = 1/2$ haben.

Und damit haben wir die Fermiverteilung für endliche Temperaturen schon ganz schön eingekreist! Wir brauchen jetzt nur noch eine Formel.

Zur Berechnung der Fermi-Dirac Statistik

Wir brauchen einen Ausdruck, der die freie Enthalpie beschreibt als "Funktion" der Fermi-Verteilung. Dabei wollen wir auch die *Zustandsdichte* des zu beschreibenden Systems verwenden, denn $D(E)$ ist uns jetzt als eine der fundamentalen Funktionen bekannt, die ein Elektronensystem beschreiben.

- Zum "Rechnen" benutzen wir die Formel für die Zustandsdichte des freien Elektronengases; wenn wir es genau wissen möchten, verwenden wir die richtige, d.h. in der Regel gemessene Zustandsdichte.
- Die Zustandsdichte gibt uns letztlich das N_i der obigen Überlegungen - wir haben aber ein kleines Problem: Bei der Ableitung der Zustandsdichte über den Phasenraum, haben wir stillschweigend aus diskreten Energieniveaus ein Kontinuum gemacht; es wurde des öfteren schon als "Quasikontinuum" angesprochen.
- Wir müssen, um die Kombinatorikformeln verwenden zu können, jetzt wieder *diskrete* Energieniveaus, gekennzeichnet durch den Index "i" einführen, und das tun wir indem wir alle Zustände in einem festen Energieintervall ΔE der in der Mitte des Intervalls sitzenden Energie E_i zuschreiben.
- Aus der Definition der Zustandsdichte $D(E)$ haben wir

$$D(E_i) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN(E)}{dE} \approx \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta N(E)}{\Delta E}$$

Damit können wir die *Zahl* N_i der *Plätze* für Elektronen auf dem artifiziiellen Energieniveau bei E_i wie folgt schreiben

$$N_i = \Delta N(E_i) = V \cdot D(E_i) \cdot \Delta E_i$$

Wir können also die Formeln wie oben geschrieben verwenden, müssen dann aber gelegentlich N_i durch $V \cdot D(E_i) \cdot \Delta E$ ersetzen. Das Ganze ist im wesentlichen nur ein mathematischer Trick, denn wir müssen für die diversen Näherungen, die wir später brauchen werden, sicherstellen, daß N_i nicht zu klein wird. Hier steckt aber, und das sei deutlich gesagt, ein Stückchen Willkür. Allerdings spielt diese Willkür im Endergebnis keine Rolle - wir werden sehen.

Wir schreiben nun den Energie- und Entropieterm mit Hilfe der Fermi Verteilung. Dazu müssen wir nur n_i ersetzen durch $N_i \cdot f(E_i, T)$.

- In Worten, weil das so wichtig ist: Die Zahl n_i der Elektronen, die N_i Plätze bei der Energie E und Temperatur T besetzen, ist gleich der Zahl N_i der vorhandene Plätze mal der Wahrscheinlichkeit, daß sie besetzt sind.
- Damit erhalten wir für Entropie und Energie

$$S = k \cdot \ln P = k \cdot \ln \prod_i \left(\frac{N_i!}{n_i! \cdot (N_i - n_i)!} \right) = k \cdot \ln \prod_i \left(\frac{N_i!}{\{N_i \cdot f(E_i, T)\}! \cdot \{N_i - N_i \cdot f(E_i, T)\}!} \right)$$

$$E = \sum N_i \cdot f(E_i, T) \cdot E_i$$

Damit können wir die freie Enthalpie $G = E - TS$ hinschreiben - wir verzichten aber darauf, das ganze sieht auch so schon schön schaurig aus.

- Wie geht es weiter? Die freie Enthalpie hängt jetzt von einer *unbekannten Funktion* ab; sie ist ein **Funktional**. Wir suchen die spezielle Funktion $f(E, T)$, für die $G(E, T)$ ein Minimum wird.
- Das ist die gute alte Minimum-Maximum Kurvendiskussion auf einer höheren Ebene - die zugehörige mathematische Disziplin heißt **Variationsrechnung** und führt nicht auf algebraische Gleichungen, sondern auf Differentialgleichungen.
- Wer das in Mathe nicht gelernt hat (oder schon wieder vergessen hat) schaut schnell im "[Feynman](#)" nach (Band II, Kapitel 19).

Aber das Prinzip ist ganz einfach: Wir "wackeln" ein bißchen an G , und schauen, wie G darauf reagiert.

- Das "Wackeln" macht man, indem man die Variablen in G differentiell ein wenig ändert. Ändere ich zum Beispiel die Zahl n_i der Elektronen im E -Niveau E_i ein wenig, wird sich die Änderung oder Variation δG von G nach den allgemeinen Prinzipien der Differentialrechnung so darstellen:

$$\delta G = \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot \delta n_i$$

- Wir benutzen ein extra Zeichen (das " δ ") für "*Variation*", aber es ist im Grunde nichts anderes als das [totale Differential](#).

Die entscheidende Erkenntnis ist nun: Falls $\delta G \neq 0$ ist, haben wir *kein* Minimum. Denn das bedeutet, daß die freie Enthalpie sich vergrößert oder verkleinert, falls wir die Teilchenzahl im i -ten Niveau etwas ändern; G kann also nicht im Minimum sein.

- Das gilt für alle i ; die Forderung nach dem Minimum der freien Enthalpie ist also

$$\delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot \delta n_i = 0$$

- Das ist im übrigen nicht neu - wir [hatten das schon](#) in etwas anderem Zusammenhang.

Wir gehen jetzt aber einen Schritt weiter, und schauen uns das Ganze im einfachst möglichen Modellsystem an - ein Gebilde mit nur *zwei* E -Niveaus, d.h. i "läuft" von 1 bis 2

- Damit gilt für das Gleichgewicht

$$\frac{\partial G}{\partial n_1} \cdot \delta n_1 = - \frac{\partial G}{\partial n_2} \cdot \delta n_2$$

- Das reicht aber noch nicht, denn wir müssen zusätzlich berücksichtigen, daß *die Elektronenzahl konstant* ist. Was ich aus Niveau 1 herausnehme, muß ich in Niveau 2 hineintun, und umgekehrt. Wir haben also als *Nebenbedingung*

$$\delta n_1 = - \delta n_2$$

Daraus folgt sofort als *andere Form der Gleichgewichtsbedingung*:

$$\frac{\partial G}{\partial n_1} = \frac{\partial G}{\partial n_2} = \text{const.} = \mu$$

- Die das Gleichgewicht charakterisierende Größe μ heißt "**Chemisches Potential**" - auch das [hatten wir schon](#). Wir können jetzt schnell von 2 E -Niveaus auf beliebig viele verallgemeinern: Da wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit alle δn_2 bis auf zwei immer = 0 setzen können, muß im Gleichgewicht immer gelten

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \text{const.} = \mu$$

Das hat eine überaus wichtige Konsequenz für uns: Die Gleichung sagt, daß das chemische Potential der Elektronen in allen Energiezuständen *überall im Kristall* gleichgroß sein muß.

- Das "*überall im Kristall*" bezieht sich jetzt explizit auf den *Ort*. Egal wo die Elektronen sich herumtreiben, ihr chemisches Potential ist im Gleichgewicht überall dasselbe.
- Big Deal! Was nützt das? Woher kennt man das chemische Potential und was nützt dieser Spruch? - Geduld; wir kommen gleich dazu.

Wir könnten jetzt zur Lösung der Variationsaufgabe schreiten, wobei wir nicht nur die Formel für die freie Enthalpie in voller Schönheit aufschreiben und differenzieren müßten, sondern auch noch **Teilchenzahlkonstanz** (und darüberhinaus noch **Gesamtenergiekonstanz** bei der gewählten Temperatur) als **Nebenbedingungen** berücksichtigen müssen.

- Das kann man zwar mit der Methode der "**Lagrangeschen Parameter**" relativ elegant machen; aber der Rechenaufwand ist doch ziemlich heftig; außerdem muß man noch ein paar tiefe Kenntnisse thermodynamischer Zusammenhänge hineinstecken. Wir springen deshalb direkt zum Ergebnis und erhalten eine der wichtigsten Formeln der Materialwissenschaft und Physik

$$n_i = N_i \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + 1}$$

- In Worten: Die **Zahl** n_i (oder, falls wir durch das Volumen V dividieren, **die Volumendichte**) der Elektronen die im thermodynamischen Gleichgewicht N_i Plätze (oder Platzdichten) bei der Temperatur T besetzen, ist gleich der **Zahl** (oder **Dichte**) der vorhandenen Plätze mal einer Funktion, die als Variablen nur die Energie E_i der betrachteten Plätze und die Temperatur T enthält sowie als **Parameter** das chemische Potential μ des betrachteten Systems.

Darüber hinaus erhalten wir noch eine weitere wichtige Beziehung die zwar nicht ganz allgemein gilt, aber für alle uns interessierende Fälle sehr gut stimmt:

$$\mu = E_F$$

- Dabei ist mit E_F durchaus die für $T = 0 \text{ K}$ **definierte Fermienergie** gemeint, also eine wohldefinierte Größe.
- Wir sind also das **chemische Potential**, das uns leichtes Unbehagen verursacht, schon wieder losgeworden. Allerdings auf Kosten der ganz großen Allgemeinheit, da die obige Gleichung nicht in voller Strenge gilt, sondern nur für die uns hier interessierenden Fälle. Mehr zum chemischen Potential findet man in einem [eigenen Modul](#)

Vergleichen wir das Ergebnis mit der Definition der Fermi Verteilung wie sie implizit in einer der [obigen Formeln](#) steckt, erhalten wir das Endergebnis

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$

Einige Bemerkungen zur Fermiverteilung und ihrer Herleitung

Die Fermiverteilung enthält **nicht** ΔE , das etwas **willkürlich** gewählte Energieintervall, um vom Quasikontinuum der Energiezustände in der Zustandsdichte zu diskreten Niveaus zu kommen.

- Wir haben damit also kein Problem mehr, die Fermiverteilung gilt willkürfrei ganz allgemein und in voller Strenge.

Die mathematische Form der Fermiverteilung ist die **einfachste** Formel, die man sich denken kann um eine Funktion zu beschreiben, die bei $T = 0 \text{ K}$ sprunghaft von **1** auf **0** übergeht, bei endlichen Temperaturen aber "sanft", wie oben qualitativ gezeigt. Sie hat einfach all die Eigenschaften, die wir uns schon **qualitativ klar gemacht haben**.

- Es dürfte schwer sein, eine einfachere Formel zu finden, die diesen Sachverhalt ausdrückt.

Wir müssen Mutter Natur also dankbar sein, daß sie den mathematischen Aufwand minimiert hat. Daran wollen wir uns erinnern, wenn wir die mathematischen Tücken zu spüren bekommen, die dann schon noch kommen werden.

Mit der Fermiverteilung können wir die **Fermienergie** E_F jetzt **neu definieren**:

- E_F folgt aus

$$f(E_F, T) = \frac{1}{2}$$

- Auch das haben wir uns [schon qualitativ überlegt](#). Diese Definition ist viel allgemeiner als die [alte Definition](#), nach der Fermienergie identisch ist mit der Energie des bei $T = 0 \text{ K}$ letzten besetzten Platzes.
- Beide Werte für E_F sind aber für halbwegs "normale" Kristalle identisch, wie wir im nächsten Unterkapitel sehen werden. Für die [Ausnahmen](#) gibt es einen eigenen Modul.

Fragebogen / Questionnaire

Multiple Choice Fragen zu 2.3.2