

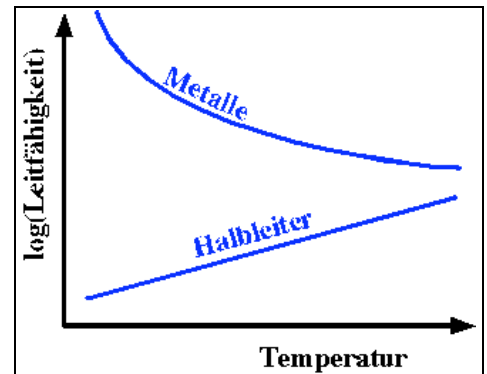
6. Fast freie Elektronen: Bandstrukturen

6.1. Periodisches Potenzial

6.1.1. Probleme des Modells freier Elektronen

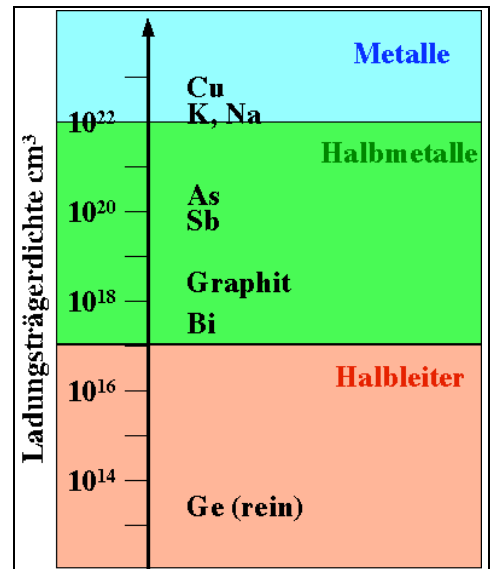
Im Modell der freien Elektronen werden Wechselwirkungen zwischen Valenzelektronen und Atomrümpfen vollständig vernachlässigt. Dies ist auch in den meisten Fällen eine gute Näherung. Sie hat allerdings auch ihre Grenzen. Die wichtigsten Diskrepanzen zwischen der Näherung der freien Elektronen und der experimentellen Wirklichkeit sind:

- Elektrische Leitfähigkeit. Experimentell beobachtet man vor allem drei Klassen von Materialien die sich qualitativ unterscheiden: Metalle, Halbleiter, und Isolatoren. Bei Isolatoren ist die elektrische Leitfähigkeit sehr klein, der spezifische Widerstand beträgt typischerweise mehr als $10^{12} \Omega\text{m}$. Halbleiter verhalten sich am absoluten Nullpunkt wie Isolatoren, doch ihre Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei Metallen ist die Leitfähigkeit bei allen Temperaturen hoch, nimmt aber mit steigender Temperatur ab.



Die unterschiedliche Leitfähigkeit verschiedener Materialien kann direkt auf die Ladungsträgerdichte zurückgeführt werden. Diese variiert zwischen Isolatoren und Metallen um mehr als 10 Größenordnungen. Das Modell der freien Elektronen nichts voraus über die Anzahl der freien Elektronen oder darüber, weshalb ein Teil der Elektronen frei ist, andere aber gebunden.

- Gemäß dem Modell der freien Elektronen sollte der Hall-Koeffizient $R_H = -1/ne$ sein, unabhängig von Temperatur, Magnetfeld etc.

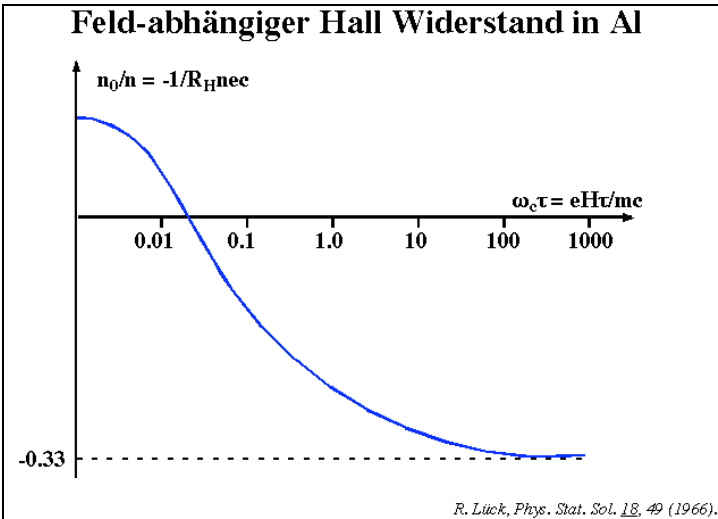


In vielen Metallen findet man jedoch Abweichungen, welche von Temperatur und Magnetfeldstärke abhängen.

- Das Wiedemann-Franz Gesetz ist nur bei sehr tiefen ($\sim 1\text{K}$) und hohen Temperaturen (Raumtemperatur) exakt erfüllt.

- Die elektrische Leitfähigkeit ist in einigen Metallen von der Richtung abhängig. Dies ist im Rahmen des Modell freier Elektronen nicht erklärbar, da dort keine bevorzugten Richtungen existieren: Die Fermikugel ist isotrop.

- Die Wärmekapazität von Metallen bei tiefen Temperaturen weicht von der linearen Temperaturabhängigkeit ab, insbesondere für Übergangsmetalle und etwas weniger für Edelmetalle.

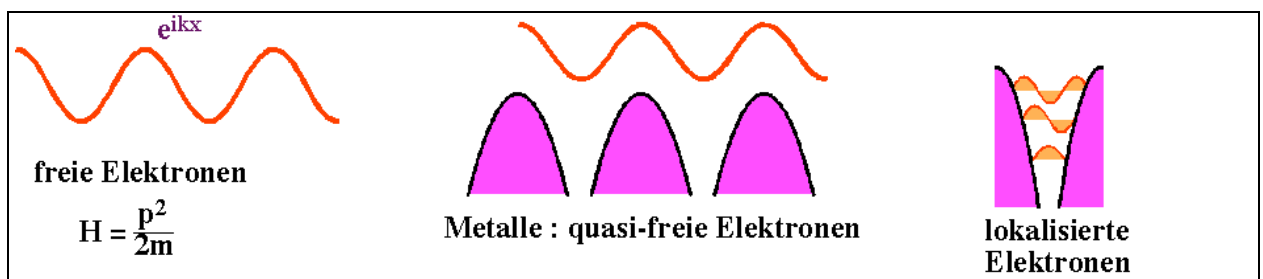


6.1.2. Störung durch Kerngitter

Prinzip: periodisches Gitter \rightarrow periodisches Potenzial; Idealisierung (endliche Größe, Kristallfehler, Fremdatome etc.)

Impuls keine gute Quantenzahl, da Potenzial nicht translationsinvariant

Die meisten dieser Abweichungen können erklärt werden, wenn wir die Wechselwirkung zwischen dem periodischen Potenzial der Atomrümpfe und den Elektronen in einer störungstheoretischen Näherung berücksichtigen.



Man kann diese Korrektur auch folgendermaßen betrachten: In einem System freier Elektronen ist der Hamiltonoperator eine Funktion des Impulsoperators und die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators dementsprechend die Eigenfunktionen des Impulsoperators. Für isolierte Atome enthält dominiert die potenzielle Energie über die kinetische und die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind deshalb lokalisiert. Ein wirklicher Kristall befindet sich zwischen diesen beiden Extremen: Die kinetische Energie fördert die Delokalisierung, die potenzielle Energie der Atomrümpfe eine Lokalisierung. Da die beiden Operatoren für

Potenzial (d.h. der Ortsoperator) und kinetische Energie (d.h. Impulsoperator) nicht miteinander vertauschen

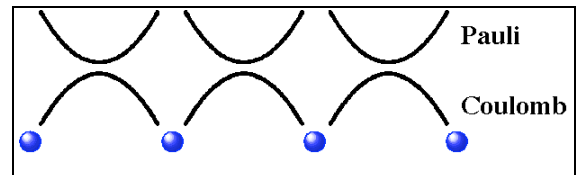
$$[\mathcal{H}_{\text{kin}}, V] \neq 0$$

sind die Eigenfunktionen weder durch diejenigen des freien Elektrons, noch durch diejenigen der vollständig gebundenen Elektronen gegeben. Die wirkliche Situation liegt also zwischen diesen beiden Extremen. Man nähert sich dieser Situation entweder vom Modell der freien Elektronen, was in diesem Kapitel geschehen soll, oder von der Seite der lokalisierten Elektronen, was z.B. bei der „starken Lokalisierung“ gemacht wird, also bei Systemen mit relativ stark gebundenen Elektronen.

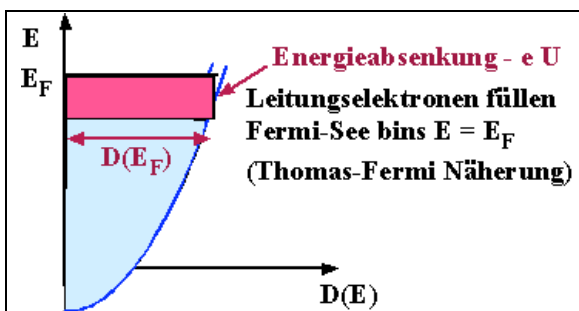
6.1.3. Pseudopotenzial

Die freien Elektronen werden durch Wellenfunktionen des Typs $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ beschrieben. Wir untersuchen hier zunächst den Effekt einer kleinen Störung auf diese Eigenfunktionen. Es mag zunächst erstaunlich scheinen, dass man die Coulomb-Wechselwirkung als eine kleine Störung betrachten kann. Dazu tragen primär zwei Gründe bei:

- Die anziehende Coulomb-Wechselwirkung ist am stärksten in der Nähe der Kerne. Sie wird aber weitgehend kompensiert durch die abstoßende Pauli-Wechselwirkung: Aufgrund des Pauli-Prinzips dürfen sich die Leitungselektronen nicht in der Nähe der Kerne aufhalten, wo die gebundenen Elektronen aus den vollständig besetzten tieferen Schalen sich aufhalten.
- Die freien Elektronen schirmen die Ladung der positiv geladenen Atomrümpfe vor einander ab (Details: siehe z.B. Thomas-Fermi Näherung -> Ashcroft-Mermin p. 340).



Wird eine positive Ladung in die Leitungselektronen eingebracht, so verschieben sich die Elektronen in Richtung dieser Ladung.



Die zusätzliche Ladungsdichte kann über die folgende Näherung abgeschätzt werden: Sämtli-

che Zustände werden in diesem Bereich um die Energie $-eU$ abgesenkt. Dadurch gelangt der rot eingezeichnete Bereich unter die Fermienergie und wird durch Elektronen von außerhalb des Bereiches aufgefüllt. Die Fläche des roten Bereiches beträgt

$$\delta n = e U D(E_F)/Vol = e U \frac{3}{2} n_0/E_F.$$

Da δn von U und U von δn abhängt benötigen wir eine selbstkonsistente Lösung. Diese erhalten wir aus der Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 U = 4\pi(\rho(r) - \rho_0) = 4\pi e \delta n = U \frac{6\pi e^2 n_0}{E_F} = \lambda^2 U$$

mit

$$\lambda^2 = \frac{6\pi e^2 n_0}{E_F}.$$

Für eine isotrope Ladungsverteilung können wir den Laplace-Operator schreiben als

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r}.$$

Die Gleichung

$$\nabla^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} = \lambda^2 U$$

hat die Lösung

$$U(r) = \frac{e}{r} e^{-\lambda r} = \frac{e}{r} e^{-r/r_A}.$$

Somit fällt das Feld deutlich schneller ab (exponentiell statt $1/r$). Die Abschirmlänge beträgt

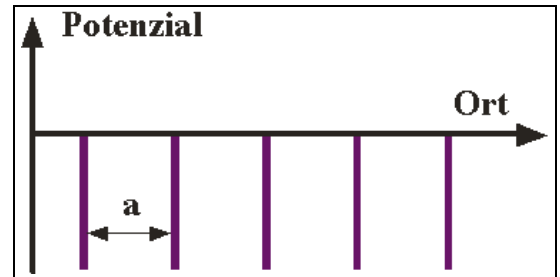
$$r_A = \frac{E_F}{6\pi e^2 n_0}.$$

6.1.4. Punktförmige Störung

Um die Rechnung zu vereinfachen verwenden wir dafür ein Potenzial, welches zwar die korrekte Periodizität aufweist, aber eine mathematisch einfache Struktur aufweist (anstelle einer physikalisch sinnvollen Form): Wir nähern das Potenzial der Kerne durch eine Summe von Deltafunktionen am Ort der Kerne an:

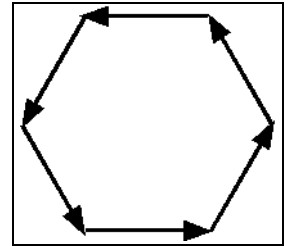
$$V = -z e^2 \sum_s \delta(x-sa) .$$

Dieser Potenzialterm muss im Hamiltonoperator zur kinetischen Energie der freien Elektronen addiert werden. Wenn wir den entsprechenden Operator auf die Zustandsfunktionen der freien Elektronen anwenden erhalten wir



$$\langle e^{ik'x} | V | e^{ikx} \rangle = -z e^2 \sum_s e^{-ik'sa} e^{iksa} = -z e^2 \sum_s e^{i(k-k')sa}$$

d.h. wir summieren über eine unendliche Reihe, wobei der Betrag jeder Zahl eins ist, während die Phase um $(k-k')a$ zunimmt. In der komplexen Zahlenebene bewegt man sich offenbar auf einem Polygon. Die Summe verschwindet deshalb immer, außer wenn diese Phase (d.h. der Winkel zwischen den Vektoren in der komplexen Ebene) gleich null ist, d.h. für



$$k' - k = 2 n \pi/a .$$

Dies entspricht offenbar dem Fall, dass die beiden Wellenvektoren sich um einen Vektor des reziproken Gitters unterscheiden. Formell ist diese Rechnung analog zur Beugung an einem optischen Gitter.

Ein nicht verschwindender Beitrag ergibt sich somit zunächst für den Fall $k' = k$ ($n=0$), d.h. für die Diagonalelemente. Dieser Beitrag ist für alle Zustände identisch und stellt lediglich eine Verschiebung des Energie-Nullpunktes dar. Er kann direkt dem konstanten Teil des Potentials zugeordnet werden. Da er keinen Einfluss auf die Zustände oder die Dynamik des Systems hat werden wir ihn von jetzt an vernachlässigen.

6.1.5. Hamiltonoperator

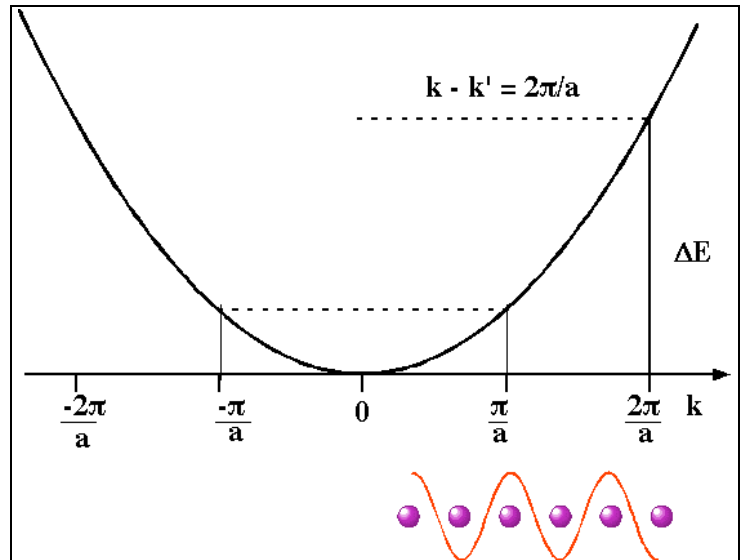
Für $k' \neq k$, d.h. für Außerdiagonalelemente ergibt sich offenbar genau dann ein endlicher Wert wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist, d.h. wenn die Differenz der Wellenvektoren einem Vektor des reziproken Gitter entspricht. Somit reflektiert das periodische Potenzial die Elektronenwellen genauso wie Röntgenwellen. Wir können dies wiederum als ein Resultat der Impulserhaltung betrachten.

Das es sich hier um ein Außerdiagonalelement handelt folgt aus der Störungsrechnung, dass es nur dann einen wesentlichen Beitrag ergibt, wenn die beiden Zustände, welche aneinander gekoppelt werden, in ihrer Energie nicht stark unterschiedlich sind.

Diese Bedingung ist z.B. verletzt wenn $k = 0, k' = 2\pi/a$: In diesem Fall lautet der Hamiltonoperator für diese beiden Zustände

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} 0 & cze^2 \\ cze^2 & \frac{2\pi^2}{a^2 m} \end{pmatrix},$$

wobei c eine noch zu bestimmende Konstante darstellt. Die beiden Diagonalelemente sind gegeben durch die kinetische Energie der entsprechenden Zustände, die Außerdiagonalelemente durch das periodische Potenzial. Nach Voraussetzung des Störungsansatzes sind die Außerdiagonalelemente klein. Die Energien und Zustände entsprechen somit weitgehend denjenigen der freien Elektronen.



Die Situation ist anders für $k = \pi/a, k' = -\pi/a$, also am Rand der ersten Brillouin-Zone. Hier wird

$$\langle e^{\pm i\pi x/a} | V | e^{\mp i\pi x/a} \rangle = -z e^2 \sum_s \langle e^{\pm i\pi s} | e^{\mp i\pi s} \rangle = -N z e^2,$$

wobei das Vorzeichen des Wellenvektors keine Rolle spielt. Die Diagonalelemente des Hamiltonoperators sind hier beide $\pi^2/2ma^2$. Wir haben deshalb einen Fall von entarteter Störungsrechnung und die Zustände mit den Wellenzahlen $k = \pm\pi/a$ werden vollständig gemischt.

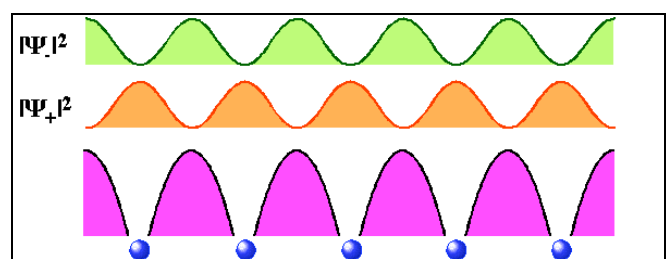
6.1.6. Gekoppelte Zustände

Wir suchen nun nach den Eigenfunktionen des Hamiltonoperators im periodischen Potenzial. Durch Symmetrisierung erhalten wir die Linearkombinationen

$$\Psi_+ = \frac{1}{2} (e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a}) = \cos(x \frac{\pi}{a}) \quad \Psi_- = -i \frac{1}{2} (e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a}) = \sin(x \frac{\pi}{a}),$$

d.h. zwei harmonische Wellen, deren Wellenlänge zwei Gitterperioden beträgt und die um eine viertel Wellenlänge, d.h. eine halbe Gitterperiode phasenverschoben sind. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, d.h. die Elektronendichte der beiden Wellen ist proportional zum Quadrat.

Ihre Wellenlänge ist deshalb gleich einer Gitterperiode, sodass die Elektronendichte dieser Wellen in jeder Einheitszelle gleich ist.



Mit diesen Funktionen wird die potenzielle Energie

$$\langle \Psi_+ | V | \Psi_+ \rangle = -z e^2 \sum_s \langle \cos(x \frac{\pi}{a}) \delta(x-sa) \cos(x \frac{\pi}{a}) \rangle = -z e^2 \sum_s \langle \cos(\pi s) \cos(\pi s) \rangle = -Nze^2$$

$$\langle \Psi_- | V | \Psi_- \rangle = -z e^2 \sum_s \langle \sin(\pi s) \sin(\pi s) \rangle = 0$$

$$\langle \Psi_- | V | \Psi_+ \rangle = \langle \Psi_+ | V | \Psi_- \rangle = 0$$

Wir sehen also

- Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind nicht mehr laufende Wellen, sondern die stehenden Wellen $\cos(x \frac{\pi}{a})$ und $\sin(x \frac{\pi}{a})$. Die Periode der beiden Zustände beträgt zwei Gitterperioden; sie sind um eine halbe Gitterperiode verschoben.
- Ihre Energie unterscheidet sich um die Coulombenergie des Elektrons im periodischen Potenzial. Man beachte, dass die obige Rechnung mit nicht normierten Wellenfunktionen durchgeführt wurde; wir kennen die Energie noch nicht.

6.1.7. Bloch Zustände

Unter Berücksichtigung des periodischen Potenzials sind die Eigenfunktionen nicht mehr die harmonischen ebenen Wellen. Die allgemeine Form, welche diese besitzen können wird durch ein Theorem von F. Bloch bestimmt: Die Zustandsfunktion $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ kann als Produkt

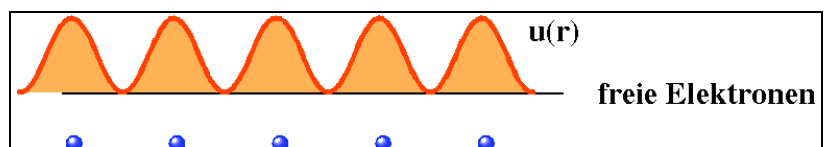
$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$$

geschrieben werden, wobei $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ die gleiche Periodizität hat wie das Potenzial,

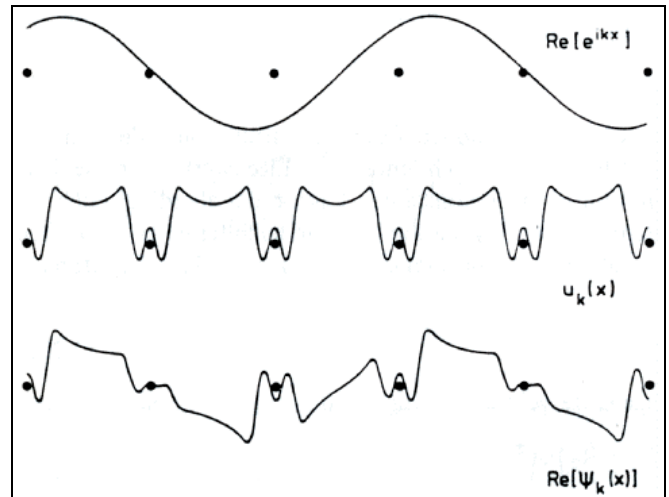
$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

und \vec{T} einen Gittervektor darstellt. Diese wird mit einer ebenen Welle multipliziert.

Die Funktion $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, welche die ebene Welle moduliert, stellt die Korrektur gegenüber den freien Elektronen dar, wo diese Funktion als konstant angenommen wurde. Sie stellt die Lösung einer Schrödingergleichung für eine primitive Einheitszelle dar. Wie bei Atomen existiert eine unendliche Reihe solcher Lösungen, welche mit einem Index bezeichnet werden kann, der in der Folge ein elektronisches Band kennzeichnen wird.



In der Figur ist ein Beispiel einer Blochfunktion dargestellt: oben die ebene Welle, in der Mitte die periodische Funktion, und unten das Produkt.



Eine äquivalente Formulierung des Bloch'schen Theorems ist

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) .$$

6.1.8. Beweis des Bloch'schen Theorems

Für den Beweis des Theorems führen wir den Translationsoperator \hat{T} ein. Er verschiebt die Koordinaten eines Argumentes um den entsprechenden Vektor T :

$$\hat{T} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) .$$

Da das System periodisch ist muss auch der Hamiltonoperator unter einer Verschiebung des Koordinatensystems um eine Gitterperiode invariant sein:

$$\mathcal{H}(\vec{r} + \vec{T}) = \mathcal{H}(\vec{r}) .$$

Somit ist

$$\hat{T} \mathcal{H}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathcal{H}(\vec{r} + \vec{T}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \mathcal{H}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \mathcal{H}(\vec{r}) \hat{T} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) ,$$

d.h. der Hamiltonoperator \mathcal{H} vertauscht mit dem Translationsoperator \hat{T} .

Daraus folgt, dass die Eigenzustände des Hamiltonoperators gleichzeitig Eigenzustände des Translationsoperators sind, d.h.

$$\hat{T} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = c(\vec{T}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) .$$

Diese Gleichung muss für beliebige Translationen des Gitters gelten. Werden mehrere Translationen hintereinander durchgeführt werden die entsprechenden Eigenwerte multipliziert:

$$\hat{T}_1 \hat{T}_2 \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = c(\vec{T}_1) c(\vec{T}_2) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = c(\vec{T}_1 + \vec{T}_2) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) .$$

Die zweite Gleichung erhält man aus der Gruppeneigenschaft des Translationsgitters: die Summe von zwei Gittervektoren ergibt wieder einen Gittervektor.

Die Bedingung, dass der Eigenwert einer beliebigen Summe von zwei Gittervektoren dem Produkt der einzelnen Eigenwerte entspricht, kann nur erfüllt werden wenn der einzelne Eigenwert den Betrag 1 aufweist, d.h.

$$c(\vec{T}) = e^{i\phi(T)}$$

oder

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\phi(T)} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

d.h. die Wellenfunktion kann bei einer Verschiebung um einen Gittervektor nur die Phase ändern.

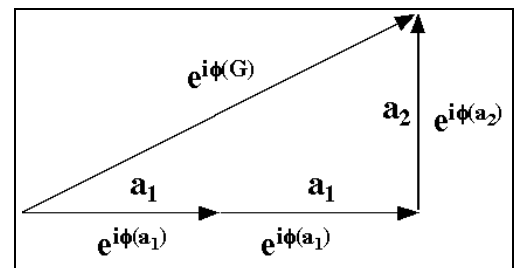
Wenn wir den Gittervektor als Linearkombination von primitiven Translationen schreiben

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

wird der entsprechende Phasenfaktor

$$e^{i\phi(T)} = e^{in_1\phi(a_1)} e^{in_2\phi(a_2)} e^{in_3\phi(a_3)}.$$

Mit der Schreibweise $\phi(a_j) = 2\pi x_j$ (für geeignete x_j) wird daraus



$$e^{i\phi(T)} = \exp[i 2\pi (n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3)] = \exp[i \begin{pmatrix} n_1 a_1 \\ n_2 a_2 \\ n_3 a_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \frac{2\pi}{a_1} \\ x_2 \frac{2\pi}{a_2} \\ x_3 \frac{2\pi}{a_3} \end{pmatrix}] = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{T})$$

mit dem Wellenvektor

$$\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3.$$

Dies entspricht gerade der zweiten Form des Bloch'schen Theorems.

$$\hat{T} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{T}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}).$$

Blochfunktionen verallgemeinern die ebenen Wellen der freien Elektronen auf das periodische Potenzial. Sie enthalten einen Wellenvektor \vec{k} , der aber nicht mehr direkt den Impuls der Elektronen beschreibt. Er bildet weiterhin eine gute Näherung dafür solange der Einfluss

des Gitters schwach ist, also für schwache Kopplung und Wellenvektoren weit von der Grenze der Brillouin-Zone. Die Eielektronenzustände sind aber nicht mehr Eigenzustände des Impulsoperators.

6.1.9. Schrödingergleichung in 1D

Wir versuchen nun, die Schrödingergleichung für unabhängige Elektronen in einem periodischen Potenzial zu lösen. Das Potenzial der Atomrümpfe ist periodisch und kann deshalb geschrieben werden als

$$U(x) = \sum_{G=-\infty}^{\infty} U_G e^{iGx},$$

wobei G einen reziproken Gittervektor darstellt. Die Koeffizienten U_G der Fourier-Reihe nehmen für ein Coulomb-Potenzial mit $1/G^2$ ab. Damit das Potenzial reell wird muss gelten

$$U(x) = \sum_{G>0} U_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos(Gx),$$

wobei zusätzlich angenommen wurde, dass ein Symmetriezentrum existiert und die Normierung so gewählt wurde, dass $U_0 = 0$.

Die Schrödingergleichung wird damit zu

$$(p^2/2m + U(x)) \Psi(x) = (p^2/2m + \sum_G U_G e^{iGx}) \Psi(x) = \mathcal{E} \Psi(x),$$

wobei mit das Potenzial komplex geschrieben wird um die Rechnung zu vereinfachen.

6.1.10. Ansatz

Wir fordern wie üblich periodische Randbedingungen, sodass $\Psi(x)$ als Summe über harmonische Wellen geschrieben werden kann:

$$\Psi(x) = \sum_K C(K) e^{iKx},$$

wobei die Summe über alle Wellenzahlen K läuft, welche die periodische Randbedingung erfüllen.

Aufgrund des Bloch'schen Theorems muss für alle K gelten

$$\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$$

wobei \vec{G} einen Vektor des reziproken Gitters darstellt und \vec{k} in der ersten Brillouin-Zone liegt., dass mit diesem Ansatz das Bloch'sche Theorem erfüllt ist sieht man aus der Umformung

$$\Psi_{\vec{k}}(x) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k}+\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})x} = e^{i\vec{k}x} \sum_{\vec{G}} C(\vec{k}+\vec{G}) e^{i\vec{G}x} = e^{i\vec{k}x} u_{\vec{k}}(x).$$

Da $u_{\vec{k}}(x)$ aus einer Fourier-Reihe besteht, in der alle Glieder die Periodizität des Potentials (oder eines Bruchteils davon) haben, hat die Funktion selber auch diese Periodizität.

Wir setzen die Fourier-Entwicklung in die Schrödingergleichung ein. Für die kinetische Energie erhalten wir

$$p^2/2m \Psi(x) = - \hbar^2/2m d^2/dx^2 \Psi(x) = \hbar^2/2m \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) K^2 e^{i\vec{K}x}$$

und für die potenzielle Energie

$$U(x) \Psi(x) = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{K}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}x} C(\vec{K}) e^{i\vec{K}x}.$$

Die Schrödingergleichung wird damit

$$\hbar^2/2m \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) K^2 e^{i\vec{K}x} + \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{K}} U_{\vec{G}} C(\vec{K}) e^{i(\vec{K}+\vec{G})x} = \mathcal{E} \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) e^{i\vec{K}x}.$$

Wir können diese Gleichung für jede Fourierkomponente einzeln lösen. Für die Komponente proportional zu $e^{i\vec{K}x}$ erhalten wir

$$\hbar^2/2m C(\vec{K}) K^2 + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C(\vec{K}-\vec{G}) = \mathcal{E} C(\vec{K}).$$

Als Abkürzung schreiben wir für die kinetische Energie

$$\lambda_{\vec{K}} = \hbar^2 K^2/2m$$

und erhalten damit die Eigenwertgleichung

$$(\lambda_{\vec{K}} - \mathcal{E}) C(\vec{K}) + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C(\vec{K}-\vec{G}) = 0.$$

Offenbar werden in der Basis der ebenen Wellen diejenigen Zustände gekoppelt, welche sich durch einen Vektor des inversen Gitters unterscheiden.

Wie bereits erwähnt nehmen die Koeffizienten $U_{\vec{G}}$ mit $1/G^2$ ab, sodass die Summe relativ rasch konvergiert. Damit haben wir die Schrödingergleichung in eine algebraische Gleichung für die Entwicklungskoeffizienten $C(\vec{K})$ und die Energie \mathcal{E} umgeformt. Die potenziel-

le Energie koppelt offenbar jeweils Zustände, deren Wellenvektor sich um einen Vektor \mathbf{G} des reziproken Gitters unterscheidet.

Für verschwindendes Potenzial wird die Energie zur kinetischen Energie

$$\mathcal{E} = \hbar^2/2m (\vec{k} + \vec{G})^2$$

und alle Koeffizienten mit $\mathbf{G} \neq 0$ verschwinden. Für diesen Fall erhalten wir somit die gleichen Lösungen wie im Kapitel 5) freie Elektronen.

6.2. Bänder

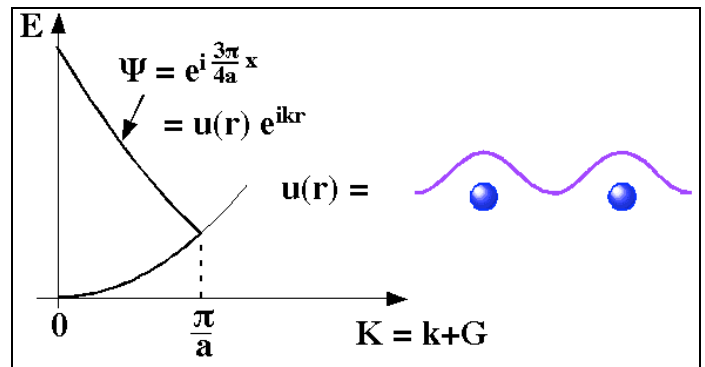
6.2.1. Reduziertes Zonenschema

Bei der Diskussion der Phononen hatten wir gesehen, dass physikalisch die Wellenvektoren außerhalb der ersten Brillouin-Zone keine Bedeutung haben. Bei den Elektronen ist die Situation anders, da diese eine kontinuierliche Verteilung bilden, also nicht nur auf den Gitterplätzen definiert sind. Trotzdem stellt man häufig die Zustandsfunktionen in der ersten Brillouinzone dar, indem man als Argument den 'reduzierten' Wellenvektor \vec{k} benutzt, statt dem vollen Wellenvektor $\vec{k} + \vec{G}$. Alle Zustände fallen dann in die erste Brillouin-Zone und der reziproke Gittervektor \vec{G} wird zu einem Index des Zustandes. Im Rahmen der ersten Definition der Blochfunktionen kann man diese Neuformulierung sehr leicht begründen: $\vec{k} + \vec{G}$

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) \exp(i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}) = \{u_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r})\} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad \text{mit} \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}), \end{aligned}$$

d.h. wir können die Änderung des Zustandes durch den reziproken Gittervektor \vec{G} entweder in der Funktion u oder im Ebene-Welle Teil berücksichtigen. Die erste Möglichkeit entspricht dem reduzierten Zonenschema: der Vektor \vec{k} bleibt innerhalb der ersten Brillouinzone und die Änderung durch den Gittervektor erzeugt höher gelegene Zustände die zum gleichen Wellenvektor \vec{k} gehören. Die zweite (äquivalente) Möglichkeit entspricht der Erweiterung des Zonenschemas.

Ohne Verlust der Allgemeinheit können wir fordern, dass \vec{k} auf die erste Brillouin-Zone beschränkt sein soll. Für jeden reziproken Gittervektor erhalten wir dann eine Dispersionsrelation. Ein Teil der Zustandsfunktion wird dann in der Form $u(\vec{r})$ geschrieben, wobei u die Periodizität des Gitters aufweist.

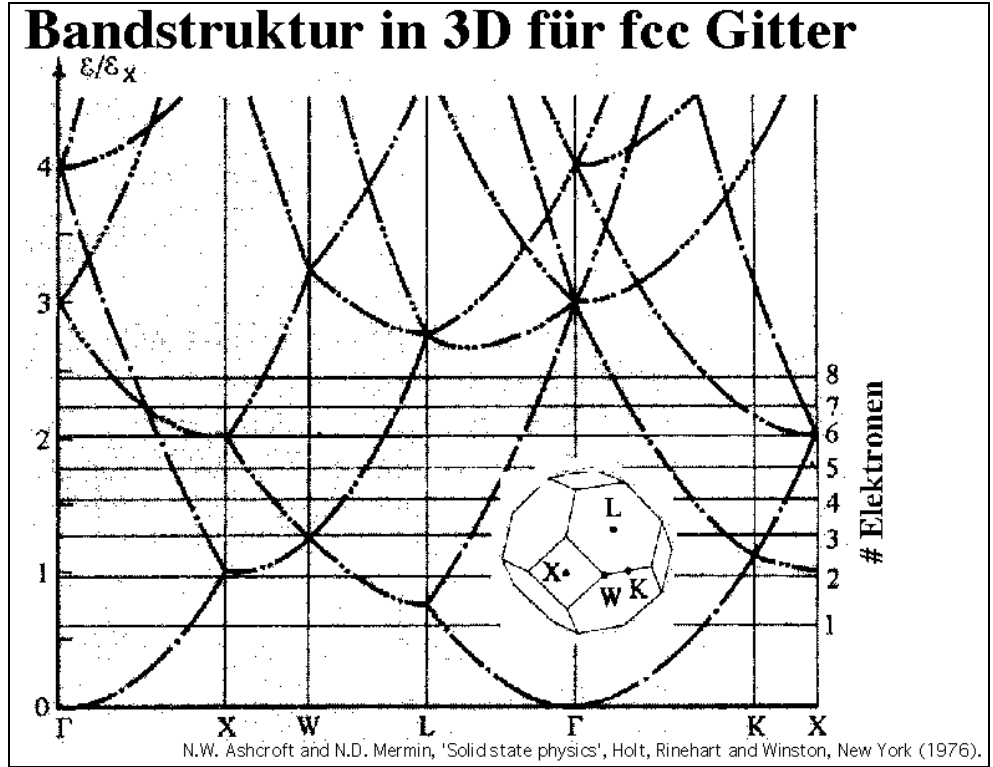


Für ein kubisches Gitter und verschwindendes Potenzial (also freie Elektronen) erhalten wir z.B. die folgenden Beziehungen für die Energie $E(\vec{k}+\vec{G})$ in Einheiten von $\hbar^2/2m$:

#	$Ga/2\pi$	$E(000)$	$E(k_x 00)$	$E(0k_y 0)$
1	000	0	k_x^2	k_y^2
2	± 100	$(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2$	$k_y^2 + (2\pi/a)^2$

3	0 ± 10	$(2\pi/a)^2$	$k_x^2 + (2\pi/a)^2$	$(k_y \pm 2\pi/a)^2$
4	00 ± 1	$(2\pi/a)^2$	$k_x^2 + (2\pi/a)^2$	$k_y^2 + (2\pi/a)^2$
5	110	$2(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$	$(k_y \pm 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$

Die Folie zeigt Dispersionsrelationen entlang ausgewählter Richtungen im k-Raum, immer noch für freie Elektronen. Diese werden meistens auf eine Achse zusammengefasst. Je nach der Anzahl Elektronen pro Einheitszelle sind Zustände von einem oder mehreren Ästen besetzt. Dabei ist zu beachten, dass die hier ausgewählten Richtungen eine relativ hohe Symmetrie haben, sodass diese Äste teilweise mehrfach entartet sind. Da sich die Äste auf der Energieachse überschneiden können auch mehrere teilweise besetzt sein. Je nach Anzahl Elektronen pro Elementarzelle reicht die Fermi-Oberfläche aus der ersten Brillouin-Zone hinaus.



6.2.2. Lösungen für harmonisches Potenzial

Als weiteren Spezialfall betrachten wir ein harmonisches Potenzial mit Wellenvektor G . Alle Koeffizienten mit Ausnahme von U_G verschwinden dann:

$$U(x) = U_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) .$$

Wie bereits diskutiert werden durch das periodische Potenzial ebene Wellen gekoppelt, deren Wellenvektor sich um G unterscheidet. Wir schreiben diese Zustände mit $\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$ und erhalten dafür die Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} \lambda_{\vec{k}-2\vec{G}} - E & U_{\vec{G}} & & & & \\ U_{\vec{G}} & \lambda_{\vec{k}-\vec{G}} - E & U_{\vec{G}} & & & \\ & U_{\vec{G}} & \lambda_{\vec{k}} - E & U_{\vec{G}} & & \\ & & U_{\vec{G}} & \lambda_{\vec{k}+\vec{G}} - E & U_{\vec{G}} & \\ & & & U_{\vec{G}} & \lambda_{\vec{k}+2\vec{G}} - E & \\ & & & & & \end{pmatrix}$$

bestimmt. Die Diagonalelemente enthalten die kinetische Energie der Elektronen, die Elemente in der ersten Nebendiagonalen den Kopplungsterm. Da wir annehmen, dass die Außerdiagonalelemente klein sind, ist ihr Einfluss klein, außer wenn zwei benachbarte Terme praktisch gleich sind. Dies kann offenbar nur dann auftreten wenn $|\vec{k}+\vec{G}| \approx |\vec{k}|$, also am Rand der Brillouin-Zone - wir erhalten wieder die Bragg-Bedingung.

Die verschiedenen Lösungen definieren die unterschiedlichen Energiebänder. Diese Lösungen zeigen auch den direkten Zusammenhang mit dem früher behandelten Problem der kovalenten Bindung.

6.2.3. Zonenrand

Eine Näherungslösung für den Fall eines endlichen Potentials lässt sich finden wenn die Fourierkoeffizienten des Potentials klein sind im Vergleich zur kinetischen Energie des Elektrons an der Zonengrenze, d.h. bei $\vec{k} = \vec{G}/2$. Wir schreiben für die Energie der freien Elektronen

$$\lambda_{\vec{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Die Diagonalelemente der Koeffizientenmatrix werden dann proportional zu ... 9 , 1 , 1 , 9 , ... , sodass die Außerdiagonalelemente U nur die beiden mittleren Elemente effizient koppeln, nämlich die zu den Wellenvektoren an der Zonengrenze gehörenden Koeffizienten. Wir betrachten deshalb nur noch diese beiden Zustände.

Die beiden relevanten Gleichungen sind dann

$$(\lambda_{\vec{k}} - E) C(\vec{k}) + U C(-\vec{G}/2) = 0 .$$

$$(\lambda_{\vec{k}-\vec{G}} - E) C(\vec{k}-\vec{G}) + U C(\vec{G}/2) = 0 .$$

Für eine Lösung muss die Determinante verschwinden. An der Zonengrenze gilt $\lambda_{\vec{k}} = \lambda_{\vec{k}-\vec{G}} = \lambda$ und :

$$(\lambda - E)^2 = U^2, \text{ oder } E = \lambda \pm U = \hbar^2 k^2 / 2m \pm U.$$

Die Energien sind also um $2U$ aufgespalten.

Für Zustände in der Nähe der Zonengrenze erhalten wir analog

$$(\lambda_{\vec{k}} - \mathcal{E}) C(\vec{k}) + U C(\vec{k} - \vec{G}) = 0 .$$

$$(\lambda_{\vec{k}-\vec{G}} - \mathcal{E}) C(\vec{k} - \vec{G}) + U C(\vec{k}) = 0 .$$

Die Säkulargleichung wird dann

$$\mathcal{E}^2 - \mathcal{E} (\lambda_{\vec{k}-\vec{G}} + \lambda_{\vec{k}}) + \lambda_{\vec{k}-\vec{G}} \lambda_{\vec{k}} - U^2 = 0 .$$

Diese hat zwei Lösungen

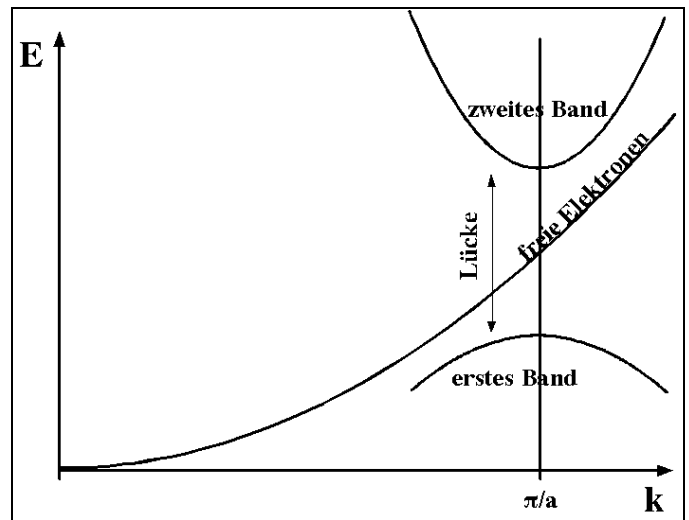
$$\mathcal{E} = \frac{\lambda_{\vec{k}-\vec{G}} + \lambda_{\vec{k}}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\lambda_{\vec{k}-\vec{G}} - \lambda_{\vec{k}})^2 + 4U^2} .$$

An der Zonengrenze, wo $\lambda_{\vec{k}-\vec{G}} = \lambda_{\vec{k}}$, sind die Zustände um U aufgespalten, aber weiter von der Zonengrenze entfernt nähern sie sich quadratisch mit dem Abstand den ungestörten Zuständen an. In der Nähe der Zonengrenze kann man die Näherung

$$\mathcal{E}(\pm) = \mathcal{E}_1(\pm) + \hbar^2 (\delta k)^2 / 2m (1 \pm 2\lambda/U)$$

benutzen, mit

$$\delta k = k - \frac{1}{2} G$$



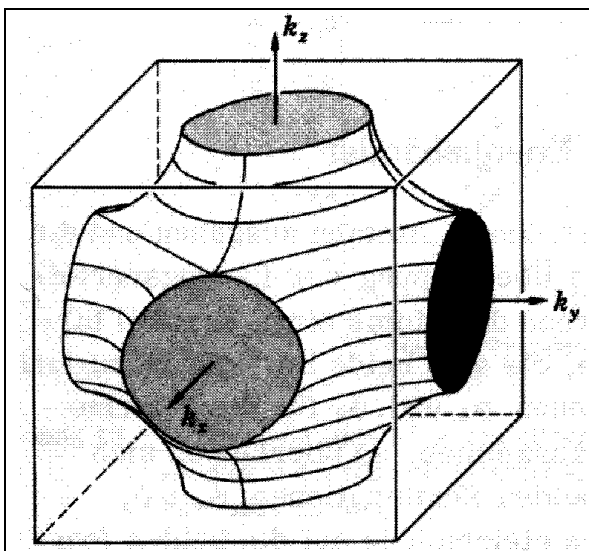
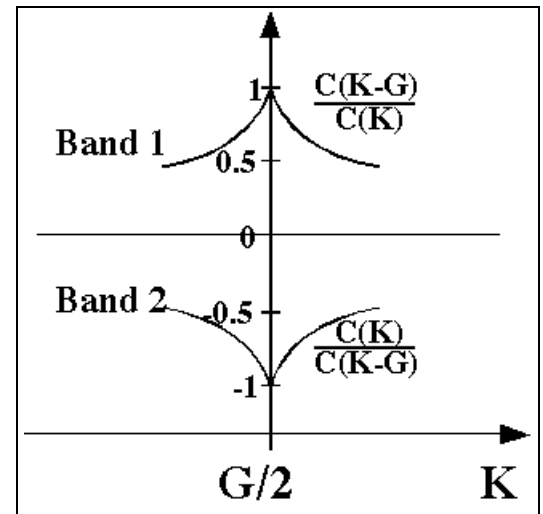
für die Differenz zwischen dem Wellenvektor und der Zonengrenze. \mathcal{E}_1 stellt die Energie an der Zonengrenze dar.

Im Rahmen der hier diskutierten harmonischen Näherung werden nur die Zustände am Rand der ersten Brillouin-Zone aufgespalten, und es entsteht eine Lücke zwischen dem niedrigsten und dem zweitniedrigsten Band. Die höheren Bänder werden ebenfalls aufgespalten sofern man im Potenzial die höheren Harmonischen mit berücksichtigt (siehe Übung 10).

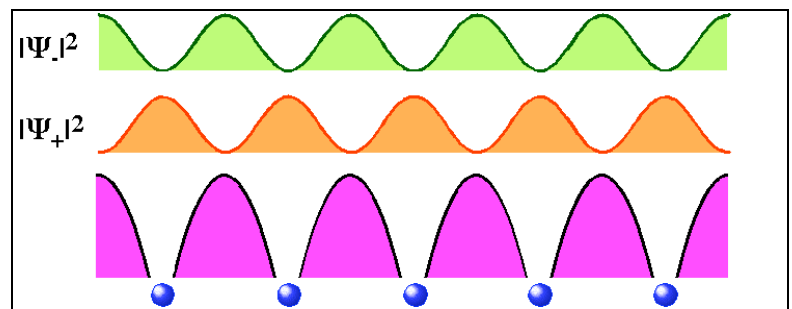
6.2.4. Zustände an der Zonengrenze

Dies sieht man auch an den Koeffizienten der beteiligten Zustände: Am Zonenrand ist der Eigenzustand gerade die symmetrische, resp. antisymmetrische Linearkombination der freien Elektronenzustände; weiter vom Zonenrand entfernt ist nur noch einer der Koeffizienten wesentlich von Null verschieden.

Ein wesentlicher Aspekt ist, dass aufgrund der Aufspaltung an der Zonengrenze die Energie eine horizontale Tangente aufweist, also in erster Ordnung unabhängig ist von der Wellenzahl.



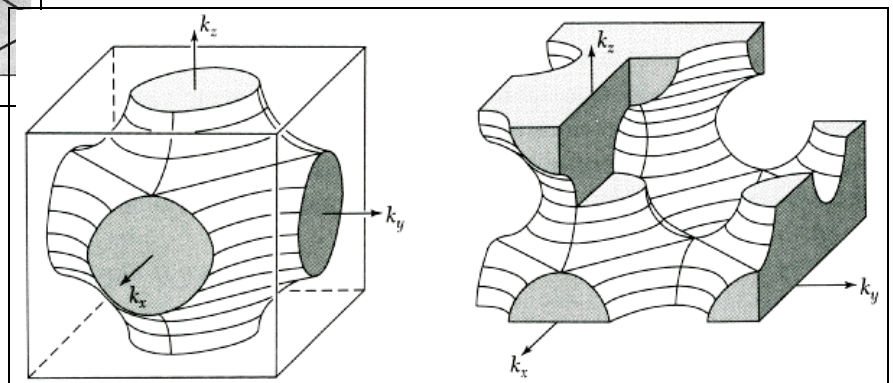
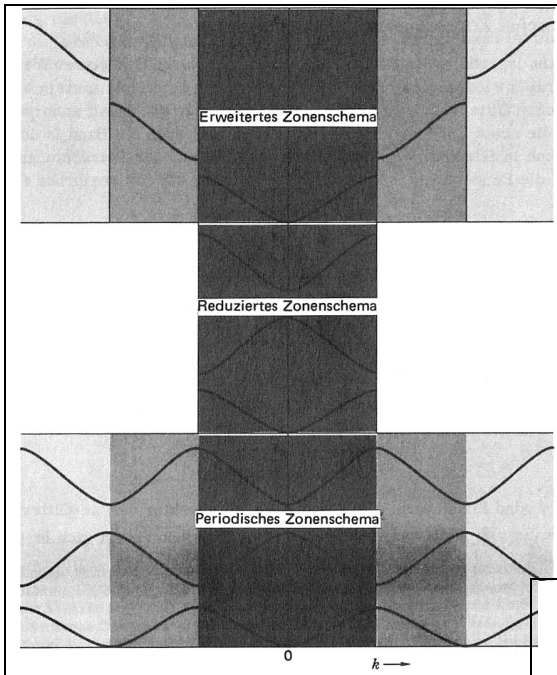
Dies führt in drei Dimensionen dazu, dass die Oberfläche konstanter Energie, z.B. die Fermi-Oberfläche, am Zonenrand deformiert wird und senkrecht darauf auftrifft.



Durch die Aufspaltung der Zustände am Zonenrand ändert sich der Charakter der Zustände qualitativ. Während die ebenen Wellen, die wir für freie Elektronen diskutiert haben, eine konstante Elektronendichte aufweisen finden wir für die gekoppelten Zustände eine Modulation. Die Zustände am Zonenrand unterscheiden sich dabei um eine Verschiebung um eine halbe Periode. Der energetisch niedrigere Zustand hat die Elektronendichte am Ort des Kerns lokalisiert, der höher liegende zwischen den Kernen. Man bezeichnet deshalb diese Zustände auch als „s-artig“ und „p-artig“, was aus der Analogie zu molekularen Bindungen hervorgeht, wo die Bindungen durch s- und p-Orbitale gebildet werden. Da sich die Zustände weiter von der Zonengrenze entfernt den ungestörten Zuständen annähern wird dort diese Unterscheidung in s- und p-artige Zustände weniger eindeutig.

Die elektronischen Zustände werden durch die Aufspaltung an der Zonengrenze in unterschiedliche Bänder aufgeteilt. Anstelle des erweiterten Zonenschemas, in dem für jeden k -Vektor genau ein elektronischer Zustand definiert ist, beschränkt man den Bereich des Wellenvektors auf die erste Brillouinzone. Innerhalb dieser Zone erhält man dafür eine unendliche Zahl von Bändern, welche mit einem Index n bezeichnet werden können.

Manchmal ist es nützlich, dieses reduzierte Zonenschema wieder zu erweitern, indem man die Bänder periodisch fortführt, $E(\vec{k} + \vec{G}) = E(\vec{k})$. Damit erhält man das so genannte periodische Zonenschema.

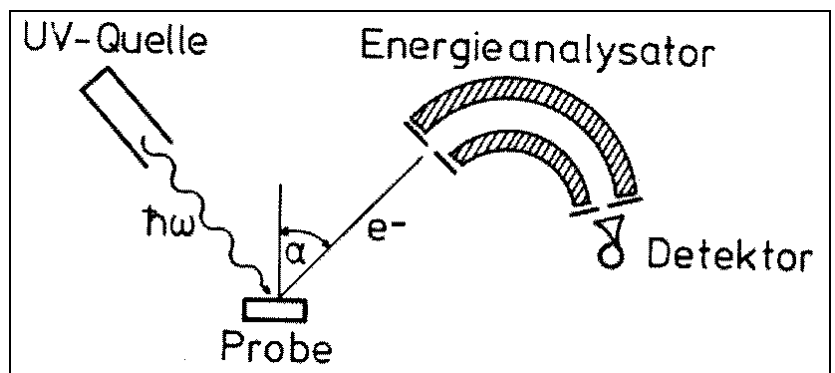


Dies kann z.B. nützlich sein, wenn man mögliche Elektronenbahnen verfolgen möchte, welche aus der ersten Brillouinzone hinausführen. In der Figur ist die Fermioberfläche für ein einfaches kubisches Gitter gezeigt – links im reduzierten Zonenschema, rechts ein Teil des periodischen Zonenschemas. Wie man auf der rechten Seite erkennen kann gibt es geschlossene Kurven (im reziproken Raum), bei denen die Kurve leeren Raum umschließt. Auf der linken Seite erkennt man leichter, dass geschlossene Kurven auch besetzte Zustände einschließen können.

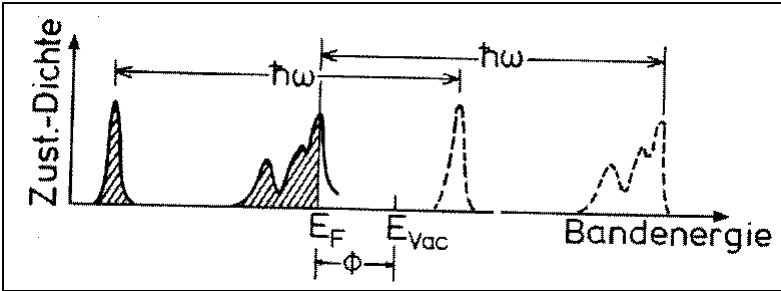
6.2.5. Messung der Bänder

Die besetzten Bänder können mit Hilfe von Photoemissionsspektroskopie ausgemessen werden.

Dafür verwendet man den Photoeffekt: Ultraviolettes Licht wird auf die Probe eingestrahlt und die Energie der emittierten Elektronen wird mit Hilfe eines hochauflösenden Spektrometers gemessen.



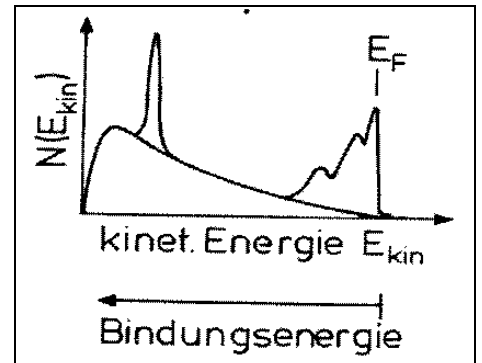
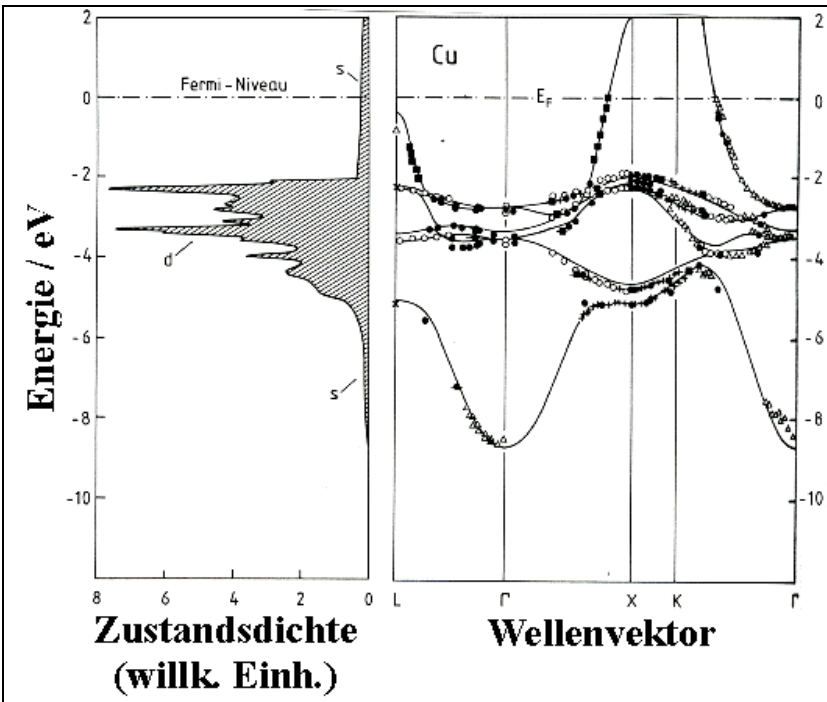
Bei der Absorption eines Photons wird die Energie eines Elektrons jeweils um die Photonenenergie $\hbar\omega$ erhöht. Ist diese Energie hoch genug, so kann das Elektron das Metall verlassen. Die Überschussenergie



$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_{\text{bind}} - \Phi$$

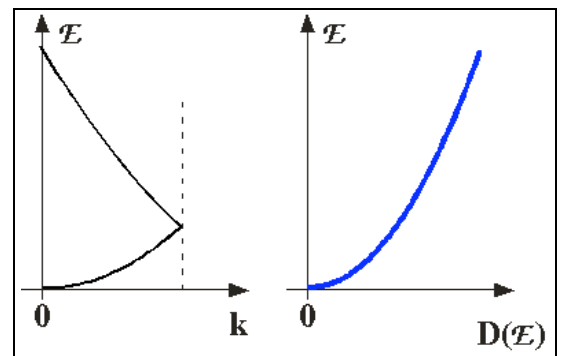
Wird in kinetische Energie umgewandelt. Hier stellt Φ die Austrittsarbeit dar.

Die gemessene Verteilung der Energie der Photoelektronen ergibt deshalb direkt die Bandstruktur.

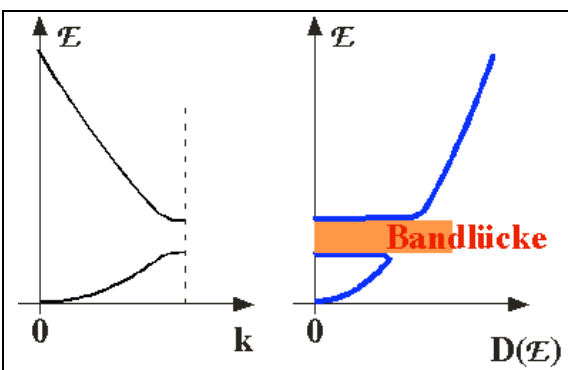


Als Beispiel ist hier die Bandstruktur von Cu dargestellt (auf der linken Seite), zusammen mit einem Vergleich der gemessenen und berechneten Bänder.

6.2.6. Metalle und Isolatoren



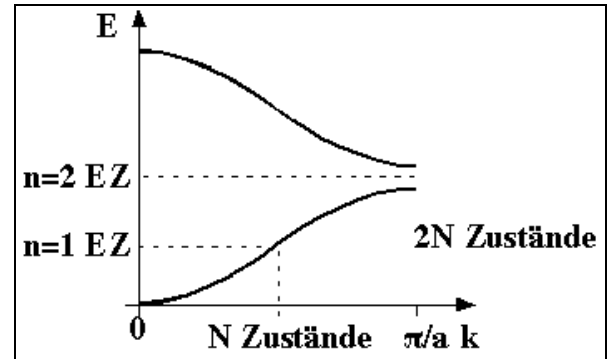
Im Modell freier Elektronen hatten wir gesehen, dass die Zustandsdichte mit der Wurzel aus der Energie zunimmt. Dies ist im periodischen Potenzial offenbar nicht mehr der Fall.



6) Bänder

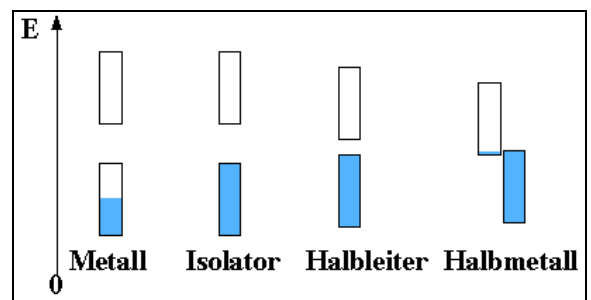
An der Zonengrenze werden die beiden Bänder aufgespalten, es entsteht ein Bereich der Energieachse, welcher keine Zustände enthält. Man spricht von einer Energielücke oder Bandlücke (engl. band gap). Im einfachsten Fall enthält jedes der beiden Bänder $2N$ Zustände, wobei N die Anzahl Atome pro Einheitszelle darstellt und der Faktor 2 von der Spin-Entartung herrührt.

Falls pro Einheitszelle ein Atom jeweils ein Elektron in dieses Band abgibt, so ist es genau halb gefüllt. In diesem Bereich ist die Näherung freier Elektronen recht gut, weil die Fermioberfläche relativ weit vom Zonenrand entfernt ist. Wie wir bei den freien Elektronen gesehen haben verhalten sie sich dann am ehesten wie freie Elektronen.



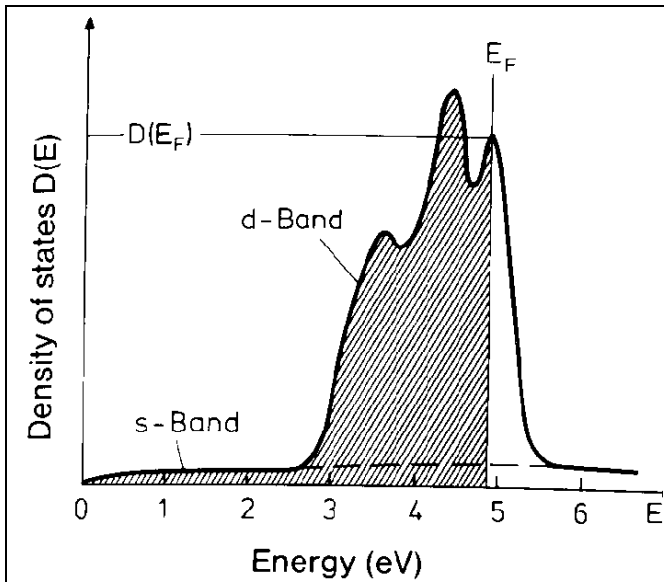
Umfaßt die Einheitszelle ein zweiwertiges oder zwei einwertige Atome, so ist das erste Band genau gefüllt. Die Fermi-Energie fällt dann gerade in eine Energielücke. In einem solchen Fall gilt die Theorie der Leitfähigkeit, welche für die freien Elektronen diskutiert wurde, nicht mehr. Dort hatten wir gesehen, dass das externe Feld zu einer Änderung des Elektronenimpulses führt. Dies ist aber nur möglich wenn entsprechende unbesetzte Impulszustände zur Verfügung stehen. In der Energielücke ist dies nicht möglich.

Daraus folgt die qualitative Unterscheidung der Materialien in Metalle und Isolatoren: Bei Metallen ist die Fermioberfläche etwa in der Mitte des Bandes. Die Elektronen in der Nähe der Fermioberfläche sind in diesem Fall weit von der Zonengrenzen entfernt und spüren deshalb den Einfluss des periodischen Potentials kaum. Ein elektrisches Feld kann damit relativ ungestört die Fermikugel verschieben und es fließt ein Strom.



Anders die Situation bei einem Isolator: Hier ist die Fermioberfläche zwischen zwei Bändern. Die Elektronen spüren deshalb das periodische Potenzial maximal, sie werden aufgrund der Bragg Bedingung daran reflektiert. Das Modell freier Elektronen ist hier deshalb nicht anwendbar. Dies kann man auch so verstehen, dass in der Nähe der Fermioberfläche keine Impulszustände verfügbar sind, so dass äußere Felder den Impuls der Elektronen nicht verändern können. Im Falle von Halbleitern ist der Abstand zwischen den Bändern relativ klein, so dass freie Ladungsträger einerseits durch thermische Anregung, andererseits durch Verunreinigungen in der Nähe der Bandkante erzeugt werden können. Diese Möglichkeiten werden im nächsten Kapitel noch diskutiert. Im Fall eines Halbmetalls überlappen sich zwei Bänder in der Nähe der Fermikante. Dadurch sind freie Ladungsträger vorhanden, die Zustandsdichte ist jedoch relativ klein und dadurch die Leitfähigkeit gering.

Aus dem Gesagten folgt, dass ein Isolator oder ein Halbleiter, also Materialien bei denen die Fermienergie in eine Bandlücke fällt, immer eine gerade Anzahl Elektronen in der primitiven Elementarzelle haben muss. Dies ist aber keine hinreichende Bedingung, da unterschiedliche Bänder nicht immer durch eine Energielücke voneinander getrennt sind.



Überlappen mehrere Bänder, so können sie teilweise gefüllt sein und das Material kann elektrischen Strom leiten.