

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:

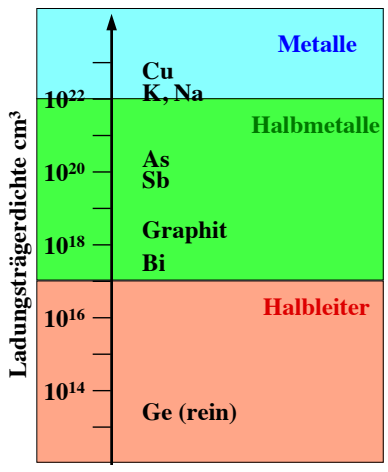


Abbildung 6.1: Größenordnung der Ladungsträgerdichten.

- **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 10¹² Ωm. Die unterschiedliche Leitfähigkeit verschiedener Materialien kann direkt auf die Ladungsträgerdichten zurückgeführt werden. Diese variiert zwischen Isolatoren und Metallen um mehr als 10 Größenordnungen. Das Modell der freien Elektronen sagt voraus, dass die

Zustandsdichte mit der Wurzel aus der Energie zunimmt,

$$\frac{dN(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} = \frac{\sqrt{2}Vm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{\mathcal{E}}.$$

Dies gibt keinen Hinweis darauf, dass die Zahl freier Elektronen in einem Material 10 Größenordnungen höher liegt, als in einem anderen oder darüber, weshalb ein Teil der Elektronen frei ist, andere aber gebunden.

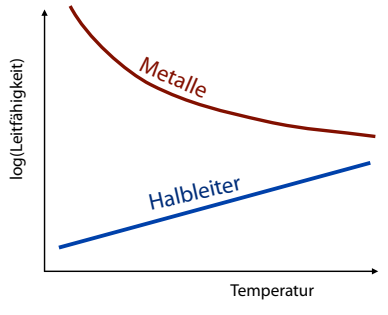


Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen und Halbleitern.

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. Offenbar ist die Sommerfeld'sche Theorie nur auf Metalle anwendbar.

- **Hall-Widerstand:** 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. Teilweise unterscheiden sich berechnete und experimentelle Werte um Faktoren im Bereich 1-10.

- **Wiedemann-Franz Gesetz:** Das Wiedemann-Franz Gesetz ist nur bei sehr tiefen (~1K) und hohen

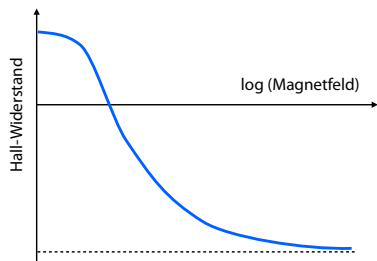


Abbildung 6.3: Magnetfeldabhängigkeit des Hall-Widerstandes in Aluminium.

Temperaturen (Raumtemperatur) exakt erfüllt. Dazwischen hängt das Verhältnis $K/\sigma T$ von der Temperatur ab.

- **Anisotropie:** 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.

- **Wärmekapazität:** 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

Alle diese Unterschiede können letztlich auf die Wechselwirkung der Elektronen mit dem periodischen Potenzial $U(\vec{r})$ erklärt werden, welches die Atomrümpfe (Kerne plus stark gebundene Elektronen) erzeugen. Diese bricht die vollständige Translationssymmetrie, so dass der Impuls keine Erhaltungsgröße mehr ist.

Wie üblich beschränken wir uns auf ideale Kristalle. Hier ist das effektive Potenzial periodisch,

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

wenn \vec{T} ein Vektor des Gitters ist.

Wir diskutieren den Effekt dieses Potenzials in störungstheoretischer Näherung und machen die üblichen idealisierenden Annahmen (keine Kristallfehler, Fremdatome etc.). Wir verwenden weiterhin die

Näherung, dass die Elektronen unabhängig voneinander betrachtet werden können, d.h. wir berechnen nur Zustandsfunktionen und Energien für einzelne Elektronen. Die Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen erfolgt nur über ein effektives Potenzial.

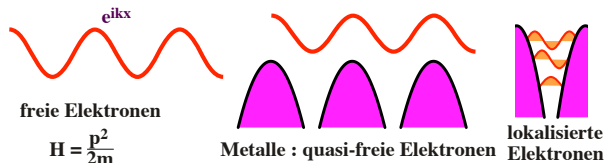


Abbildung 6.4: Freie, gestörte und lokalisierte Elektronen.

Durch die Berücksichtigung des periodischen Potenzials schlagen wir eine Brücke zwischen zwei Extremen: Das eine Extrem ist das System freier Elektronen. Hier ist der Hamiltonoperator eine Funktion des Impulsoperators und die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators dementsprechend die Eigenfunktionen des Impulsoperators. Das andere Extrem ist dasjenige isolierter Atome. Hier 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, $[\mathcal{H}_{kin}, V] \neq 0$, 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. Geht man von dieser Seite aus, so kann man die Zustände des Bandes durch Linearkombination aus Atomorbitalen erzeugen (LCAO-Methode), ähnlich wie in Kap. 3.1.6 für Molekülorbitale diskutiert.

6.1.3 Pseudopotenzial

Die freien Elektronen werden durch ebene Wellen $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 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:

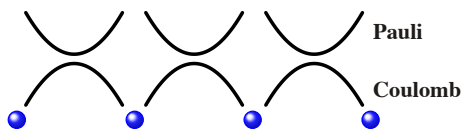


Abbildung 6.5: Effektives periodisches Potenzial für die Elektronen.

- 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.



Abbildung 6.6: Abschirmung einer positiven Ladung durch die Leitungselektronen.

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

Die zusätzliche Ladungsdichte, welche diesen Abschirmeffekt bewirkt, kann über die Thomas-Fermi Näherung berechnet werden. Dazu betrachtet man

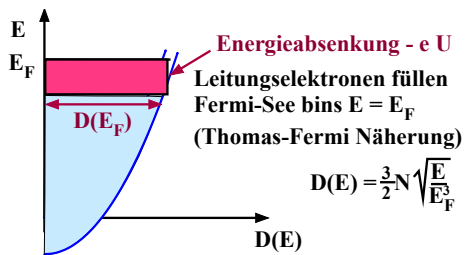


Abbildung 6.7: Abschätzung der zusätzlichen Ladungsdichte.

die Umgebung der positiven Ladung im Energie-raum. Hier werden sämtliche Zustände um die Energie $-eU$ abgesenkt, wobei U das Zusatzpotenzial der Störung darstellt. Dadurch gelangt der in Abb. 6.7 rot eingezeichnete Bereich unter die Fermienergie und wird durch Elektronen von außerhalb des Bereiches aufgefüllt.

Dadurch wird die Elektronendichte in der Umgebung der Störung erhöht. Die Anzahl zusätzlicher Elektronen, $\delta n V$ kann als Integral über die Zustandsdichte der zusätzlich besetzten Zustände berechnet werden oder näherungsweise als die Fläche des roten Rechtecks

$$\delta n = \frac{eUD(\epsilon_F)}{V} = eU \frac{3}{2} n_0 \frac{1}{\epsilon_F}.$$

Hier bezeichnet n_0 die Elektronendichte ohne die Störung. Da δn von U und U von δn abhängt, benötigen wir eine selbstkonsistente Lösung. Diese erhalten wir aus der Poisson-Gleichung: Die eingeschlossene Ladung wirkt als Quelle des elektrischen Feldes,

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

mit

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

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

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

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

$$r_A = \frac{\epsilon_F}{6\pi e^2 n_0},$$

ist also invers proportional zur Elektronendichte.

6.1.4 Punktförmige Störung

Wir berechnen jetzt den Einfluss des periodischen Potentials. Ausgangspunkt ist das freie Elektronengas, d.h. die Zustandsfunktionen $\Psi = e^{ikx}$ sind ebene Wellen und der ungestörte Hamiltonoperator entspricht der kinetischen Energie freier Elektronen.

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

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

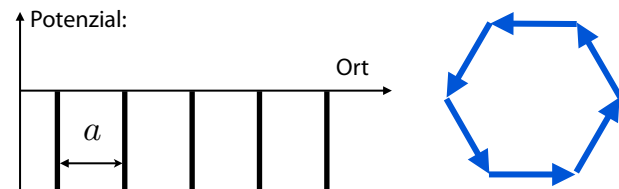


Abbildung 6.8: Links: vereinfachtes periodisches Potential. Rechts: Addition der Beiträge in der komplexen Ebene.

Dieser Potentialterm 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

$$\begin{aligned} \langle e^{ik'x} | V | e^{ikx} \rangle &= -ze^2 \sum_s e^{-ik'sa} e^{iks a} \\ &= -ze^2 \sum_s e^{i(k-k')sa}, \end{aligned}$$

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

$$k' - k = \frac{2n\pi}{a}.$$

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 Gitters entspricht. Somit reflektiert das periodische Potential die Elektronenwellen genauso wie Röntgenwellen. Wir können dies wiederum als ein Resultat der Impulserhaltung betrachten.

Da es sich hier um ein Außerdiagonalelement handelt, folgt aus der Störungsrechnung, dass es nur dann einen wesentlichen Beitrag ergibt, wenn die

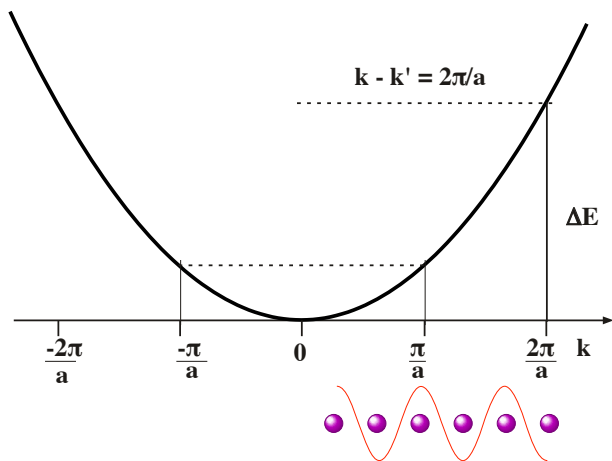


Abbildung 6.9: Bedingung für die Kopplung von Bloch-Funktionen.

beiden Zustände, welche aneinander gekoppelt werden, in ihrer Energie nicht stark unterschiedlich sind.

Diese Bedingung ist z.B. nicht erfüllt, wenn $k = 0, k' = 2\pi/a$. Die Diagonalelemente des Hamiltonoperators enthalten die kinetische Energie, $\hbar^2 k^2/2m$, die Außerdiagonalelemente sind

$$\langle 1|V|e^{i2\pi\frac{x}{a}}\rangle = -ze^2 \sum_s 1 = -Nze^2.$$

Somit lautet der Hamiltonoperator für diese beiden Zustände

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

wobei c eine noch zu bestimmende Konstante darstellt, welche auch die Normierung der Zustände berücksichtigt. Nach Voraussetzung des Störungsansatzes sind die Außerdiagonalelemente klein, $cze^2 \ll \mathcal{H}_{22}$. 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

$$\begin{aligned} \langle e^{\pm i\pi\frac{x}{a}}|V|e^{\mp i\pi\frac{x}{a}}\rangle &= -ze^2 \sum_s \langle e^{\pm i\pi s}|e^{\mp i\pi s}\rangle \\ &= -Nze^2, \end{aligned}$$

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. Dafür betrachten wir jeweils ein Paar von gekoppelten Zuständen am Rand der ersten Brillouinzone, $e^{\pm i\pi x/a}$. Durch Symmetrisierung erhalten wir die Linearkombinationen

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

d.h. zwei harmonische Wellen, deren Wellenlänge zwei Gitterperioden betragen und die um eine viertel Wellenlänge, d.h. eine halbe Gitterperiode phasenverschoben sind.

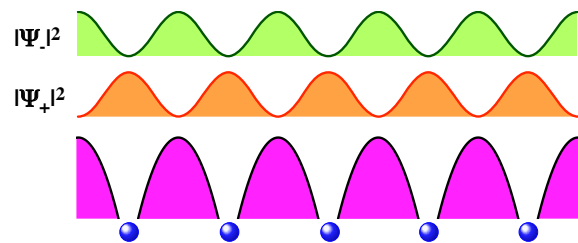


Abbildung 6.10: Ladungsdichteverteilung im direkten Raum für Zustände an der Bandkante.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, d.h. die Elektronendichte der beiden Wellen ist proportional zum Quadrat. Wie in Abb. 6.10 gezeigt, ist die Wellenlänge der Elektronendichte deshalb gleich einer Gitterperiode, sodass die Elektronendichte dieser Wellen in jeder Einheitszelle gleich ist. Ψ_+ hat ihre maximale Elektronendichte am Ort der Kerne, bei Ψ_- verschwindet sie dort.

Mit diesen Funktionen wird die potenzielle Energie

$$\begin{aligned} \langle \Psi_+ | V | \Psi_+ \rangle &= -ze^2 \sum_s \langle \cos \frac{x\pi}{a} \delta(x-sa) \cos \frac{x\pi}{a} \rangle \\ &= -ze^2 \sum_s \cos^2(\pi s) = -Nze^2. \end{aligned}$$

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

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

Die Außerdiagonalelemente verschwinden, es handelt sich also tatsächlich um die Eigenfunktionen des gestörten Hamiltonoperators.

Wir sehen also

- Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind nicht mehr laufende Wellen, sondern die stehenden Wellen $\cos(\pi x/a)$ und $\sin(\pi x/a)$. Die Periode der beiden Zustände beträgt zwei Gitterperioden; sie sind zu einander 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.

Dies war eine Rechnung spezifisch für die Zustände am Rand der Brillouin-Zone und für eine Karikatur eines Potenzials. Bevor wir weiterfahren, suchen wir nach den allgemeinen Lösungen für die Eigenfunktionen.

6.2 Eigenfunktionen im periodischen Potenzial

6.2.1 Das Bloch'sche Theorem

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

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

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 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ multipliziert.

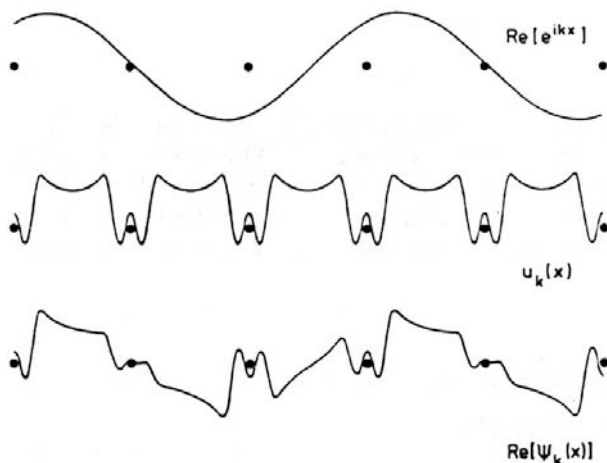


Abbildung 6.11: Blochfunktion und ihre Bestandteile.

Abb. 6.11 zeigt ein Beispiel einer Blochfunktion: oben die ebene Welle, in der Mitte die periodische Funktion, und unten das Produkt.

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.

Der Wellenvektor \vec{k} kann immer so gewählt werden, dass er in der ersten Brillouin-Zone liegt, dass also die Wellenlänge λ größer ist als zwei Gitterkonstanten, $\lambda > 2a$. Um dies zu zeigen, nehmen wir zunächst an, dass er außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegt, so dass $\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{G}$, mit \vec{k}_1 einem Vektor in der ersten Brillouin-Zone und \vec{G} einem Vektor des reziproken Gitters. Dann ist

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}}.$$

Laut (2.4) ist aber $e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = 1$ wenn \vec{T} einen Vektor des direkten Gitters darstellt. Der erste Faktor hat somit die Periodizität des Gitters und kann mit $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ zusammengefasst werden.

Eine äquivalente Formulierung des Bloch'schen Theorems ist

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

d.h. bei einer Translation um einen Gittervektor ändert sich der Zustand nur um einen Faktor mit Betrag eins.

6.2.2 Beweis des Bloch'schen Theorems

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

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

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

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

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:

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

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.

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

oder

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

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

6.2.3 Der Phasenfaktor

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

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

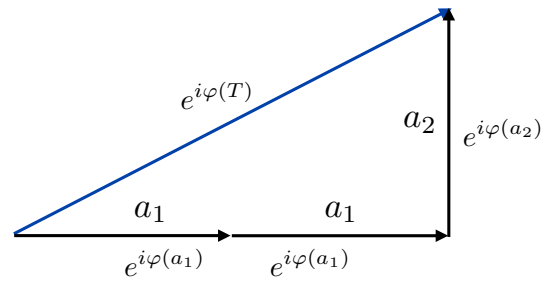


Abbildung 6.12: Zerlegung des Phasenfaktors.

Mit der Schreibweise $\varphi(a_i) = 2\pi x_i$ (für geeignete x_i) wird daraus

$$\begin{aligned} e^{i\varphi(T)} &= e^{i2\pi(n_1x_1 + n_2x_2 + n_3x_3)} \\ &= \exp \left[i \begin{pmatrix} n_1a_1 \\ n_2a_2 \\ n_3a_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 2\pi/a_1 \\ x_2 2\pi/a_2 \\ x_3 2\pi/a_3 \end{pmatrix} \right] \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \end{aligned}$$

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.

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

Blochfunktionen verallgemeinern die ebenen Wellen der freien Elektronen auf das periodische Potenzial. Sie enthalten einen Wellenvektor, 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 Einelektronenzustände sind aber nicht mehr Eigenzustände des Impulsoperators. Die Anwendung des Impulsoperators auf einen Bloch-Zustand ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right) \\ &= \hbar \vec{k} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \end{aligned}$$

Dieser Zustand unterscheidet sich im Allgemeinen nicht nur durch einen konstanten Faktor von $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$.

6.2.4 Schrödingergleichung in 1D

Wir lösen nun die Schrödingergleichung für unabhängige Elektronen in einem periodischen Potenzial in einer Dimension. Dafür schreiben wir das Potenzial der Atomrümpfe 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 $|G|^{-2}$ ab. Damit das Potenzial reell wird, muss gelten

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

wobei zusätzlich angenommen wurde, dass ein Symmetriezentrum existiert, $U(x) = U(-x)$ und der Ursprung der Energieachse so gewählt wurde, dass $U_0 = 0$. Die Schrödingergleichung wird damit zu

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \Psi(x) &= \left(\frac{p^2}{2m} + U(x) \right) \Psi(x) \\ &= \left(\frac{p^2}{2m} + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \Psi(x) \\ &= \mathcal{E} \Psi(x). \end{aligned}$$

Meist ist es mathematisch angenehmer, das Potenzial komplex zu schreiben.

6.2.5 Lösungsansatz

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

$$\Psi(x) = \sum_K C(K) e^{iKx}, \quad (6.1)$$

wobei die Summe über alle Wellenzahlen K läuft, welche die periodische Randbedingung erfüllen. Aufgrund des Bloch'schen Theorems muss für alle K gelten

$$K = k + G,$$

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

$$\begin{aligned} \Psi_k(x) &= \sum_G C(k+G) e^{i(k+G)x} \\ &= e^{ikx} \sum_G C(k+G) e^{iGx} \\ &= e^{ikx} u_k(x). \end{aligned}$$

Da $u_k(x)$ aus einer Fourier-Reihe besteht, in der alle Glieder die Periodizität des Potenzials haben, hat die Funktion selber auch diese Periodizität.

Wir setzen die Fourier-Entwicklung (6.1) in die Schrödingergleichung ein. Für die kinetische Energie erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{p^2}{2m}\Psi(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\sum_K C(K)K^2 e^{iKx} \end{aligned}$$

und für die potenzielle Energie

$$U(x)\Psi(x) = \sum_G \sum_K U_G e^{iGx} C(K) e^{iKx}.$$

Die Schrödingergleichung wird damit

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m}\sum_K C(K)K^2 e^{iKx} \\ + \sum_G \sum_K U_G C(K) e^{i(K+G)x} &= \mathcal{E} \sum_K C(K) e^{iKx}. \end{aligned}$$

Wir können diese Gleichung für jede Fourierkomponente einzeln lösen, wenn wir berücksichtigen, dass die Summe über K auch die Werte bei $K \pm G$ enthält. Für die Komponente proportional zu e^{iKx} erhalten wir

$$\frac{\hbar^2}{2m}C(K)K^2 + \sum_G U_G C(K-G) = \mathcal{E}C(K).$$

Als Abkürzung schreiben wir für die kinetische Energie

$$\lambda_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$$

und erhalten damit die Eigenwertgleichung

$$(\lambda_K - \mathcal{E})C(K) + \sum_G U_G C(K-G) = 0. \quad (6.2)$$

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

6.2.6 Lösung

Wie bereits erwähnt nehmen die Koeffizienten U_G mit G^{-2} ab, sodass die Summe relativ rasch konvergiert. Damit haben wir die Schrödingergleichung in

eine algebraische Gleichung für die Entwicklungskoeffizienten $C(K)$ und die Energie \mathcal{E} umgeformt. Die potenzielle Energie koppelt offenbar jeweils Zustände, deren Wellenvektor sich um einen Vektor G des reziproken Gitters unterscheidet. Dies entspricht praktisch der Bragg-Bedingung für die Streuung von Photonen.

Wir bestimmen nun die Lösung in verschiedenen Näherungsschritten. Zunächst betrachten wir den Fall dass das Potenzial verschwindet, $U_G = 0$. Dann wird die Energie zur kinetischen Energie

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

und wir erhalten die gleichen Lösungen wie im Kapitel 5) freie Elektronen.

Als nächsten Näherungsschritt betrachten wir den Fall, dass das Potenzial nur einen Term enthält:

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

Dies entspricht einem harmonischen Potenzial. In Gleichung (6.2) reduziert sich dann die Summe auf einen Term. 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 schreiben die Eigenwertgleichung in der Basis der Koeffizienten $C(K)$ als

$$\begin{pmatrix} \lambda_{\vec{k}-2\vec{G}} - \mathcal{E} & U_{\vec{G}} & & & \\ U_{\vec{G}} & \lambda_{\vec{k}-\vec{G}} - \mathcal{E} & U_{\vec{G}} & & \\ & U_{\vec{G}} & \lambda_{\vec{k}} - \mathcal{E} & U_{\vec{G}} & \\ & & U_{\vec{G}} & \lambda_{\vec{k}+\vec{G}} - \mathcal{E} & U_{\vec{G}} \\ & & & U_{\vec{G}} & \lambda_{\vec{k}+2\vec{G}} - \mathcal{E} \end{pmatrix} = 0$$

Die Diagonalelemente enthalten die kinetische Energie der Elektronen, die Elemente in der ersten Nebendiagonalen den Kopplungsterm, d.h. die potenzielle Energie. 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 $|\vec{k} + \vec{G}| = |\vec{k}|$, 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.

6.2.7 Zonenrand

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

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

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 $\vec{k} = \pm \vec{G}/2$ an der Zonengrenze gehörenden Zustände. Wir betrachten deshalb nur noch diese beiden Zustände.

Die beiden relevanten Gleichungen sind dann

$$\begin{aligned} (\lambda_k - \mathcal{E})C(\vec{G}/2) + UC(-\vec{G}/2) &= 0 \\ (\lambda_{k-G} - \mathcal{E})C(-\vec{G}/2) + UC(\vec{G}/2) &= 0. \end{aligned}$$

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

$$(\lambda - \mathcal{E})^2 = U^2$$

oder

$$\mathcal{E} = \lambda \pm U = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm U.$$

Die Energien sind also um $2U$ aufgespalten.

Wenn wir nicht nur die Zustände direkt an der Zonengrenze betrachten, sondern in der Nähe, erhalten wir aus der Eigenwertgleichung

$$\begin{aligned} (\lambda_k - \mathcal{E})C(\vec{k}) + UC(\vec{k} - \vec{G}) &= 0 \\ (\lambda_{k-G} - \mathcal{E})C(\vec{k} - \vec{G}) + UC(\vec{k}) &= 0. \end{aligned}$$

Die Säkulargleichung wird dann

$$\begin{aligned} 0 &= (\lambda_k - \mathcal{E})(\lambda_{k-G} - \mathcal{E}) - U^2 \\ &= \mathcal{E}^2 - \mathcal{E}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) + \lambda_k \lambda_{k-G} - U^2. \end{aligned}$$

Diese Gleichung hat die beiden Lösungen

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

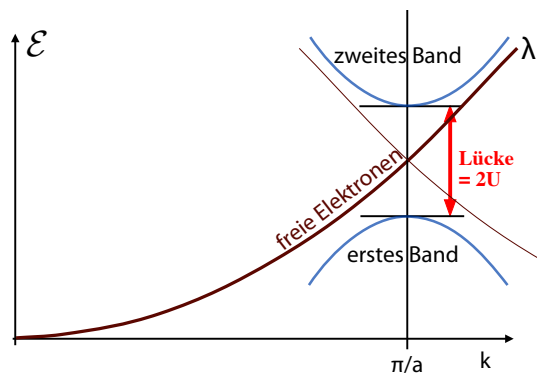


Abbildung 6.13: Bandaufspaltung an der Zonengrenze.

An der Zonengrenze, wo $\lambda_{k-G} = \lambda_k$, wird die Energie der Eigenzustände um den Betrag U der potenziellen Energie nach unten, respektive nach oben verschoben - die Aufspaltung beträgt somit $2U$. Weiter von der Zonengrenze entfernt nähern sie sich die Energien quadratisch mit dem Abstand den ungestörten Zuständen an. In der Nähe der Zonengrenze kann man die Näherung

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

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.

6.2.8 Zustände und Energiefläche

Im Rahmen der hier diskutierten harmonischen Näherung werden somit nur die Zustände am Rand der ersten Brillouin-Zone aufgespalten, und es entsteht eine Lücke zwischen dem niedrigsten und dem zweitniedrigsten Band. Berücksichtigt man im Potenzial auch die höheren Harmonischen, so werden die höheren Bänder ebenfalls aufgespalten.

Der Unterschied zwischen den ebenen Wellen und den Eigenfunktionen im periodischen Potenzial ist ebenfalls am Zonenrand am größten. Abb. 6.14 zeigt

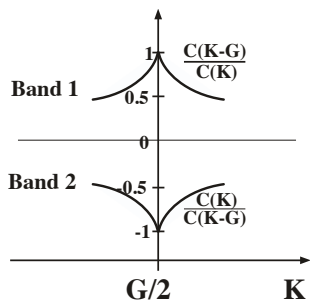


Abbildung 6.14: Koeffizienten der Zustände am Zonenrand.

dies in grafischer Form: 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 wichtiges Resultat ist, dass aufgrund der Aufspaltung an der Zonengrenze die Energie eine horizontale Tangente aufweist, also in erster Ordnung unabhängig ist von der Wellenzahl.

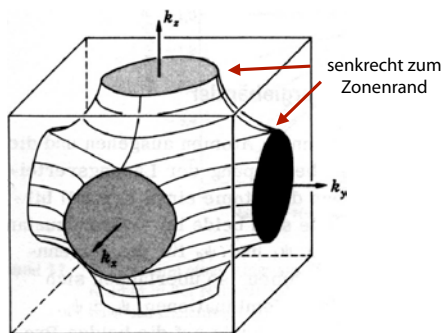


Abbildung 6.15: Dreidimensionale Fermifläche am Zonenrand.

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 Zu-

stände 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.

6.3 Bänder

6.3.1 Zonenschemata

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 anstelle des vollen Wellenvektors $\vec{k} + \vec{G}$. Alle Zustände fallen dann in die erste Brillouin-Zone und der reziproke Gittervektor \vec{G} wird zu einem Index des Zustandes, in Analogie zu den diskreten Zuständen eines Atoms. Im Rahmen der ersten Definition der Blochfunktionen kann man diese Neuformulierung sehr leicht begründen:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \\ &= u_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \end{aligned}$$

mit

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}},$$

d.h. wir können die Änderung des Zustandes durch den reziproken Gittervektor \vec{G} entweder in der

Gitter-periodischen Funktion u oder im ebene-Welle Teil $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ berücksichtigen. Ohne Verlust der Allgemeinheit können wir fordern, dass 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 $u(r)$ geschrieben, wobei u die Periodizität des Gitters aufweist.

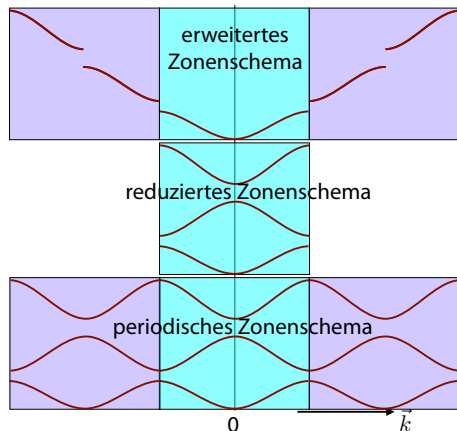


Abbildung 6.16: Unterschiedliche Zonenschemata.

Die elektronischen Zustände werden durch die Aufspaltung an der Zonengrenze in unterschiedliche Bänder aufgeteilt. Beim reduzierten Zonenschema bleibt der Vektor \vec{k} innerhalb der ersten Brillouinzone und die Änderung durch den Gittervektor erzeugt höher gelegene Zustände, die zum gleichen Wellenvektor gehören. Die zweite (äquivalente) Möglichkeit entspricht der Erweiterung des Zonenschemas. Dabei wird für jeden k -Vektor genau ein elektronischer Zustand definiert. Beim reduzierten Zonenschema hingegen 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, $\mathcal{E}(\vec{k} + \vec{G}) = \mathcal{E}(\vec{k})$. 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 Abb. 6.17 ist

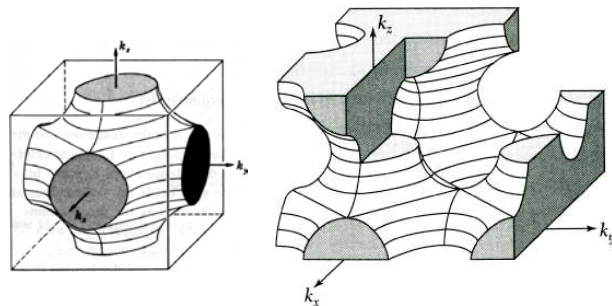


Abbildung 6.17: Vergleich des reduzierten mit dem periodischen Zonenschema.

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.

6.3.2 Drei Dimensionen

Die Diskussion beschränkt sich aus Gründen der Übersichtlichkeit meist auf eindimensionale Modelle. Die Resultate bleiben in drei Dimensionen gültig, so lange wir uns auf eine Richtung des k -Vektors beschränken.

Tabelle 6.1 zeigt die Energie $\mathcal{E}(\vec{k} + \vec{G})$ für verschiedene Richtungen in Einheiten von $\hbar^2/2m$ für ein kubisches Gitter und verschwindendes Potenzial (also freie Elektronen).

Abbildung 6.18 zeigt diese Dispersionsrelationen entlang ausgewählter Richtungen im dreidimensionalen 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 Ast oder in mehreren Ästen besetzt. Dabei ist zu beachten, dass die hier ausgewählten Richtungen eine relativ hohe Symmetrie haben, sodass diese Äste teilweise mehrfach entartet sind.

Aus dieser Figur wird ein wesentlicher Unterschied zum eindimensionalen Fall deutlich: in einer Dimension besitzt jeder Ast für einen Betrag des k -Vektors

#	$Ga/2\pi$	$\mathcal{E}(000)$	$\mathcal{E}(k_x,00)$	$\mathcal{E}(0k_y,0)$
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	$2(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$	$(k_y \pm 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$

Tabelle 6.1: Energie verschiedener Bänder in einem kubischen Gitter mit verschwindendem Potenzial.

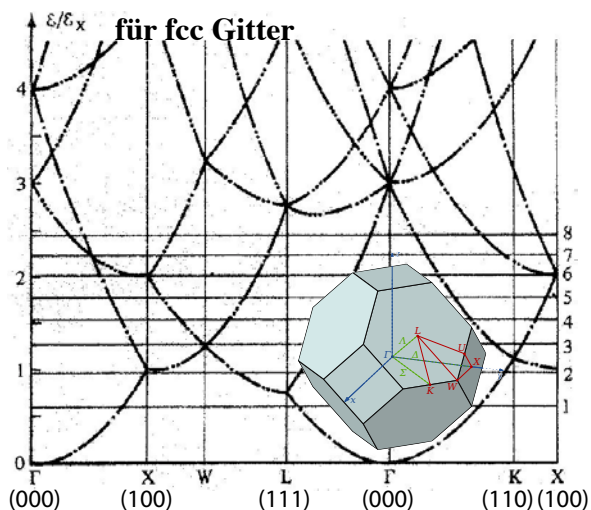


Abbildung 6.18: Dreidimensionale Bandstruktur für fcc-Gitter.

nur eine Lösung, welche monoton mit der Wellenzahl wächst. Bei gefalteten Ästen kann diese monotone Zunahme auch in Richtung abnehmender Wellenzahlen laufen. In drei Dimensionen existieren jedoch meist mehrere Lösungen für Wellenvektoren in unterschiedlichen Richtungen, die jeweils unterschiedliche Dispersion zeigen. Dadurch überlappen sich die Äste auf der Energieachse und es können auch mehrere teilweise besetzt sein.

6.3.3 Fermioberfläche

Die Fermi-Energie bleibt auch in diesem Fall die Energie, welche bei $T = 0$ die besetzten von den leeren Zuständen trennt. Für jedes teilweise gefüllte Band existiert dann, in Abhängigkeit von der Richtung ein maximaler k -Wert für die besetzten Zustände.

de. Diese ergeben eine Fläche im k -Raum die die Fermifläche. Sind mehrere Bänder teilweise gefüllt, so tragen sie alle zur Fermifläche bei.

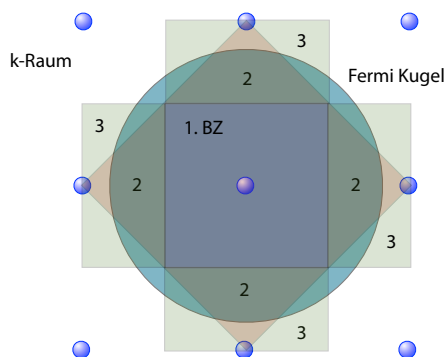


Abbildung 6.19: Die Fermifläche in 2D ist für freie Elektronen ein Kreis. In diesem Beispiel schneidet sie die 2., 3. und 4. Brillouinzone.

Abb. 6.19 zeigt zur Illustration ein Beispiel in zwei Dimensionen. Hier ist die Fermioberfläche für freie Elektronen ein Kreis. Je nach Elektronendichte und Kristallstruktur fällt dieser Kreis in unterschiedliche Brillouinzonen. In diesem Beispiel schneidet er die zweite, dritte und vierte Brillouin-Zone.

Wie bereits erwähnt, führt die Kopplung ans periodische Gitter dazu, dass die Zustände am Zonenrand aufspalten. Dadurch trifft die Fermifläche immer senkrecht auf den Rand der Brillouinzone. Abb. 6.20 illustriert dies für 2 Dimensionen und Abb. 6.15 für 3 Dimensionen.

6.3.4 Messung der Bänder

Die besetzten Bänder können mit Hilfe von Photoemissionsspektroskopie ausgemessen werden.

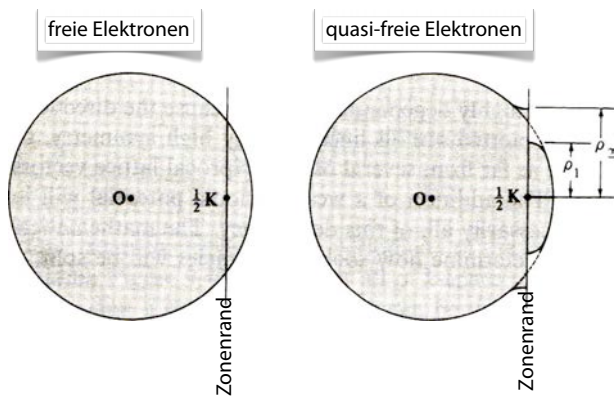


Abbildung 6.20: Die Kopplung ans Gitter führt zu einem rechten Winkel zwischen Fermifläche und Zonenrand.

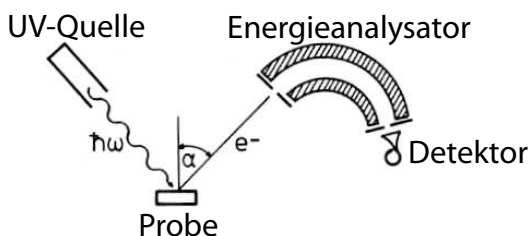


Abbildung 6.21: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie.

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

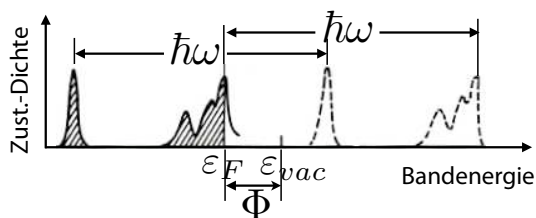


Abbildung 6.22: Beispiel eines Photoelektronenspektrums.

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

gie

$$\mathcal{E}_{kin} = \hbar\omega - \mathcal{E}_{bind} - \Phi.$$

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

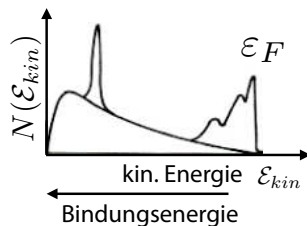


Abbildung 6.23: Gemessene Energieverteilung und Bandstruktur.

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

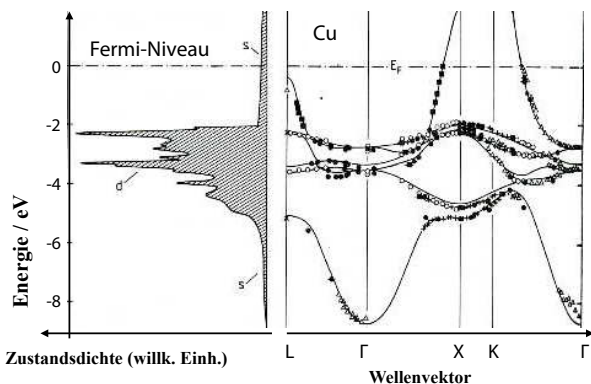


Abbildung 6.24: Bandstruktur von Kupfer.

Als Beispiel ist in Abb. 6.24 die Bandstruktur von Kupfer dargestellt (auf der linken Seite), zusammen mit einem Vergleich der gemessenen und berechneten Bänder.

6.3.5 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.

An der Zonengrenze werden die beiden Bänder aufgespalten, es entsteht ein Bereich der Energieachse,

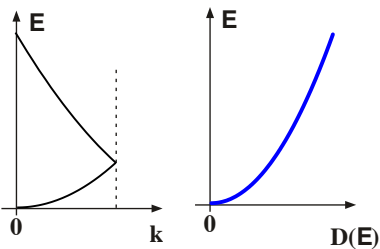


Abbildung 6.25: Dispersion und Zustandsdichte für freie Elektronen.

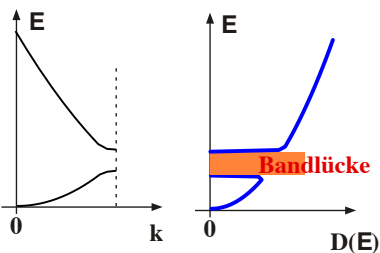


Abbildung 6.26: Dispersion und Zustandsdichte für Elektronen in Bändern.

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.

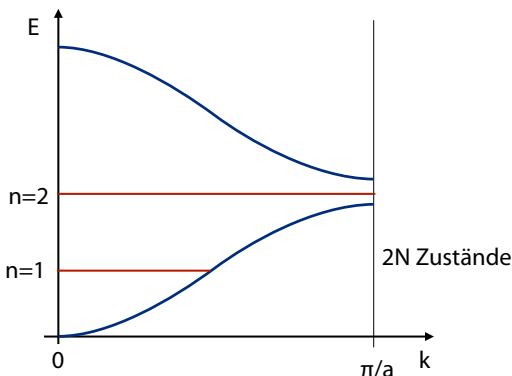


Abbildung 6.27: In einem Band finden maximal $2N$ Elektronen Platz.

Falls pro Einheitszelle ein Atom jeweils ein Elektron in dieses Band abgibt, so ist es genau halb gefüllt ($n = 1$ in Abb. 6.27). In diesem Bereich ist die Nähe-

rung freier Elektronen recht gut, weil die Fermioberfläche relativ weit vom Zonenrand entfernt ist. Wie wir im Kapitel 5 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.

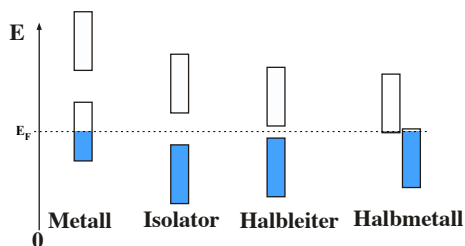


Abbildung 6.28: Bandlücke und Besetzung für Metall, Isolator, Halbleiter und Halbmetall.

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.

6.3.6 Halbleiter und Halbmetalle

Bei Halbleitern befindet sich die Fermienergie ebenfalls in der Mitte zwischen zwei Bändern. Halbleiter unterscheiden sich von Isolatoren dadurch, dass der Abstand zwischen den Bändern relativ klein ist, 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.

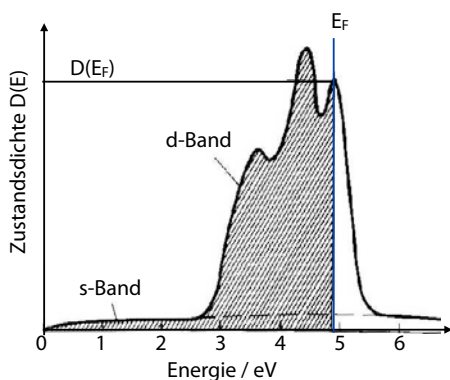


Abbildung 6.29: Überlappende Bänder.

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

6.4 Dynamik

6.4.1 Bewegungsgleichungen

Für die Bewegung der Elektronen in den Bändern verwendet man das gleiche Modell wie in Kapitel

5. Der wesentliche Unterschied liegt darin, dass die Geschwindigkeit der Elektronen nicht mehr einfach als $\hbar\vec{k}/m$ geschrieben werden kann, sondern als

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}(k)}{\partial k}.$$

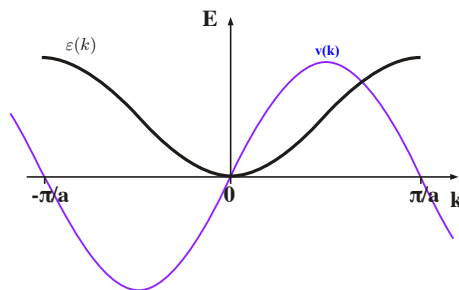


Abbildung 6.30: Energie und Geschwindigkeit als Funktion der Wellenzahl.

Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit nicht monoton mit der Wellenzahl zunimmt. Wie in Abb. 6.30 gezeigt, nimmt sie zunächst zu, erreicht etwa auf halbem Weg zum Rand der Brillouin-Zone ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Am Rand der ersten Brillouin-Zone, wo die Dispersionskurve $\mathcal{E}(k)$ horizontal wird, verschwindet die Geschwindigkeit. Für negative k -Werte in der ersten Brillouin-Zone sind die Geschwindigkeiten negativ. Da sich die Bänder periodisch fortsetzen, ist auch die Geschwindigkeit periodisch mit k .

Als Bewegungsgleichung für die Dynamik der Elektronen verwenden wir weiterhin

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \left[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right],$$

wobei wir uns hier auf elektrische Felder beschränken. Somit führt ein konstantes elektrisches Feld zu einer Verschiebung der Fermikugel, sofern die entsprechenden Zustände zur Verfügung stehen und keine Streuung stattfindet. Im Gegensatz zu den freien Elektronen werden hier die Elektronen nicht mehr immer schneller, sie können auch wieder langsamer werden.

Bewegungen der Elektronen finden nur innerhalb eines Bandes statt. Übergänge zwischen den Bändern sind im Rahmen dieses Modells ausgeschlossen. In

Wirklichkeit können diese auftreten wenn Bänder überlappen oder wenn Photonen die nötige Energie zur Verfügung stellen. Interband-Übergänge von oben nach unten treten auch spontan auf. Durch elektrische Felder können solche Übergänge nur ange regt werden, wenn die Spannung sehr hoch ist und die Leitfähigkeit sehr gering. Man spricht dann von elektrischem Durchbruch.

Vollständig gefüllte oder vollständig leere Bänder tragen damit nichts bei zur Dynamik, ihre Elektro nen spüren die externen Felder nicht, und sie können auch keine thermische Energie aufnehmen.

6.4.2 Bloch-Oszillationen

Die Bandstruktur kann zu einigen Effekten führen, die nicht direkt intuitiv erscheinen. Dazu gehören die Bloch-Oszillationen. Im klassischen Modell erwartet man, dass ein elektrisches Feld die Elektronen kontinuierlich beschleunigt, sofern sie keine Streuung erfah ren. Im periodischen Potenzial ist dies nicht der Fall, sondern die Elektronen führen eine Oszillationsbewegung aus.

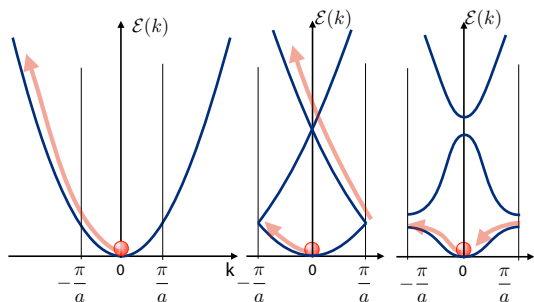


Abbildung 6.31: Bloch-Oszillationen.

Abb. 6.31 zeigt, wie diese zustande kommen. Das elektrische Feld führt zu einer Zunahme des Impulses, und damit zu einer Zunahme der Wellenzahl (siehe Kap. 5.4). Ohne periodisches Potenzial würde dies zu einer kontinuierlichen Beschleunigung führen (linke und mittlere Figur in Abb. 6.31). In der Gegenwart des periodischen Potenzials erhalten wir am Zonenrand eine Aufspaltung zwischen den Bändern. Dadurch kann das Elektron nicht ins nächste Band “springen”, sondern es erscheint auf der gegenüberliegenden Seite des reduzierten Zonensche-

mas wieder, wo seine Geschwindigkeit negativ ist. Dieser Effekt kann auch als Reflexion am Gitter aufgefasst werden, welche dann auftritt, wenn die Wellenlänge der Zustandsfunktion gerade der doppelten Periode des Gitters entspricht.

Die Zeit T_B , welche das Elektron benötigt, um einen Zyklus zu durchlaufen, ist gegeben durch

$$\frac{2\pi}{a} = \frac{1}{\hbar} eET_B.$$

Dies kann man auch ausdrücken als die Frequenz ω_B des Bloch-Oszillators:

$$\omega_B = \frac{2\pi}{T_B} = \frac{eEa}{\hbar}.$$

Bei einer Feldstärke von $E = 10^6$ V/m und einer Periode von $a = 10^{-10}$ m erhalten wir eine Blochfrequenz von $\omega_B = 1,5 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1}$. Eine solche Oszillation ist sehr schwierig zu beobachten, da die Elektronen meistens streuen bevor ein vollständiger Zyklus durchlaufen ist. Verwendet man jedoch eine größere Periode, z.B. $a = 10^{-8}$ m, so erhöht sich die Frequenz um zwei Größenordnungen, was die Beobachtung erleichtert. Solche Perioden erhält man in künstlichen Schichtstrukturen aus Halbleitermaterialien.