

# 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:

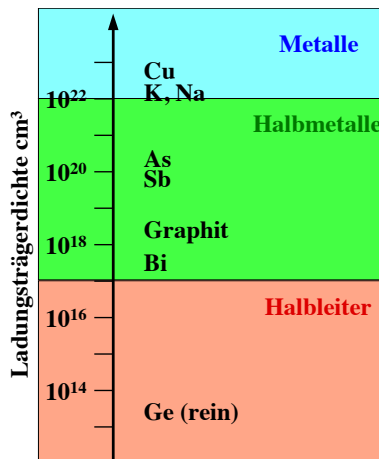


Abbildung 6.1: Größenordnung der Ladungsträgerdichten.

- **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  $10^{12} \Omega\text{m}$ . 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,

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

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.

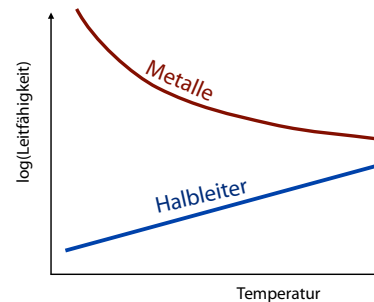


Abbildung 6.2: Qualitative Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen und Halbleitern.

- **Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.** Halbleiter verhalten sich am absoluten Nullpunkt wie Isolatoren, doch ihre Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, wie in Abb. 6.2 gezeigt. 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.

- **Dotierung:** Der Einbau von Fremdatomen kann die Leitfähigkeit eines Materials drastisch verändern. Nach dem Modell der freien Elektronen sollten Gitterfehler die Leitfähigkeit reduzieren. In Halbleitern ( $\rightarrow$  Kap. 7) können sie aber die Leitfähigkeit um viele Größenordnungen erhöhen.

- **Hall-Widerstand:** Gemäß dem Modell der freien Elektronen sollte der Hall-Koeffizient  $R_H = -1/ne$

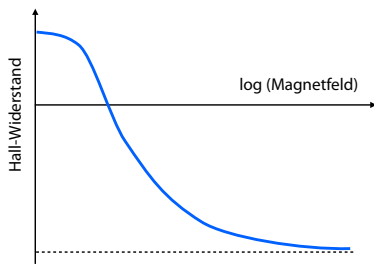


Abbildung 6.3: Magnetfeldabhängigkeit des Hall-Widerstandes in Aluminium.

sein, unabhängig von Temperatur, Magnetfeld etc. In vielen Metallen findet man jedoch Abweichungen, insbesondere Variationen als Funktion von Temperatur und Magnetfeldstärke, wie in Abb. 6.3 gezeigt. 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 ( $\sim 1\text{K}$ ) und hohen Temperaturen (Raumtemperatur) exakt erfüllt. Dazwischen hängt das Verhältnis  $\lambda/\sigma T$  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.

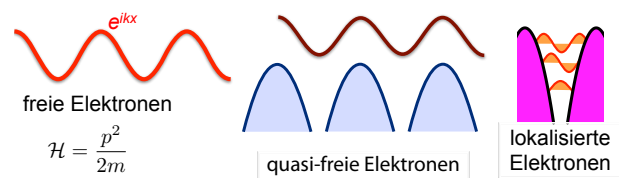


Abbildung 6.4: Freie, gestörte und lokalisierte Elektronen.

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  $e^{ik\vec{r}}$  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:

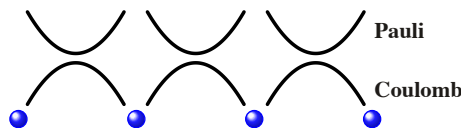


Abbildung 6.5: Effektives periodisches Potenzial für die Elektronen.

- 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, wie in Kapitel 5.6.1 diskutiert. Die Abschirmung führt dazu, dass das effektive Potenzial eine sehr viel kürzere Reichweite besitzt.

### 6.1.4 Punktförmige Störung

Wir berechnen jetzt den Einfluss des periodischen Potenzials. Ausgangspunkt ist das freie Elektronengas, d.h. die Zustandsfunktionen  $\Psi = e^{ikx}$  sind ebe-

ne Wellen und der ungestörte Hamiltonoperator entspricht der kinetischen Energie freier Elektronen.

Um die Rechnung zu vereinfachen, verwenden wir ein Potenzial, welches zwar die korrekte Periodizität aufweist, aber eine mathematisch einfache Struktur (anstelle einer physikalisch sinnvollen Form): Wir nähern die potenzielle Energie durch die Wechselwirkung mit den Kernen durch eine Summe von Delta-Funktionen am Ort der Kerne an:

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

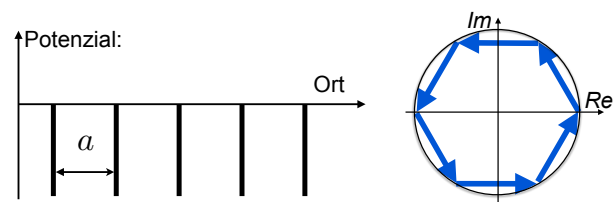


Abbildung 6.6: Links: vereinfachtes periodisches Potenzial. Rechts: Addition der Beiträge in der komplexen Ebene.

Dieser Potenzial-Term muss im Hamiltonoperator zur kinetischen Energie der freien Elektronen addiert werden. Der Erwartungswert des entsprechenden Operator für die Zustandsfunktionen der freien Elektronen ist

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

d.h. 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 Gestörter 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.

Da 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.

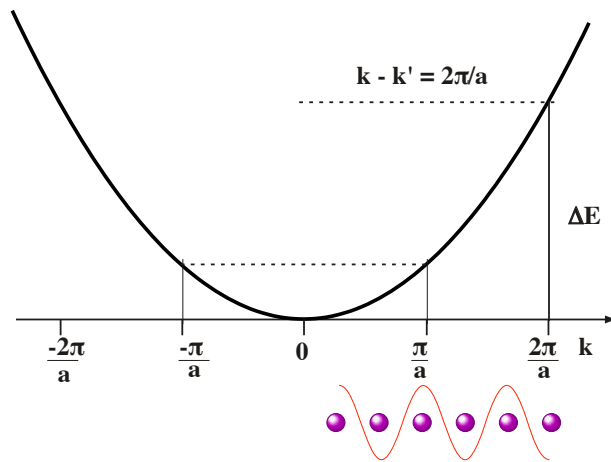


Abbildung 6.7: Bedingung für die Kopplung von Bloch-Funktionen.

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 für nicht normierte Zustände sind

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

mit  $N$  als Zahl der Atome. 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  $\pi^2/2ma^2$ . Dies ist ein 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

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \frac{1}{2}(e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a}) = \cos \frac{x\pi}{a} \\ \Psi_- &= -\frac{i}{2}(e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a}) = \sin \frac{x\pi}{a}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

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

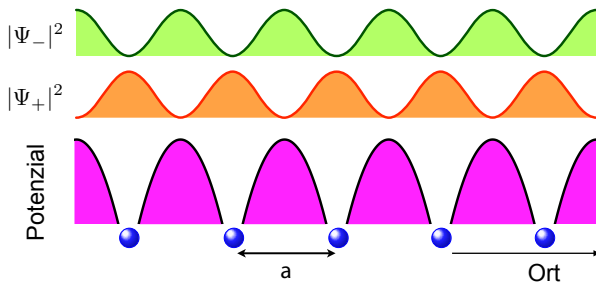


Abbildung 6.8: Ladungsdichteverteilung im direkten Raum für Zustände an der Bandkante.

Wellenlänge, d.h. eine halbe Gitterperiode phasenverschoben sind.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, d.h. die Elektronendichte der beiden Wellen ist proportional zum Quadrat. Wie in Abb. 6.8 gezeigt, ist die Wellenlänge der Elektronendichte deshalb gleich einer Gitterperiode, sodass die Elektronendichte dieser Wellen in jeder Einheitszelle gleich ist.  $\Psi_+$  hat ihre maximale Elektronendichte am Ort der Kerne, bei  $\Psi_-$  verschwindet sie dort. Da  $\Psi_+$  die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Potenzialminimums hat, ist seine Energie niedriger als bei  $\Psi_-$ .

Mit diesen Funktionen wird die potenzielle Energie

$$\begin{aligned} \langle \Psi_+ | V | \Psi_+ \rangle &= -ze^2 \sum_s \langle \cos \frac{x\pi}{a} \delta(x-sa) \cos \frac{x\pi}{a} \rangle \\ &= -ze^2 \sum_s \cos^2(\pi s) = -Nze^2. \\ \langle \Psi_- | V | \Psi_- \rangle &= ze^2 \sum_s \sin^2(\pi s) = 0 \\ \langle \Psi_- | V | \Psi_+ \rangle &= \langle \Psi_+ | V | \Psi_- \rangle = 0. \end{aligned}$$

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; sie liefert deshalb nicht den genauen Wert der Energie.

Dies war eine Rechnung spezifisch für die Zustände am Rand der Brillouin-Zone und für eine Karikatur eines Potentials. 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 Potentials  $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$  sind die Eigenfunktionen nicht mehr die harmonischen ebenen Wellen. Die allgemeine Form, welche diese besitzen, wird durch ein Theorem von Felix Bloch<sup>1</sup> bestimmt, das er in seiner Doktorarbeit fand: 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.

Abb. 6.9 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

<sup>1</sup>Felix Bloch (1905-1983); Nobelpreis 1952

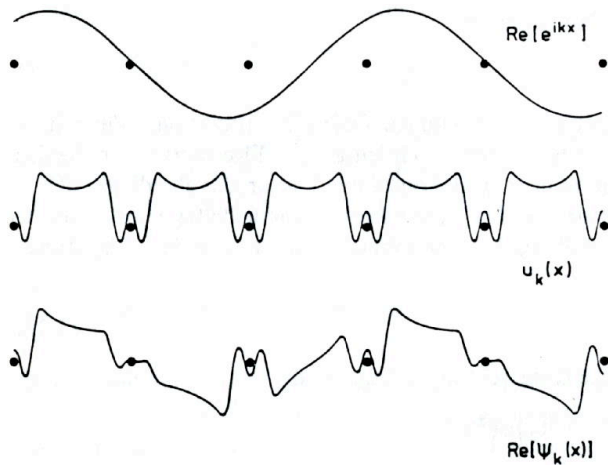


Abbildung 6.9: Blochfunktion und ihre Bestandteile.

Lösungen, welche mit einem Index bezeichnet werden kann, der in der Folge ein elektronisches Band kennzeichnen wird.

Der Wellenvektor  $\vec{k}$  der ebenen Welle kann immer so gewählt werden, dass er in der ersten Brillouin-Zone liegt, dass also die Wellenlänge  $\lambda$  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 (2.6) 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.

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

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

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

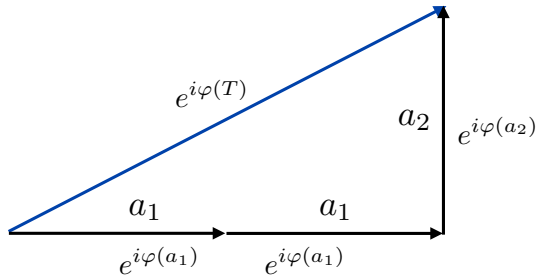


Abbildung 6.10: Zerlegung des Phasenfaktors in der komplexen Ebene.

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

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

und den Basisvektoren  $\vec{b}_k$  des reziproken Gitters. 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

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \Psi(x) &= \left( \frac{p^2}{2m} + U(x) \right) \Psi(x) \\ &= \left( \frac{p^2}{2m} + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \Psi(x) \\ &= \mathcal{E} \Psi(x). \end{aligned} \tag{6.2}$$

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:

$$\Psi(x) = \sum_K C(K) e^{iKx}, \quad (6.3)$$

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 Potentials haben, hat die Funktion selber auch diese Periodizität.

Wir setzen die Fourier-Entwicklung (6.3) in die Schrödingergleichung (6.2) 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 Fourier-Komponente 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

$$(\lambda_K - \mathcal{E}) C(K) + \sum_G U_G C(K-G) = 0. \quad (6.4)$$

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

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





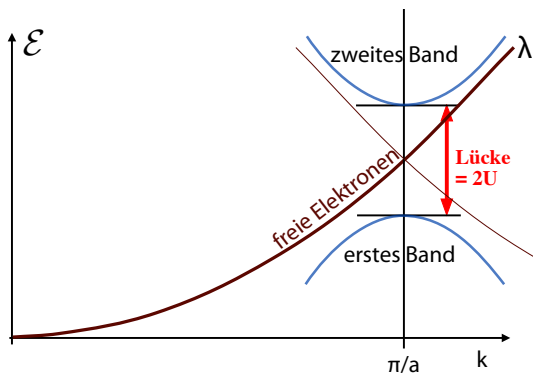


Abbildung 6.11: Bandaufspaltung an der Zonengrenze.

von der Zonengrenze entfernt nähern 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. Sie variieren somit quadratisch mit dem Abstand von der Zonengrenze.

### 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.

Wie stark die Zustände gemischt werden, lässt sich quantifizieren, indem man das Verhältnis der beiden Koeffizienten

$$\frac{C(k-G)}{C(k)},$$

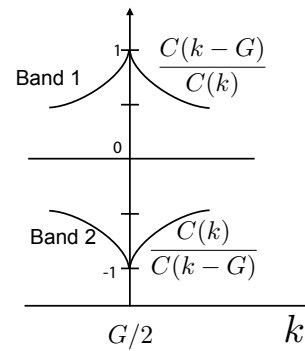


Abbildung 6.12: Koeffizienten der Zustände am Zonenrand.

respektive das Inverse davon in den Eigenzuständen bestimmt. Bei vollständiger Mischung ist das Verhältnis 1, bei verschwindender Kopplung geht es gegen Null. Abb. 6.12 zeigt dies in grafischer Form: Am Zonenrand entsprechen die Eigenzustände gerade der symmetrischen, resp. antisymmetrischen 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.

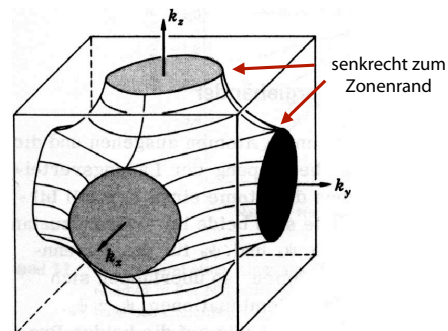


Abbildung 6.13: Dreidimensionale Fermifläche am Zonenrand.

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

### 6.2.9 Abschätzung der Bandlücke

Durch die Aufspaltung der Zustände am Zonenrand ändert sich der Charakter der Zustände qualitativ. Während die ebenen Wellen, welche für freie Elektronen eine gute Näherung darstellen, eine konstante Elektronendichte aufweisen, ist die Dichte der gekoppelten Zustände  $\Psi_{\pm}$  ( $\rightarrow$  Gl. 6.1) moduliert, wie in Abb. 6.8 gezeigt. Die Zustände am Zonenrand unterscheiden sich dabei um eine Verschiebung um eine halbe Periode. Beim energetisch niedrigeren Zustand ist die Elektronendichte am Ort des Kerns lokalisiert, beim energetisch höher liegenden Zustand 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.

Aus dieser Betrachtung kann man auch die Breite der Bandlücke abschätzen. Der Wellenvektor ist für die beiden Zustände  $\Psi_{\pm}$  der gleiche; somit haben die beiden Zustände den gleichen Impuls und die gleiche kinetische Energie. Sie unterscheiden sich jedoch bezüglich ihrer potenziellen Energie. Diese kann man z.B. relativ leicht berechnen für das vereinfachte Potenzial

$$U(x) = -U_G \cos \frac{2\pi}{a} x.$$

Die Bandlücke  $\mathcal{E}_g$  entspricht dann dem Unterschied zwischen den Energien von  $\Psi_+$  und  $\Psi_-$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_g &= \int_0^a U(x) (|\Psi_-|^2 - |\Psi_+|^2) dx \\ &= -\frac{2U_g}{a} \int_0^a \cos \frac{2\pi}{a} x \left( \sin^2 \frac{\pi}{a} x - \cos^2 \frac{\pi}{a} x \right) dx \\ &= \frac{2U_g}{a} \cos^2 \frac{2\pi x}{a} dx = U_g. \end{aligned}$$

Die Aufspaltung entspricht somit gerade dem Potenzial.

## 6.3 Bänder

### 6.3.1 Dispersionsrelation und Brillouin-Zone

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. Die elektronischen Zustände werden dann nicht mehr nur durch die Quantenzahl  $\vec{k}$ , sondern zusätzlich durch den Bandindex  $\vec{G}$  beschrieben. Innerhalb eines Bandes gibt es eine quasi-kontinuierliche Verteilung der Energien, aber zwischen den Bändern existiert eine Lücke.

Im Rahmen der ersten Definition der Blochfunktionen kann man diese Neuformulierung sehr leicht begründen. Ein Zustand zu einem Wellenvektor  $\vec{k} + \vec{G}$  kann demnach geschrieben werden als

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

mit

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

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 der Definitionsbereich der Zustandsfunktion auf die erste Brillouin-Zone beschränkt sein soll. Für jeden reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  erhalten wir dann eine Dispersionsrelation. Ein Teil der Zustandsfunktion wird dann in der

Form  $u(r)$  geschrieben, wobei  $u$  die Periodizität des Gitters aufweist.

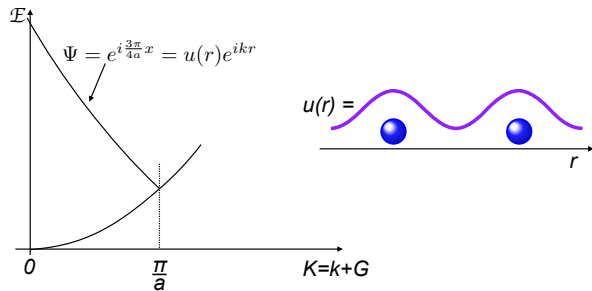


Abbildung 6.14: Faltung eines Bandes; links : Dispersionsrelation; rechts:  $u(r)$  im direkten Raum.

Als Beispiel zeigt Abbildung 6.14 die Funktion

$$\Psi = e^{i3\pi x/4a} = u(r)e^{ikr}.$$

Mit den Substitutionen  $k \rightarrow k - G$  für Werte von  $k > G/2$  und  $k \rightarrow -k$  wird

$$u(r) = e^{iGr},$$

wie rechts in der Abbildung gezeigt. Der Teil der Parabel für  $k > G/2 = \pi/a$  wird an diesem Wert der  $k$ -Achse gespiegelt. Die Dispersionsrelation berücksichtigt hier noch nicht die Aufspaltung auf Grund des periodischen Potenzials.

### 6.3.2 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 ( $\rightarrow$  Abb. 6.15 Mitte). Die zweite (äquivalente) Möglichkeit entspricht der Erweiterung des Zonenschemas. Dabei wird für jeden  $k$ -Vektor genau ein elektronischer Zustand definiert ( $\rightarrow$  Abb. 6.15 oben). Beim reduzierten Zonenschema hingegen beschränkt man den Bereich des Wellenvektors auf die erste Brillouinzone. Innerhalb dieser Zone erhält man dafür eine unendliche Zahl von

<sup>2</sup>gültig für Systeme mit Zeit-Umkehr Symmetrie

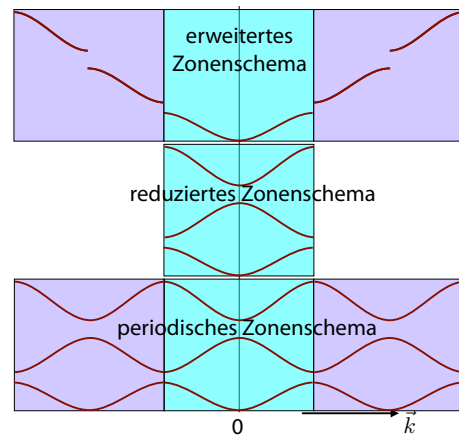


Abbildung 6.15: Unterschiedliche Zonenschemata.

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 ( $\rightarrow$  Abb. 6.15 unten).

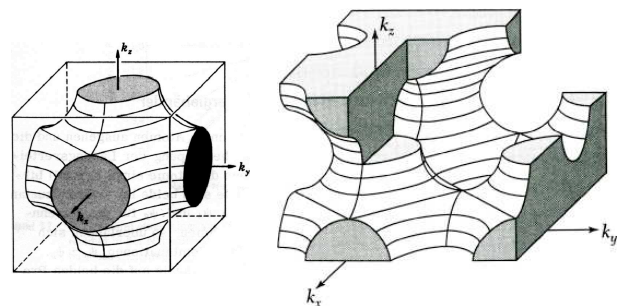


Abbildung 6.16: Vergleich des reduzierten mit dem periodischen Zonenschema.

Dieses enthält die gleiche Information wie das reduzierte Schema. Es kann aber nützlich sein, wenn man mögliche Elektronenbahnen verfolgen möchte, welche aus der ersten Brillouinzone hinausführen. In Abb. 6.16 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 rechten Seite erkennt man leicht

ter, dass geschlossene Kurven auch besetzte Zustände einschließen können.

### 6.3.3 Drei Dimensionen

Die obige Diskussion beschränkte sich aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eindimensionale Modelle. Die Resultate bleiben in drei Dimensionen gültig, so lange  $k$ -Vektoren in einer bestimmten Richtung verglichen werden.

Die Energie des Systems hängt dann von den drei Komponenten ab,

$$\mathcal{E}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} ((k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2).$$

Tabelle 6.1 zeigt die Energie für verschiedene Richtungen und unterschiedliche Werte von  $G$  in Einheiten von  $\hbar^2/2m$  für ein kubisches Gitter und verschwindendes Potenzial (also freie Elektronen). In diesem Fall spielt die Richtung keine Rolle.

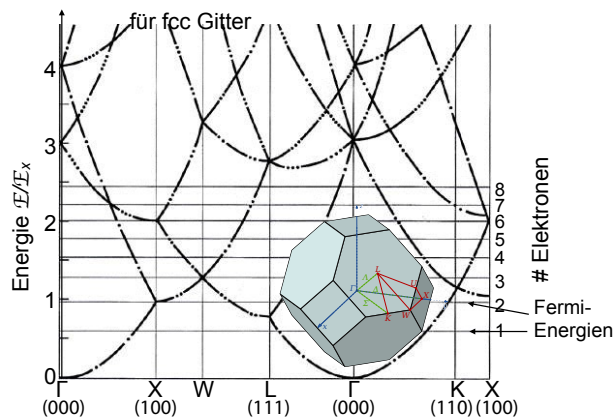


Abbildung 6.17: Dreidimensionale Bandstruktur für fcc-Gitter.

Abbildung 6.17 zeigt diese Dispersionsrelationen entlang ausgewählter Richtungen im dreidimensionalen  $k$ -Raum, immer noch für freie Elektronen. Die verschiedenen Richtungen werden meistens auf einer 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 ausgewählten Richtungen eine relativ hohe Symmetrie aufweisen, 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 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.

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

Nur wenige Menschen würden ein Metall als "einen Festkörper mit einer Fermi-Fläche" definieren. Trotzdem kann das die zutreffendste Definition eines Metalls sein, die man heute geben kann: Sie bezeichnet einen wesentlichen Fortschritt im Verständnis des Verhaltens der Metalle ... A.R. Mackintosh

Abb. 6.18 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 Brillouin-Zonen. In diesem Beispiel schneidet er die zweite, dritte und vierte Brillouin-Zone.

### 6.3.5 Darstellung höherer BZ

Die  $(n + 1)$ -te Brillouin-Zone ist die Menge aller Punkte, die nicht in der  $(n - 1)$ -ten Zone liegen und aus der  $n$ -ten Zone heraus durch Queren einer einzigen Bragg-Ebene zugänglich sind (gilt für

#	$Ga/2\pi$	$\mathcal{E}(000)$	$\mathcal{E}(k_x 00)$	$\mathcal{E}(0k_y 0)$
1	000	0	$k_x^2$	$k_y^2$
2	$\pm 100$	$(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2$	$k_y^2 + (2\pi/a)^2$
3	$0 \pm 10$	$(2\pi/a)^2$	$k_x^2 + (2\pi/a)^2$	$(k_y \pm 2\pi/a)^2$
4	$00 \pm 1$	$(2\pi/a)^2$	$k_x^2 + (2\pi/a)^2$	$k_y^2 + (2\pi/a)^2$
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, in Einheiten von  $\hbar^2/2m$ .

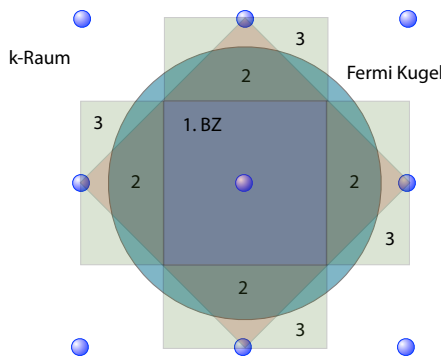


Abbildung 6.18: Die Fermifläche in 2D ist für freie Elektronen ein Kreis. In diesem Beispiel schneidet sie die 2., 3. und 4. Brillouinzone.

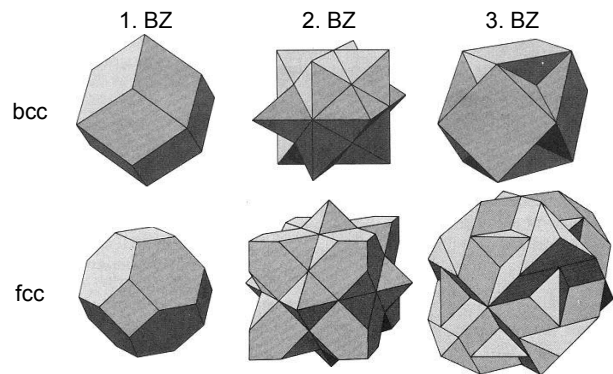


Abbildung 6.19: Oberflächen der 1.-3. Brillouin-Zonen in 3D für das bcc und das fcc Gitter.

$n \geq 3$ ). Für die  $n = 1$ -ste Brillouin-Zone gilt dabei, dass alle Punkte erreicht werden müssen, ohne eine Ebene zu kreuzen. Die  $n = 2$ -te Brillouin-Zone erreicht man aus der Ersten durch Queren einer Bragg-Ebene. Abb. 6.19 zeigt die Oberflächen der ersten drei Brillouin-Zonen für das bcc und das fcc Gitter.

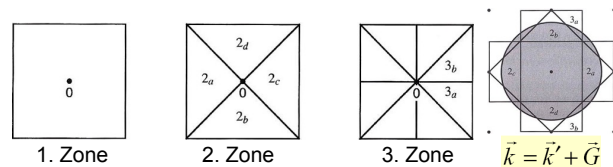


Abbildung 6.20: Verschiebung der höheren BZ in die 1. BZ.

Da jede BZ das gleiche Volumen aufweist wie die erste, ist es möglich, die höheren BZ in der 1. BZ darzustellen.

Abb. 6.20 zeigt das Prinzip für 2 Dimensionen. Die 2. BZ wird dabei in 4 Dreiecke geteilt, welche jeweils um eine Periode in die 1. BZ verschoben werden. Bei der 3. BZ sind es 8 Dreiecke.

Abb. 6.21 stellt die Fermifläche für freie Elektronen im reduzierten Zonenschema dar.

### 6.3.6 Zonenrand-Effekte

Wie in Kapitel 6.2.7 diskutiert, führt das periodische Potenzial dazu, dass am Zonenrand eine Bandlücke entsteht. Die Dispersionsrelation  $\omega(k)$  zeigt am Zonenrand jeweils eine horizontale Tangente,  $d\omega/dt = 0$ .

Abb. 6.22 zeigt den entsprechenden Effekt in einer Dimension. In diesem Kapitel wurde nur die Lücke bei  $G = \pi/a$  explizit diskutiert. Berücksichtigt man aber höhere Terme in der Fourier-Entwicklung des Potenzials, so findet man auch die Lücken bei  $G =$

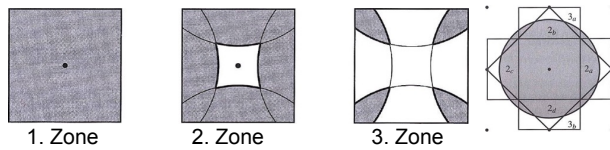


Abbildung 6.21: Fermi-Fläche für freie Elektronen im reduzierten Zonenschema.

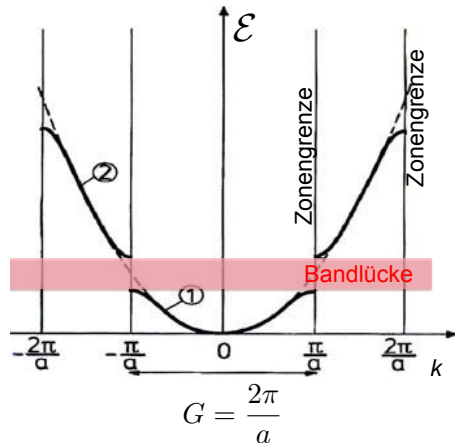


Abbildung 6.22: Bandlücke und Verbiegung der Bänder am Zonenrand.

$\pi/a$ ,  $G = 3\pi/a$  etc.

Abb. 6.23 illustriert dies für 2 Dimensionen. In drei Dimensionen wird die Fermioberfläche so verbogen, dass sie jeweils senkrecht auf die Bragg-Ebenen trifft. Dies ist in Abb. 6.13 für eine Fermifläche dargestellt, welche sich auf die erste BZ beschränkt.

Abb. 6.24 zeigt den Effekt für eine Fermifläche, welche die 2. und 3. Zone schneidet. Hier wird das reduzierte Zonenschema verwendet. Auch hier wird die Fermifläche durch das periodische Potenzial jeweils verbogen, so dass sie auch auf die Ränder der höheren BZ senkrecht auftrifft.

### 6.3.7 Messung

Für die experimentelle Bestimmung von Fermiflächen wurde eine Reihe von Methoden entwickelt: Magnetwiderstand, anomaler Skineffekt, Zyklotronresonanz, magneto-akustische Effekte, Shubnikov-de Haas-Effekt, de Haas-van Alphen-Effekt, optische Reflektivität, Ultraschallabsorption und weite-

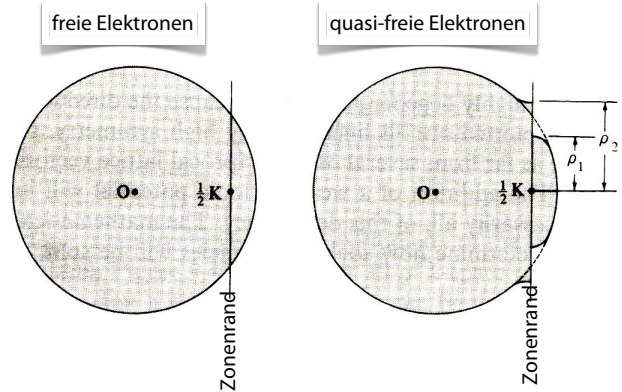


Abbildung 6.23: Die Kopplung ans Gitter führt zu einem rechten Winkel zwischen Fermifläche und Zonenrand.

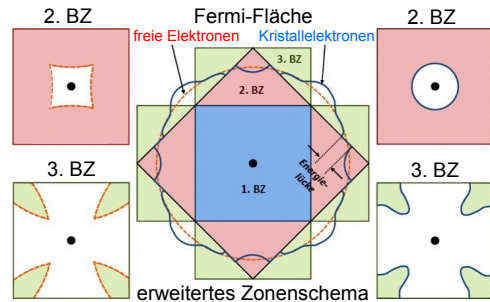


Abbildung 6.24: Effekt des periodischen Potenzials auf eine Fermifläche, welche die 2. und 3. Zone schneidet.

re. Zu den wichtigsten Methoden gehört die Photoemissionsspektroskopie, welche die Messung von besetzten Bändern ermöglicht.

Dafür verwendet man den Photoeffekt: Wie in Abb. 6.25 gezeigt, wird dafür kurzwelliges Licht auf die Probe eingestrahlt und die Energie der emittierten Elektronen wird mit Hilfe eines hochauflösenden Spektrometers gemessen. Die Richtung, in der der Analysator / Detektor platziert wird, bestimmt die Richtung des Impulses, also des Wellenvektors. Je nach Art der verwendeten Photonen spricht man von UVPS ( $\hbar\omega < 100\text{eV}$ ), SXPS ( $\hbar\omega > 100\text{eV}$ ), XPS ( $\hbar\omega > 1000\text{eV}$ ). Damit misst man Elektronen in unterschiedlich tiefen Schalen.

Wie in Abb. 6.26 gezeigt, wird bei der Absorption eines Photons die Energie eines Elektrons jeweils um die Photonenenergie  $\hbar\omega$  erhöht. Ist diese Energie

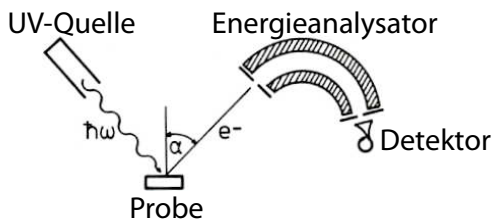


Abbildung 6.25: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie.

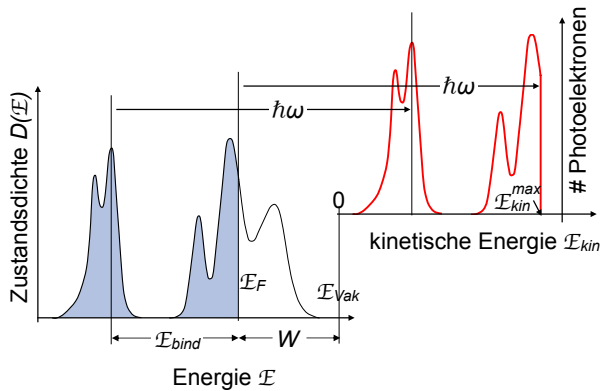


Abbildung 6.26: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie.

hoch genug, so kann das Elektron das Metall verlassen. Die Überschussenergie

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_{bind} - W$$

wird in kinetische Energie umgewandelt. Hier stellt  $E_{bind}$  die Bindungsenergie bezüglich der Fermifläche und  $W$  die Austrittsarbeit dar.

Die gemessene Verteilung der Energie der Photoelektronen ergibt deshalb direkt die Bandstruktur, respektive die Zustandsdichte  $D(E)$  als Funktion der Energie.

Abb. 6.27 zeigt als Beispiel die Zustandsdichte von Kupfer (auf der linken Seite), zusammen mit einem Vergleich der gemessenen und berechneten Bänder (rechts). Kupfer hat die Konfiguration  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ . Die fünf d-Bänder sind relativ "flach", d.h. sie zeigen deutliche Abweichungen vom Verhalten freier Elektronen.

Weitere Messmethoden werden in Kapitel 7 und 8 diskutiert.

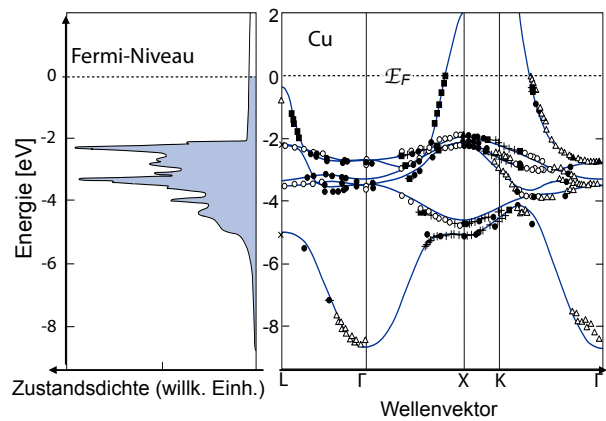


Abbildung 6.27: Bandstruktur von Kupfer.

### 6.3.8 Zustandsdichte und Bandlücke

Viele Experimente zur Messung der Fermifläche nutzen externe elektrische oder magnetische Felder. Auf dieser Grundlage wird ausgenutzt, dass die Geschwindigkeit der Elektronen von der Krümmung der Fermi-Fläche abhängt.

$$|\vec{v}_{\vec{k}} \mathcal{E}(\vec{k})| = \frac{d}{dk_{\perp}} \mathcal{E}(\vec{k}) = \hbar v_G \frac{\vec{k}}{|k|}$$

Hier ist  $k_{\perp}$  die Komponente von  $k$ , die senkrecht auf der Fläche konstanter Energie steht.  $v_G$  ist somit senkrecht zur Fermifläche orientiert. Von  $v_G$  abhängige Größen kann man daher benutzen, um die Fermifläche zu rekonstruieren.

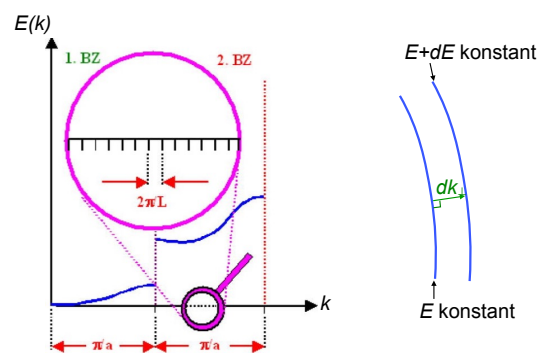


Abbildung 6.28: Links: diskrete Zustandsdichte in 1D. Rechts: Kontinuierliche Zustandsdichte in 3D.

Die  $k$ -Werte sind wegen der Randbedingungen diskret ( $\rightarrow$  Abb. 6.28 links). Wir betrachten einen li-



nearen Kristall mit der Gitterkonstante  $a$ , der aus  $N$  Einheitszellen besteht. Dann sind die möglichen  $k$ -Werte

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{N\pi}{L} = \frac{N\pi}{Na} = \frac{\pi}{a}.$$

Somit gibt es  $N$  verschiedene  $k$ -Werte und jede primitive Einheitszelle trägt mit einem unabhängigen  $k$ -Wert und 2 Zuständen (Spin!) zu jedem Energieband bei.

Im kontinuierlichen Fall in 3D ( $\rightarrow$  Abb. 6.28 rechts) kann die Anzahl der Zustände im Energiebereich zwischen  $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$  als

$$\begin{aligned} D(\mathcal{E})d\mathcal{E} &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{\mathcal{E}}^{\mathcal{E}+d\mathcal{E}} d^3k \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3 \hbar} d\mathcal{E} \int_{\mathcal{E}=\text{const}} \frac{dS_E}{v_g} \end{aligned}$$

geschrieben werden. Hier stellt  $dS_E$  ein Element der Energiefläche  $\mathcal{E}_k$  dar und  $v_g$  die Gruppengeschwindigkeit.

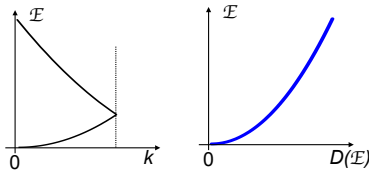


Abbildung 6.29: Dispersion und Zustandsdichte für freie Elektronen.

Im Modell freier Elektronen nimmt die Zustandsdichte mit der Wurzel aus der Energie zu. Dies ist im periodischen Potenzial offenbar nicht mehr der Fall.

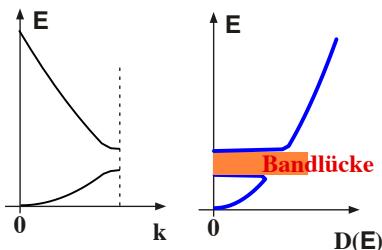


Abbildung 6.30: Dispersion und Zustandsdichte für Elektronen in Bändern.

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.

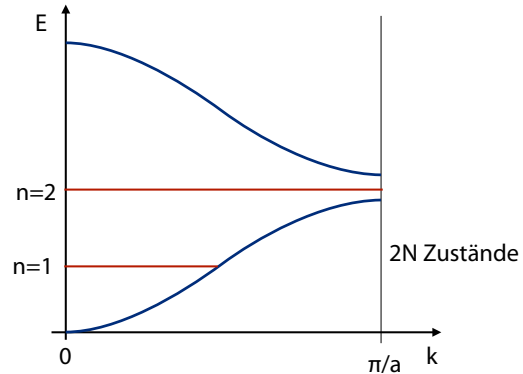


Abbildung 6.31: In einem Band finden maximal  $2N$  Elektronen Platz.

Falls pro Einheitszelle ein Atom jeweils ein Elektron in dieses Band abgibt, so ist es genau halb gefüllt ( $n = 1$  in Abb. 6.31). In diesem Bereich ist die Näherung 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.

### 6.3.9 Fermiflächen von Alkalimetallen

Alkalimetalle sind einwertig, d.h. es ist pro Atom 1 freies Elektron vorhanden. Damit kann der Radius der Fermifläche im Modell freier Elektronen berechnet werden. Das Volumen der Fermikugel beträgt  $4\pi k_F^3/3$  und das Volumen pro Zustand im  $k$ -Raum

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{1}{N} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3,$$

mit  $N$  als Zahl der Einheitszellen im Kristall mit Volumen  $V$ . Die Zahl der Zustände in der Fermikugel ist somit

$$n = \frac{4\pi k_F^3}{3} \frac{Na^3}{(2\pi)^3} = N \frac{k_F^3 a^3}{6\pi^2}.$$

Hier ist  $N$  die Zahl der Einheitszellen. Jede Einheitszelle enthält 2 Atome, welche jeweils 1 Elektron beitragen. Die Zahl der Spin-Zustände ist doppelt so groß, so dass beide Elektronen in der Fermikugel Platz finden. Damit wird der Fermi-Radius

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{a^3}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{2\pi}{a}} \approx 0,62 \frac{2\pi}{a}.$$

Diesen Wert kann man vergleichen mit dem Abstand zur Zonengrenze, z.B. zum  $N$ -Punkt bei  $(1/2, 1/2, 0)$ : Hier ist der Abstand vom Zentrum der Brillouin-Zone

$$\overline{\Gamma N} = \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{4} \frac{2\pi}{a}} \approx 0,71 \frac{2\pi}{a} > k_F.$$

Somit liegt die Fermikugel vollständig innerhalb der ersten BZ.

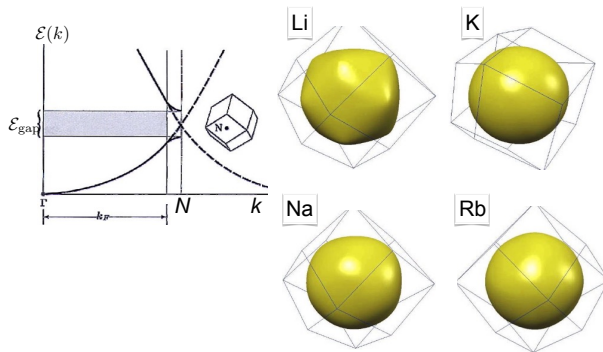


Abbildung 6.32: Fermiflächen der Alkaliatome.

Obwohl die Bandstruktur der Alkali-Metalle eine ausgeprägte Bandlücke am Rand der Brillouin-Zonen hat, sind die Bänder bei  $k_F = 0.877 \overline{\Gamma N}$  nicht von den Bändern freier Elektronen zu unterscheiden. Deshalb verhalten sie sich praktisch wie ein freies Elektronengas, ihre Fermiflächen sind praktisch kugelförmig, wie in Abb. 6.32 gezeigt.

Die einwertigen Edelmetalle kristallisieren in einer kubisch flächenzentrierten Struktur. Dadurch reichen ihre Fermiflächen näher an den Rand der Brillouin-Zone. Für freie Elektronen in einem fcc Gitter ist

$$k_F \approx 0,903 \overline{\Gamma L}.$$

In  $\langle 111 \rangle$ -Richtung liegt die Fermifläche somit sehr nahe am Zonenrand, was zu einer merklichen Krümmung führt, wie in Abb. 6.33 gezeigt.

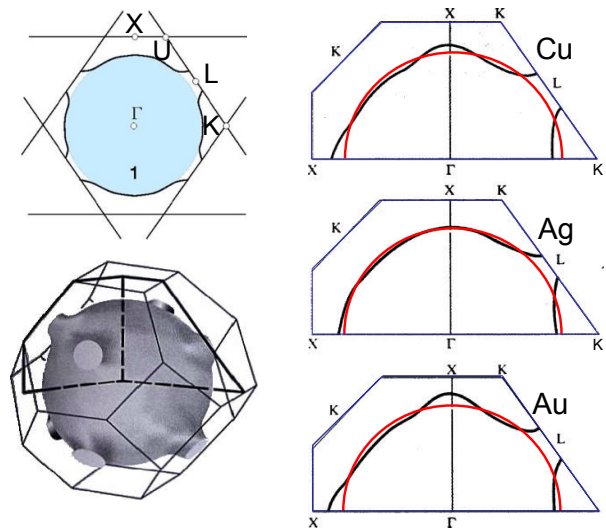


Abbildung 6.33: Fermiflächen der einwertigen Edelmetalle mit fcc-Struktur.

### 6.3.10 Metalle und Isolatoren

Abb. 6.34 zeigt schematisch den Einfluss der Bandlücke auf die Beweglichkeit der Elektronen. Die obere Zeile stellt die Situation der freien Elektronen ( $\rightarrow$  Kap. 5) dar: ein Feld verschiebt die Fermikugel im  $k$ -Raum, die Elektronen erhalten einen endlichen Impuls, es fließt Strom. Existiert dagegen eine Bandlücke, können die Elektronen nicht in unbesetzte Zustände wechseln und es fließt kein Strom. Dies gilt allgemein für vollständig besetzte Bänder: der Gesamtimpuls der Elektronen verschwindet,  $\sum_i \vec{k}_i = 0$ .

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

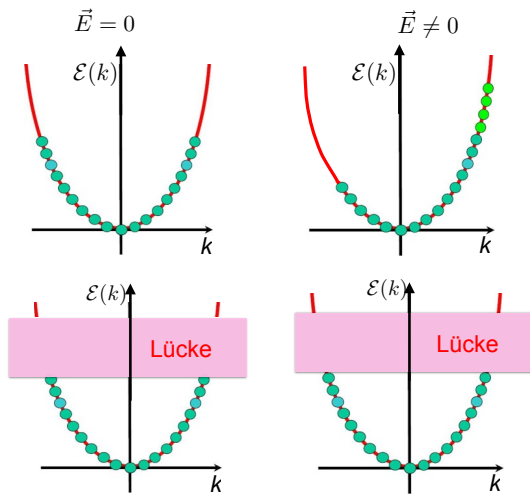


Abbildung 6.34: Einfluss der Bandlücke auf die Beweglichkeit der Elektronen. Die obere Reihe beschreibt freie Elektronen, die untere ein gefülltes Band unterhalb der Bandlücke.

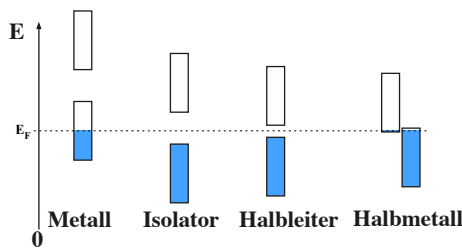


Abbildung 6.35: Bandlücke und Besetzung für Metall, Isolator, Halbleiter und Halbmetall.

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.

### 6.3.11 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.

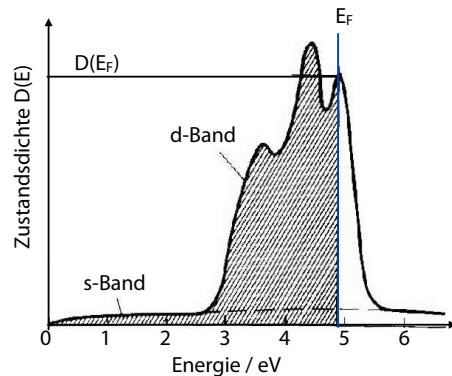


Abbildung 6.36: Überlappende Bänder.

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

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

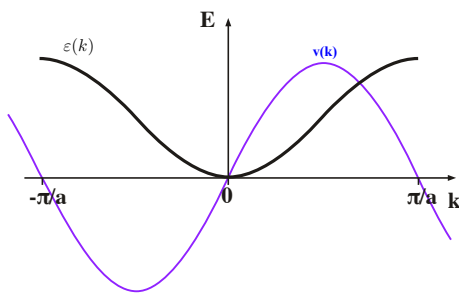


Abbildung 6.37: Energie und Geschwindigkeit als Funktion der Wellenzahl.

Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit nicht monoton mit der Wellenzahl zunimmt. Wie in Abb. 6.37 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 gilt auch hier

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \left[ \vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right] = \vec{F}, \quad (6.5)$$

mit der Kraft  $\vec{F}$ . Im Folgenden soll das magnetische Feld verschwinden. 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. Dieser Effekt ergibt sich, wenn man die Bewegungsgleichung (für 1D) in der Form

$$\begin{aligned} \dot{v} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \mathcal{E}(k)}{\partial k} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k} \left( \frac{\partial \mathcal{E}(k)}{\partial k} \right) \frac{\partial k}{\partial t} \\ &= \frac{1}{\hbar} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}(k)}{\partial k^2} \right) \dot{k} \end{aligned}$$

schreibt. Setzt man die Bewegungsgleichung (6.5) ein, so wird daraus

$$\dot{v} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}(k)}{\partial k^2} \right) F.$$

Die entspricht der Newton'schen Bewegungsgleichung

$$m^* \dot{v} = F$$

wenn man eine effektive Masse  $m^*$  definiert als

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{E}(k)}{\partial k^2} \right).$$

Sie ist somit proportional zur Krümmung des Bandes.

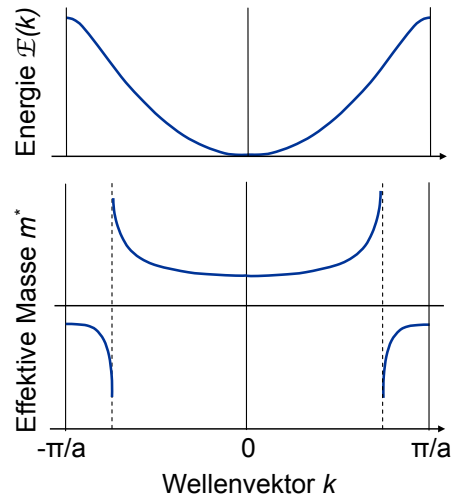


Abbildung 6.38: Dispersion und effektive Masse in der ersten BZ.

Abb. 6.38 zeigt den Verlauf der effektiven Masse in der ersten BZ. sie bleibt relativ konstant im Zentrum der BZ, wo die Dispersion durch eine Parabel

angenähert werden kann. Für größere Wellenzahlen steigt sie an und divergiert an den Wendepunkten von  $\mathcal{E}(k)$ . Bei noch größeren Wellenzahlen ist die Krümmung und damit die effektive Masse negativ. In diesem Bereich erzeugt somit eine Kraft eine Beschleunigung in entgegengesetzter Richtung.

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 angeregt 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 Elektronen 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 erfahren. Im periodischen Potenzial ist dies nicht der Fall, sondern die Elektronen führen eine Oszillationsbewegung aus.

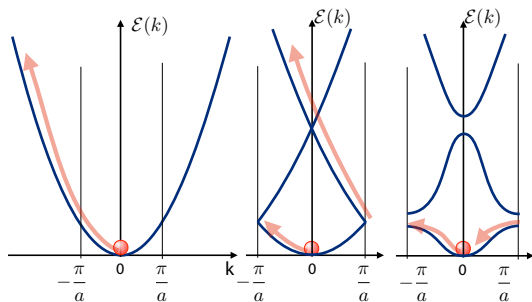


Abbildung 6.39: Bloch-Oszillationen.

Abb. 6.39 zeigt, wie diese zustande kommen. Das elektrische Feld führt zu einer Zunahme des Impul-

ses, 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. 6.39). 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 Zonenschemas 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.

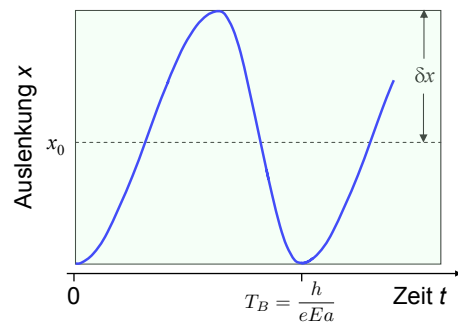


Abbildung 6.40: Auslenkung eines Elektrons als Funktion der Zeit während einer Bloch-Oszillation.

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  $\omega_B$  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.