

## 6. Fast freie Elektronen: Bandstrukturen

### 6.1 Probleme des Modells freier Elektronen; periodisches Potential

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

\* Elektrische Leitfähigkeit. Experimentell **Zeichnung Leitfähigkeit** 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 Widerstand beträgt typischerweise mehr als  $10^{12} \Omega\text{m}$ . Halbleiter verhalten sich am absoluten Nullpunkt wie Isolatoren, doch ihre Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei Metallen ist die Leitfähigkeit bei allen Temperaturen hoch, nimmt aber mit steigender Temperatur ab.

Die unterschiedliche Leitfähigkeit verschiedener Materialien kann direkt auf die **Folie Ladungsträgerdichte** Ladungsträgerdichte zurückgeführt werden. Gerade darüber sagt das Modell der freien Elektronen nichts voraus.

\* Gemäss dem Modell der freien Elektronen sollte der Hall-Koeffizient  $R_H = -1/ne$  sein. In vielen Metallen findet man jedoch Abweichungen, welche von Temperatur und Magnetfeldstärke abhängen.

\* Das Wiedemann-Franz Gesetz ist nur bei sehr tiefen und hohen Temperaturen exakt erfüllt.

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

Diese Abweichungen können erklärt werden, wenn wir die Wechselwirkung zwischen dem periodischen Potential der Atomrümpfe und den Elektronen in einer störungstheoretischen Näherung wieder einführen.

**Zeichnung: Eigenfunktionen des Ortsoperators vs. Eigenfunktionen des Impulsoperators.**

Man kann diese Korrektur auch folgendermassen betrachten: In einem System freier Elektronen ist der Hamiltonoperator eine Funktion des Impulsoperators und die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators dementsprechend die Eigenfunktionen des Impulsoperators. Für isolierte Atome dominiert die potentielle 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 potentielle Energie der Atomrümpfe eine Lokalisierung. Da die beiden Operatoren für Potential (d.h. der Ortsoperator) und kinetische Energie (d.h. Impulsoperator) nicht miteinander vertauschen

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

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

Die freien Elektronen werden durch Wellenfunktionen des Typs  $e^{ikr}$  beschrieben. Wir berücksichtigen das periodische Potential als eine Störung dieser Eigenfunktionen. Das Potential nähern wir zunächst durch eine Summe von Deltafunktionen am Ort der Kerne an:

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

**Zeichnung Deltafunktionen**

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

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

d.h. wir summieren über eine unendliche Reihe, wobei der Betrag jeder Zahl eins ist, während die Phase um  $(k-k')a$  zunimmt. Die Summe verschwindet deshalb immer, ausser wenn diese Phase gleich null ist, d.h.

**Zeichnung: Phasen**

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

oder wenn sich die beiden Wellenvektoren um einen reziproken Gittervektor unterscheiden.

Ein nicht verschwindender Beitrag ergibt sich somit zunächst für den Fall  $k'=k$ , 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.

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 Potential die Elektronenwellen genauso wie Röntgenwellen. Wir können dies wiederum als ein Resultat der Impulserhaltung betrachten. Ausserdem muss natürlich auch Energieerhaltung gelten, d.h. die Wechselwirkung ist nur dann von Bedeutung wenn die elektronischen Zustände, welche aneinander gekoppelt werden, in ihrer Energie nicht stark unterschiedlich sind.

Diese Bedingung ist z.B. verletzt wenn  $k = 0$ ,  $k' = 2\pi/a$ , aber sie ist erfüllt für  $k = \pi/a$ ,  $k' = -\pi/a$ , also am Rand der ersten Brillouin-Zone. Hier wird

**Zeichnung: kinetische Energie (k)**

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

wobei das Vorzeichen des Wellenvektors keine Rolle spielt. Der Hamiltonoperator hat offenbar genau vier nicht verschwindende Elemente, nämlich zwischen den Wellen mit  $k = \pm\pi/a$ . Diese sind damit nicht mehr Eigenvektoren des gesamten Hamiltonoperators, sondern werden aneinander gekoppelt.

## 6.2 Energielücken

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

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

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

d.h. zwei harmonische Wellen, deren

**Zeichnung: Wellen und periodisches Potential**

Wellenlänge zwei Gitterperioden beträgt und die um eine viertel Wellenlänge, d.h. eine halbe Gitterperiode phasenverschoben sind. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, d.h. die Elektronendichte der beiden Wellen ist proportional zum Quadrat. Ihre Wellenlänge ist deshalb gleich einer Gitterperiode, sodass die Elektronendichte dieser Wellen in jeder Einheitszelle gleich sind.

Mit diesen Funktionen wird die potentielle Energie

$$\langle \Psi_+ | V | \Psi_+ \rangle = -z e^2 \sum_s \langle \cos(\pi x/a) \delta(x-sa) \cos(\pi x/a) \rangle =$$

$$= -z e^2 \sum_s \langle \cos(\pi s) \cos(\pi s) \rangle = -N z e^2$$

$$\langle \Psi_- | V | \Psi_- \rangle = -z e^2 \sum_s \langle \sin(\pi x/a) \delta(x-sa) \sin(\pi x/a) \rangle = 0$$

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

Wir sehen also

\* Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind nicht mehr laufende Wellen, sondern die stehenden Wellen  $\cos(\pi x/a)$  und  $\sin(\pi x/a)$ .

\* Ihre Energie unterscheidet sich um die Coulombenergie des Elektrons im periodischen Potential. Man beachte dass die obige Rechnung mit nicht normierten Wellenfunktionen durchgeführt wurde; wir kennen die Energie noch nicht.

**Folie: Potential**

### 6.3 Bloch-Funktionen

Unter Berücksichtigung des periodischen Potentials sind die Eigenfunktionen nicht mehr die harmonischen ebenen Wellen. Gemäss einem Theorem von F. Bloch können die Eigenfunktionen in einem periodischen Potential als Produkt geschrieben werden

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

wobei  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  die gleiche Periodizität hat wie das Potential

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

und  $\mathbf{T}$  einen Gittervektor darstellt.

Die Funktion  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  stellt direkt 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; somit existiert eine unendliche Reihe solcher Lösungen, welche mit einem Index bezeichnet werden kann, der in der Folge ein elektronisches Band kennzeichnen wird.

**Zeichnung: u(r) im Gitter**

Eine äquivalente Formulierung des Bloch'schen Theorems ist

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

Für den Beweis des Theorems beachten wir dass die Energie eines Zustandes nicht vom Koordinatensystem abhängt, in dem wir sie berechnen. Es muss damit gelten

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

wobei die erste Identität aus der Invarianz des Hamiltonoperators unter Verschiebungen um einen Gittervektor folgt, die zweite aus der Invarianz bezüglich der Wahl des Koordinatensystems. Aus der zweiten Gleichung folgt

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

d.h. die Wellenfunktion kann bei einer Verschiebung um einen Gittervektor nur die Phase ändern. Wenn wir den Gittervektor als Linearkombination von primitiven Translationen schreiben

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

und berücksichtigen, dass obige Gleichung auf beliebige aneinandergereihte Translationen gelten muss, wird

**Zeichnung: Phasen für primitive Translationen**

$$e^{i\phi(\mathbf{T})} = e^{in_1\phi(a_1)} e^{in_2\phi(a_2)} e^{in_3\phi(a_3)} = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}),$$

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

Bloch-Funktionen verallgemeinern die ebenen Wellen der freien Elektronen auf das periodische Potential. Sie enthalten einen Wellenvektor  $\mathbf{k}$ , der aber nicht mehr direkt den Impuls der Elektronen beschreibt. Er bildet weiterhin eine gute Näherung dafür solange der Einfluss des Gitters schwach ist, also für schwache Kopplung und Wellenvektoren weit von der Grenze der Brillouin-Zone. Die Einelektronenzustände sind aber nicht mehr Eigenzustände des Impulsoperators.

#### 6.4 Schrödingergleichung für Elektronen in einem periodischen Potential

Um den Einfluss der Ionenrümpfe auf die Leitungselektronen zu beschreiben müssen wir ein Potential definieren, welches die Wechselwirkung beschreibt. Es mag zunächst erstaunlich scheinen, dass man die Coulomb-Wechselwirkung als eine kleine Störung betrachten kann. Dazu tragen primär zwei Gründe bei:

\* Die anziehende Coulomb-Wechselwirkung ist am stärksten in der Nähe der Kerne. Sie wird aber weitgehend kompensiert durch die abstossende Pauli-Wechselwirkung: Aufgrund des Pauli-Prinzips dürfen sich die Leitungselektronen nicht in der Nähe der Kerne aufhalten, wo die gebundenen Elektronen aus den vollständig besetzten tieferen Schalen sich aufhalten.

**Zeichnung: entgegengesetzte Potentiale**

\* Die freien Elektronen schirmen die Ladung der positiv geladenen Atomrümpfe voreinander ab.

Das Potential der Atomrümpfe ist periodisch und kann deshalb geschrieben werden als

$$U(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}},$$

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

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

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

Die Schrödingergleichung wird damit zu

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

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

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

Aufgrund des Bloch'schen Theorems muss für alle  $K$  gelten

$$\mathring{K} = \mathring{k} - \mathring{G}$$

wobei  $\mathring{G}$  einen Vektor des reziproken Gitters darstellt und  $\mathring{k}$  in der ersten Brillouin-Zone liegt. Dass das Bloch'sche Theorem erfüllt ist sieht man aus der Umformung

$$\Psi'_{\mathring{k}}(x) = \sum_G C(\mathring{k}-\mathring{G}) e^{i(\mathring{k}-\mathring{G})x} = e^{i\mathring{k}x} \sum_G C(\mathring{k}-\mathring{G}) e^{-i\mathring{G}x} = e^{i\mathring{k}x} u_{\mathring{k}}(x).$$

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

Wir setzen die Fourier-Entwicklung in die Schrödingergleichung ein. Für den Impulsteil erhalten wir

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

und für die potentielle Energie

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

Die Schrödingergleichung wird damit

$$\hbar^2/2m \sum_K C(K) K^2 e^{iKx} + \sum_G \sum_K U_G C(K) e^{i(K+G)x} = \mathcal{E} \sum_K C(K) e^{iKx}$$

Da wir beim Potentialterm über alle Gittervektoren  $G$  summieren können wir den Ursprung beliebig wählen

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

Diese Gleichung können wir für die einzelnen Fourierkoeffizienten separat lösen. Wir erhalten

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

mit

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

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

Für verschwindendes Potential wird die Energie zur kinetischen Energie

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

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

### 6.5 Reduziertes Zonenschema

Ohne Verlust der Allgemeinheit können wir fordern dass  $\dot{\mathbf{k}}$  auf die erste Brillouin-Zone beschränkt sein soll. Für jeden reziproken Gittervektor erhalten wir dann eine Dispersionsrelation. Für ein kubisches Gitter erhalten wir z.B. die folgenden Beziehungen für die Energie  $\mathcal{E}(\dot{\mathbf{k}} + \dot{\mathbf{G}})$  in Einheiten von  $\hbar^2/2m$  :

#	$Ga/2\pi$	$\mathcal{E}(000)$	$\mathcal{E}(k_x 00)$	$\mathcal{E}(k_y 00)$	<b>Zeichnung: Bänder</b>
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	001	$(2\pi/a)^2$	$k_x^2 + (2\pi/a)^2$	$k_y^2 + (2\pi/a)^2$	
5	110	$2(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$	$(k_y \pm 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$	

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  $\mathbf{k}$  benutzt, statt dem vollen Wellenvektor  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ . Alle Zustände fallen dann in die erste Brillouin-Zone und der reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}$  wird zu einem Index des Zustandes. Im Rahmen der ersten Definition der Blochfunktionen kann man diese Neuformulierung sehr leicht begründen:

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

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

Die Folie zeigt Dispersionsrelationen entlang ausgewählter Richtungen

**Folie: reduziertes Zonenschema fcc**

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

## 6.6 Lösungen für harmonisches Potential

Als weiteren Spezialfall betrachten wir ein harmonisches Potential mit Wellenvektor  $\mathbf{G}$ . Alle Koeffizienten mit Ausnahme von  $U_{\mathbf{G}}$  verschwinden dann.

$$U(\mathbf{x}) = U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}},$$

Die Schrödingergleichung wird dann durch eine Matrix



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

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

Die Säkulargleichung wird dann

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

Diese hat zwei Lösungen

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

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

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

benutzen, mit

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

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

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

Ein wesentlicher Aspekt ist dass aufgrund der Aufspaltung an der Zonengrenze die Kurve eine horizontale Tangente aufweist.

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

Durch die Aufspaltung der Zustände am Zonenrand **Zeichnung: Zustände** ändert sich der Charakter der Zustände qualitativ. Während die ebenen Wellen, die wir für freie Elektronen diskutiert haben, eine konstante Elektronendichte aufweisen finden wir für die gekoppelten Zustände eine Modulation. Die Zustände am Zonenrand unterscheiden sich dabei um eine Verschiebung um eine

halbe Periode. Der energetisch niedrigere Zustand hat die Elektronendichte am Ort des Kerns lokalisiert, der höher liegende zwischen den Kernen. Man bezeichnet deshalb diese Zustände auch als „s-like“ und „p-like“, was aus der Analogie zu molekularen Bindungen hervorgeht, wo die Bindungen durch s- und p-Orbitale gebildet werden. Wenn wir auf die Definition der Bloch-Funktionen zurückgreifen können wir die u-Teile der Zustandsfunktionen folgendermassen darstellen:

An diesem Punkt sind die Funktionen für  $\vec{k}$  und  $\vec{k}+\vec{G}$  identisch, da es sich um reelle Funktionen handelt. 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.

### 6.7 Potential aus Deltafunktionen

Ein weiteres einfaches Potential ist die Näherung der Atomrümpfe durch delta-Funktionen:

$$U(x) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos(Gx) = A/N \sum_s \delta(x-sa)$$

wobei A die Amplitude des Potentials parametrisiert und a die Gitterkonstante darstellt. Der Index s läuft über alle ganzen Zahlen von 0 bis N, wobei Na die Länge der Grossperiode darstellt. Die Koeffizienten  $U_G$  sind in diesem Fall identisch,

$$U_G = A .$$

Damit wird die Schrödingergleichung

$$(\hbar^2 k^2 / 2m - \mathcal{E}) C(k) + A \sum_n C(k - 2\pi n/a) = 0 .$$

oder

$$(k^2 - 2m \mathcal{E} / \hbar^2) C(k) + 2m A / \hbar^2 \sum_n C(k - 2\pi n/a) = 0 .$$

Für die Lösung dieser Gleichung führen wir die Abkürzung

$$f(k) = \sum_n C(k - 2\pi n/a) = f(k - 2\pi n/a)$$

ein. Die zweite Identität folgt daraus dass der Index n in der Summe über alle ganzen Zahlen läuft. Damit wird

$$C(k) = - 2m A / \hbar^2 f(k) / (k^2 - 2m \mathcal{E} / \hbar^2) .$$

Die gleiche Beziehung muss gelten für einen Vektor  $k - 2\pi n/a$  :

$$C(k - 2\pi n/a) = - 2m A/\hbar^2 f(k) / ((k - 2\pi n/a)^2 - 2m E/\hbar^2) .$$

Wir summieren beide Seiten über alle n

$$\sum_n C(k - 2\pi n/a) = f(k) = \sum_n [- 2m A/\hbar^2 f(k) / ((k - 2\pi n/a)^2 - 2m E/\hbar^2)] ,$$

wobei die erste Beziehung aus der Definition von f(k) folgt. Die Summe in

$$\hbar^2/2mA = \sum_n [-1 / ((k - 2\pi n/a)^2 - 2m E/\hbar^2)]$$

kann ausgeführt werden mit Hilfe von

$$\cot(x) = \sum_n 1/(n\pi+x)$$

Das Resultat für die Summe ist

$$a^2 \sin(Ka)/(4 K a (\cos(ka) - \cos(Ka) ) ) ,$$

wobei

$$K^2 = 2 m E/\hbar^2$$

ist. Das Resultat für die Energie wird damit zu

$$(mAa^2/2\hbar^2Ka) \sin(Ka) + \cos(Ka) = \cos(ka) .$$

Für verschwindendes Potential wird  $A = 0$  und damit  $K = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ , wie wir aus dem Modell der freien Elektronen erwarten.

## 6.8 Metalle und Isolatoren

Die Aufspaltung der Zustände an der Zonengrenze führt zu einer Energielücke, also einem Bereich der Energieachse, in dem keine Eielektronenzustände existieren. Man spricht deshalb von den Zustandsmengen, die zu einem reziproken Gittervektor gehören, von Bändern. Jedes dieser Bänder umfasst  $2N$  Zustände, wobei  $N$  die Anzahl Atome pro Einheitszelle darstellt und der Faktor 2 von der Spin-Entartung herrührt. Falls pro Einheitszelle ein Atom jeweils ein Elektron in dieses Band abgibt, so ist es genau halb gefüllt. In diesem Bereich ist die Näherung freier Elektronen recht gut.

Umfasst die Einheitszelle ein zweiwertiges oder zwei einwertige Atome, so ist das erste

**Zeichnung: gefüllte Zustände**

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 Magnetfeld 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.

Aus dem Gesagten folgt, dass ein Isolator immer eine gerade Anzahl Elektronen in der primitiven Elementarzelle haben muss. Dies ist aber keine hinreichende Bedingung, da unterschiedliche Bänder nicht immer durch eine Energielücke voneinander getrennt sind. Überlappen mehrere Bänder, so können sie teilweise gefüllt sein und das Material kann elektrischen Strom leiten.

Halbleiter sind Isolatoren, bei denen der Abstand zum nächsten Band nicht allzu gross sind. Details werden im nächsten Kapitel besprochen.

Ladungsabschirmung: Thomas-Fermi Näherung -> Ashcroft-Mermin p. 340

Friedel-Oszillationen -> Ashcroft - Mermin p. 343

Plasmonen -> Ashcroft-Mermin p. 340

Bindungsenergie in Metallen -> Ashcroft-Mermin p. 409