

# 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 Atomrumpfen 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:

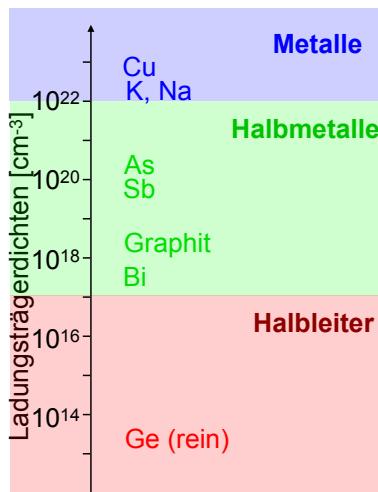


Abbildung 6.1: Größenordnung der Ladungsträgerdichten in unterschiedlichen Festkörpern.

- **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 Ladungsträgerdichte 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 der Elektronen in einem Material 10 Größenordnungen höher liegt, als in einem anderen. Das Modell setzt voraus, dass ein Teil der Elektronen frei ist, andere aber gebunden, aber es macht keine Aussage, welche frei und welche gebunden sind.

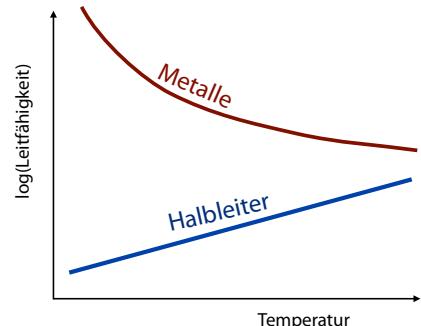


Abbildung 6.2: Qualitative Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Metallen und Halbleitern.

- **Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.** Halbleiter verhalten sich am absoluten Nullpunkt wie Isolatoren, doch ihre Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, wie qualitativ 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 (→ Kap. 7) können sie aber die Leitfähigkeit um viele Größenordnungen erhöhen.

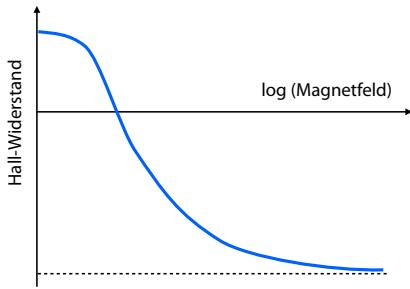


Abbildung 6.3: Magnetfeldabhängigkeit des Hall-Widerstandes in Aluminium.

- **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, 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 ( $\lesssim 1\text{K}$ ) 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 Atomrumpfe (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.

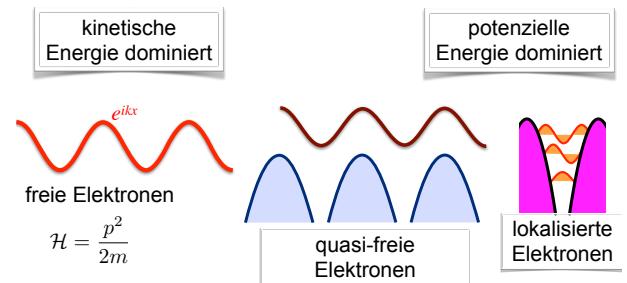


Abbildung 6.4: Freie, gestörte und lokalisierte Elektronen.

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 potentielle Energie der Atomrumpfe 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  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  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:

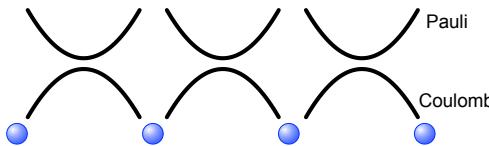


Abbildung 6.5: Effektives periodisches Potenzial für die Elektronen.

- 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 Atomrumpfe von 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

Es existieren viele unterschiedliche Modelle für den Einfluss des periodischen Potenzials auf die Elektronen. 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. Je nach Zusammenhang sind bestimmte Modelle einfacher oder nützlicher.

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

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

Die Näherung durch die Delta-Funktion kann als Extremfall der Abschirmung betrachtet werden.  $z$  ist die effektive Ladung des Atomrumpfs und  $a$  der Gitter-Abstand.

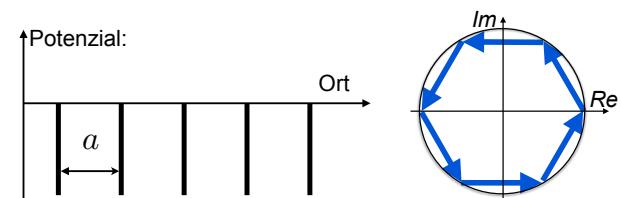


Abbildung 6.6: Links: vereinfachtes periodisches Potenzial. Rechts: Addition der Beiträge in der komplexen Ebene.

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

$$\begin{aligned}\langle e^{ik'x} | V | e^{ikx} \rangle &= -ze^2 \sum_{s \in \mathbb{Z}} e^{-ik'sa} e^{iksa} \\ &= -ze^2 \sum_{s \in \mathbb{Z}} e^{i(k-k')sa},\end{aligned}$$

d.h. eine unendliche Reihe, wobei der Betrag jeder Zahl eins ist, während die Phase um  $(k - k')$  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

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

In diesem Fall haben alle Beiträge die gleiche Phase und addieren sich, d.h. es findet eine konstruktive Interferenz statt. 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 Potenzials 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 Außerdiagonalteime im 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  $k - k'$  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.

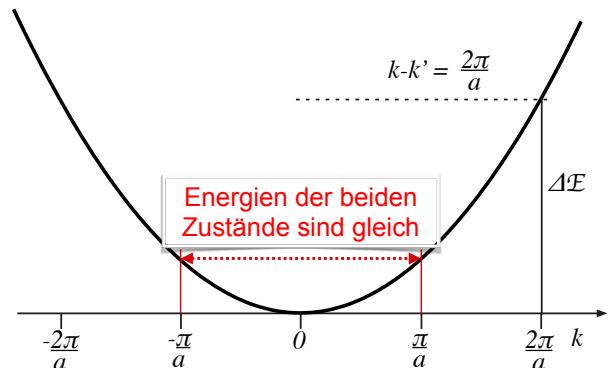


Abbildung 6.7: Bedingung für die Kopplung von Bloch-Funktionen.

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

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

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 das Außerdiagonalelement

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

also gleich groß wie beim ersten Fall, wobei das Vorzeichen des Wellenvektors keine Rolle spielt. Der Unterschied liegt bei den Diagonalelementen des Hamiltonoperators: in diesem Fall sind beide gleich,  $\mathcal{H}_{11} = \mathcal{H}_{22} = \pi^2/2ma^2$ . 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. Sie haben die gleiche Amplitude und die gleiche räumliche Frequenz, sind aber um eine viertel Wellenlänge, d.h. eine halbe Gitterperiode gegeneinander verschoben.

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

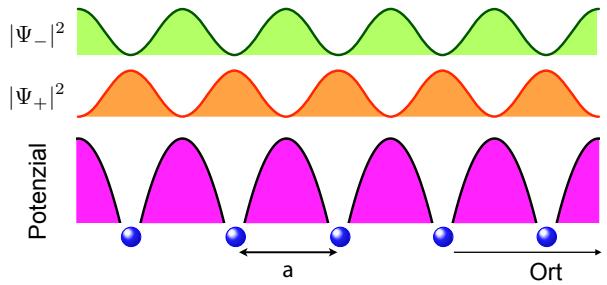


Abbildung 6.8: Ladungsdichteveilteilung im direkten Raum für Zustände an der Bandkante.

Nähe des Potenzialminimums hat, ist seine Energie niedriger als bei  $\Psi_-$ .

Mit diesen Funktionen wird die potenzielle Energie

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

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 Potenzials. Bevor wir weiterfahren, suchen wir nach den allgemeinen Lösungen für die Eigenfunktionen.

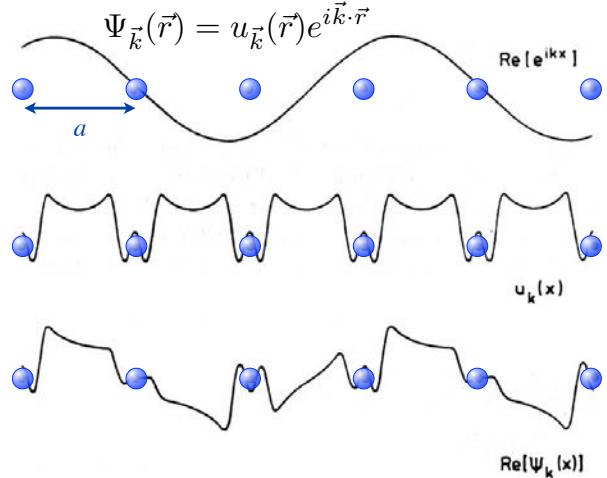


Abbildung 6.9: Blochfunktion und ihre Bestandteile.

## 6.2 Eigenfunktionen im periodischen Potenzial

### 6.2.1 Das Bloch'sche Theorem

Unter Berücksichtigung des periodischen Potenzials  $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T})$  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

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

Elektronen dar, wo diese Funktion als konstant angenommen wurde. Sie stellt die Lösung einer Schrödinger-Gleichung 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  $\vec{k}$  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.

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

mit  $c$  als Eigenwert. 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

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

d.h. der Eigenwert hat die Form  $e^{i\varphi(\vec{T})}$  und 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

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

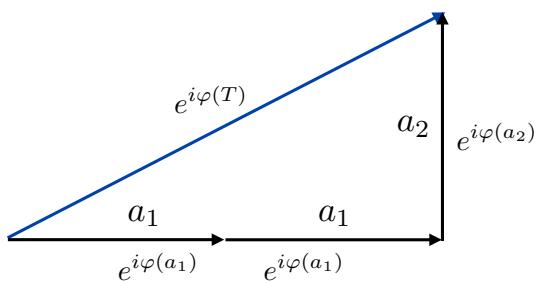


Abbildung 6.10: Eigenwert des Verschiebungsoperators  $\vec{T}$  in 2D.

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

$$\begin{aligned} e^{i\varphi(T)} &= e^{i2\pi(n_1x_1 + n_2x_2 + n_3x_3)} \\ &= \exp \left[ i2\pi \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \right] \\ &= \exp \left[ i \begin{pmatrix} n_1a_1 \\ n_2a_2 \\ n_3a_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_12\pi/a_1 \\ x_22\pi/a_2 \\ x_32\pi/a_3 \end{pmatrix} \right] \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \end{aligned}$$

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, für ein abgeschirmtes Coulombpotenzial ( $\rightarrow$  Kap. 5.6.1) entsprechend schneller. 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

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

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 Potenzials haben, hat die Funktion selber auch diese Periodizität.

Wir setzen die Fourier-Entwicklung (6.3) in die Schrödinger-Gleichung (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 Schrödinger-Gleichung 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 Schrödinger-Gleichung 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 (6.4) 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. Es ist deshalb sinnvoll, nur diese Zustände zu betrachten.

Für diese Zustände muss eine Eigenwertgleichung in der Basis der Koeffizienten  $C(K)$  gelten, mit  $\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$ :

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

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 Außendiagonalelemente klein sind, ist ihr Einfluss klein, außer wenn die zwei Diagonalelemente 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 Potenzials lässt sich finden, wenn das Potenzial klein ist im Vergleich zur kinetischen Energie des Elektrons an der Zonengrenze, d.h. bei  $\vec{k} = \vec{G}/2$ :  $U \ll \lambda_k$ , mit

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

als kinetische Energie der freien Elektronen. Die Diagonalelemente der Koeffizientenmatrix für  $k = G/2(\dots, -3, -1, 1, 3, \dots)$  werden dann proportional zu ... 9, 1, 1, 9, ..., sodass die Außendiagonalelemente  $U$  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

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

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

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

Die Energien werden damit

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

Sie 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

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

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

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

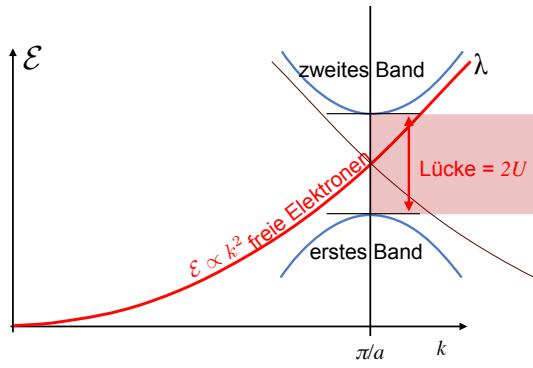


Abbildung 6.11: Bandaufspaltung an der Zonengrenze.

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 sich die Energien quadratisch mit dem Abstand den ungestörten Zuständen an. In der Nähe der Zonengrenze kann man die Näherung

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

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, wie in Abb. 6.11 gezeigt. Berücksichtigt man im Potenzial auch die höheren Harmonischen, so werden die höheren Bänder ebenfalls aufgespalten.

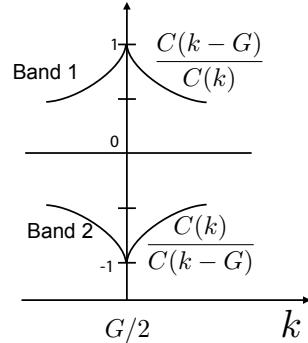


Abbildung 6.12: Koeffizienten der Zustände am Zonenrand.

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

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

respektive das Inverse davon in den Eigenzuständen bestimmt. Bei vollständiger Mischung ist das Verhältnis 1, bei verschwindender Kopplung geht es gegen Null, respektive  $\infty$ . 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.

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

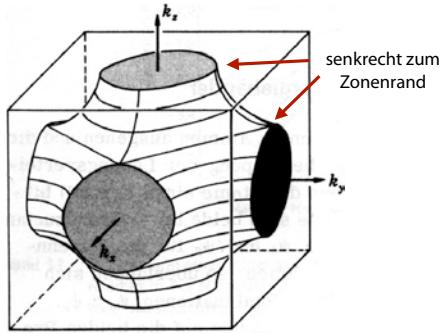


Abbildung 6.13: Dreidimensionale Fermifläche am Zonenrand.

senkrecht darauf auftrifft. In Abb. 6.13 stellt die gestreifte gekrümmte Oberfläche die Fermioberfläche dar, während der Würfel den Rand der ersten Brillouin-Zone markiert. Dies ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Modell freier Elektronen, wo die Energie als Funktion des Wellenvektors isotrop und die Fermioberfläche somit eine Kugeloberfläche ist.

### 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  $\Psi_{\pm}$  (→ 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 Brei-

te 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  $\Psi_-$ :

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

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 spielt auch hier der Rand der Brillouinzone eine wichtige Rolle, u.A. weil hier das periodische Potenzial zu einer Mischung der Zustände und dadurch zu einer Diskontinuität und einer Lücke auf der Energieachse, also zu einem "verbotenen" Bereich von Energien, in dem keine Zustände existieren.

Aus diesen Gründen stellt man häufig die Zustandsfunktionen in der ersten Brillouinzone dar, indem man als Argument den 'reduzierten' Wellenvektor  $\vec{k}$  benutzt, anstelle des vollen Wellenvektors  $\vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$ . 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 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, welche die Periodizität des Gitters aufweist.

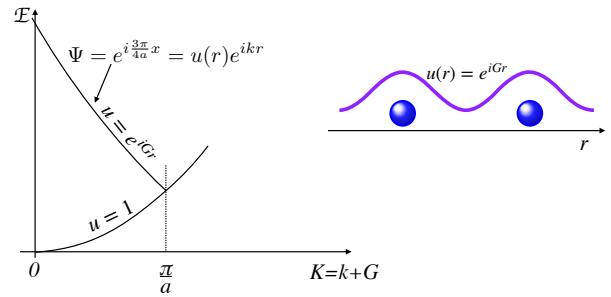


Abbildung 6.14: Faltung eines Bandes; links: Dispersionsrelation; rechts:  $u(r)$  im direkten Raum.

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  $k > G/2 = \pi/a$  und  $k \rightarrow -k$ <sup>2</sup> 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

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

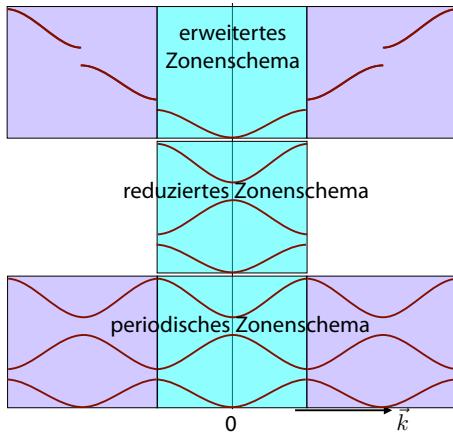


Abbildung 6.15: Unterschiedliche Zonenschemata: Energie vs. Wellenzahl.

Brillouinzone und die Änderung durch den Gittervektor erzeugt höher gelegene Zustände, die zum gleichen Wellenvektor gehören (→ Abb. 6.15 Mitte) und mit einem Index  $n$  bezeichnet werden können. Die zweite (äquivalente) Möglichkeit entspricht der Erweiterung des Zonenschemas. Dabei wird für jeden  $k$ -Vektor genau ein elektronischer Zustand definiert (→ Abb. 6.15 oben).

Manchmal ist es nützlich, das reduzierte Zonenschema mit allen Bändern 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 (→ Abb. 6.15 unten).

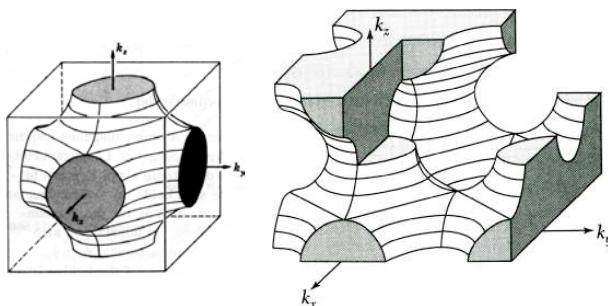


Abbildung 6.16: 3D Fermioberfläche im reduzierten und im periodischen Zonenschema.

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 linken Seite erkennen kann, gibt es geschlossene Kurven (im reziproken Raum), bei denen die Zustände innerhalb der Kurve besetzt sind. Auf der rechten Seite erkennt man leichter, dass geschlossene Kurven auch freie 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  $k_x$ ,  $k_y$  und  $k_z$  ab; für verschwindendes Potenzial erhält man

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

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, lediglich der Betrag des  $k$ -Vektors.

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

#	$Ga/2\pi$	$\mathcal{E}(000)$	$\mathcal{E}(k_x00)$	$\mathcal{E}(0k_y0)$
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  $\hbar^2/2m$ .

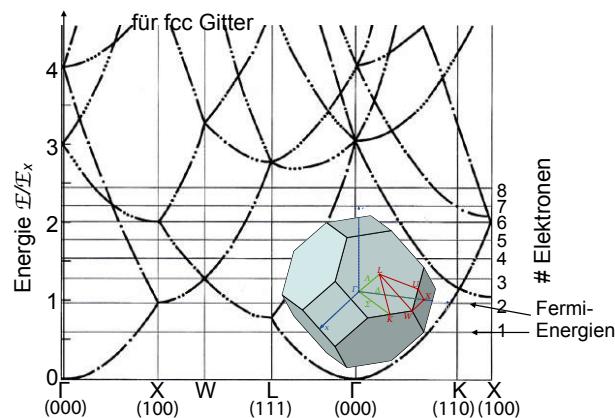


Abbildung 6.17: Dreidimensionale Bandstruktur für fcc-Gitter.

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

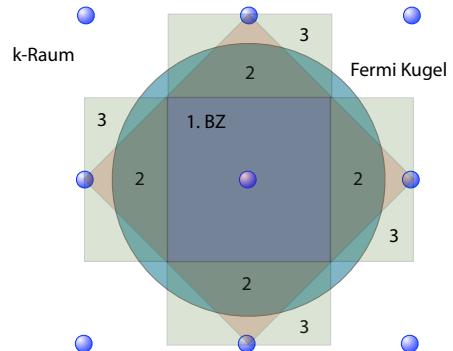


Abbildung 6.18: Die Fermifläche in 2D ist für freie Elektronen ein Kreis. In diesem Beispiel schneidet sie die 2., 3. und 4. Brillouin-Zone.

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 Brillouinzonen. In diesem Beispiel schneidet er die zweite, dritte und vierte Brillouin-Zone.

### 6.3.5 Darstellung höherer BZ

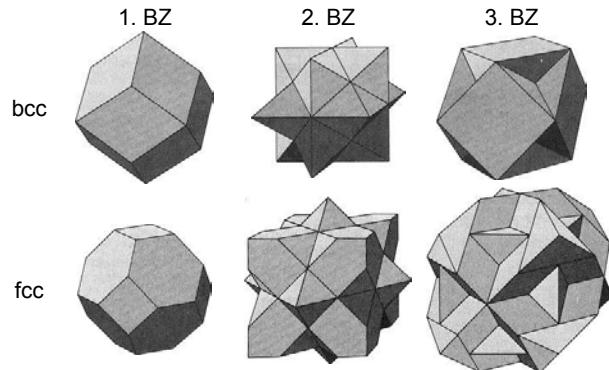


Abbildung 6.19: Oberflächen der 1.-3. Brillouin-Zonen in 3D für das bcc und das fcc Gitter.

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  $n \geq 2$ ). 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.

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

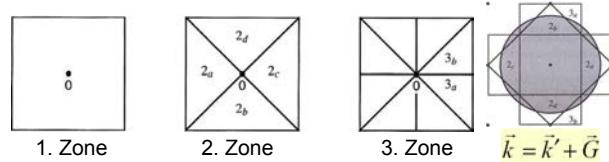


Abbildung 6.20: Verschiebung der höheren BZ in die 1. BZ.

Abb. 6.20 zeigt das Prinzip für ein quadratisches Gitter in 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. Im rechten Teilbild ist die Fermifläche (für freie Elektronen) eingezeichnet.

Für den gewählten Radius (d.h. die entsprechende Elektronendichte) schneidet sie mehrere BZ. Die 1. BZ ist vollständig innerhalb der Fermikugel, die 2. und 3. werden geschnitten.

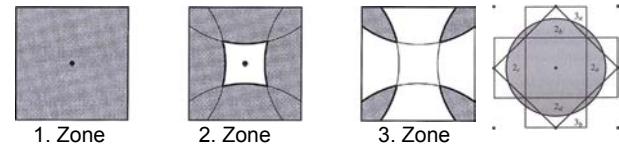


Abbildung 6.21: Fermi-Fläche für freie Elektronen im reduzierten Zonenschema.

Abb. 6.21 stellt die gleiche Fermi-Fläche für freie Elektronen im reduzierten Zonenschema dar. Die besetzten Zustände sind jeweils grau markiert.

### 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,  $d\omega/dt = 0$ .

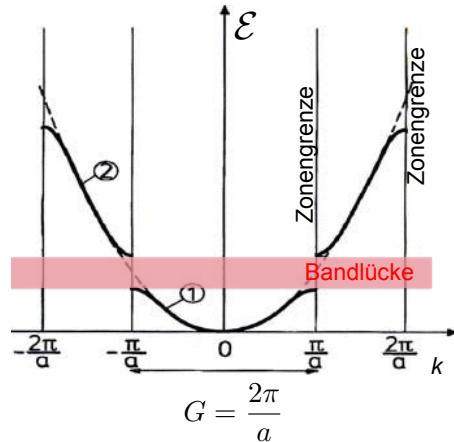


Abbildung 6.22: Bandlücke und Verbiegung der Bänder am Zonenrand.

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  $G = 2\pi/a$ ,  $G = 3\pi/a$  etc.

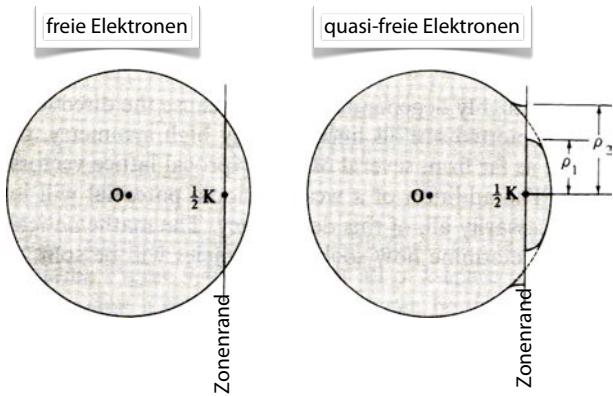


Abbildung 6.23: Die Kopplung ans Gitter führt zu einem rechten Winkel zwischen Fermifläche und Zonenrand.

Abb. 6.23 illustriert dies für 2 Dimensionen: die Fermioberfläche wird so verbogen, dass sie jeweils senkrecht auf die Bragg-Ebenen trifft. Abb. 6.13 zeigt denselben Effekt in 3D, wobei nur die 1. BZ dargestellt ist.

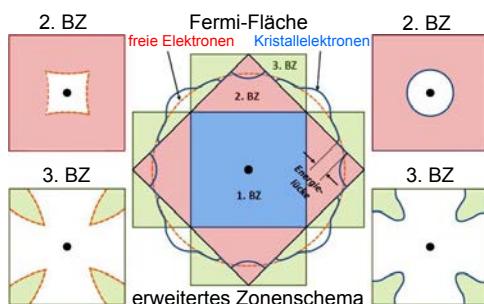


Abbildung 6.24: Effekt des periodischen Potenzials auf eine Fermifläche, welche die 2., 3. und 4. BZ schneidet.

Abb. 6.24 zeigt den Effekt für eine Fermifläche, welche die 2., 3. und 4. BZ schneidet. Im Zentrum ist der Effekt im erweiterten Zonenschema dargestellt, außen im reduzierten Schema - links für freie Elektronen, rechts unter Berücksichtigung des periodischen Potenzials. Auch hier wird die Fermifläche durch das periodische Potenzial je-

weils verbogen, so dass sie auch auf die Ränder der höheren BZ senkrecht auftrifft.

### 6.3.7 Messung

Für die experimentelle Bestimmung von Fermi-Flächen 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 weitere. Zu den wichtigsten Methoden gehört die Photoemissionsspektroskopie, welche die Messung von besetzten Bändern ermöglicht.

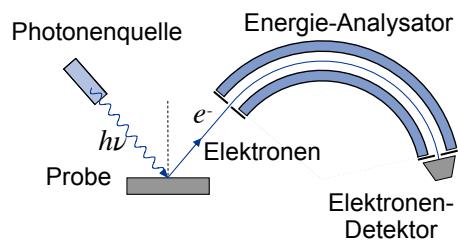


Abbildung 6.25: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie.

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 ( $\hbar\omega < 100$  eV), SXPS ( $\hbar\omega > 100$  eV), XPS ( $\hbar\omega > 1000$  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 Photonenergie  $\hbar\omega$  erhöht. Ist diese Energie hoch genug, so kann das Elektron das Metall verlassen. Die Überschussenergie

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

wird in kinetische Energie umgewandelt. Hier stellt  $\mathcal{E}_{bind}$  die Bindungsenergie bezüglich der

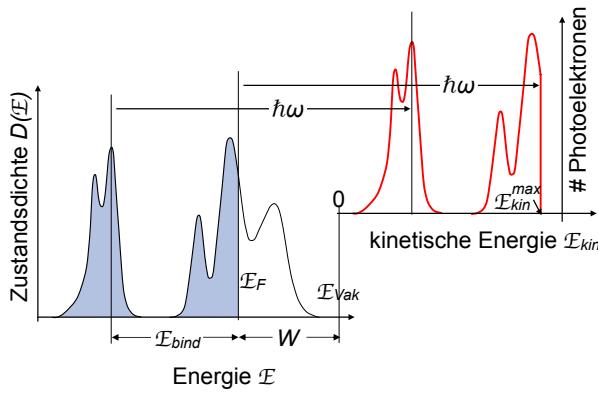


Abbildung 6.26: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie.

Fermifläche und  $W$  die Austrittsarbeit dar. Da der Ausgangszustand besetzt sein muss, tragen hierzu nur die Zustände unterhalb der Fermienergie  $E_F$  bei.

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

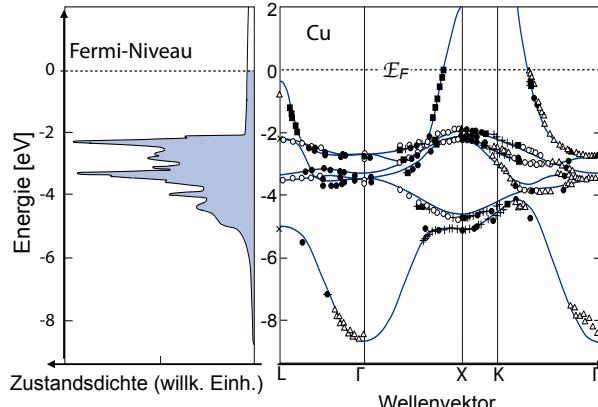


Abbildung 6.27: Bandstruktur von Kupfer.

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  $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^1$ . 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.

### 6.3.8 Zustandsdichte und Bandlücke

Viele Experimente zur Messung der Fermifläche nutzen externe elektrische oder magnetische Felder. Dabei nutzt man die Tatsache, dass die Geschwindigkeit der Elektronen von der Krümmung der Fermi-Fläche abhängt.

$$|\vec{\nabla}_{\vec{k}}\mathcal{E}(\vec{k})| = \frac{d}{dk_{\perp}}\mathcal{E}(\vec{k}) = \hbar v_G \frac{\vec{k}_{\perp}}{|\vec{k}_{\perp}|}. \quad (6.5)$$

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 Fermi-Fläche zu rekonstruieren.

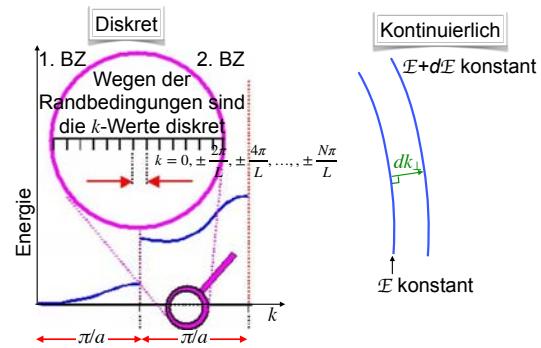


Abbildung 6.28: Links: diskrete Zustandsdichte in 1D. Rechts: Kontinuierliche Zustandsdichte in 3D.

Für die Bestimmung der Zustandsdichte nutzen wir, dass die  $k$ -Werte für periodische Randbedingungen diskret sind ( $\rightarrow$  Abb. 6.28 links). Wir betrachten einen linearen 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 innerhalb der 1. BZ und jede primitive Einheitszelle trägt mit einem unabhängigen  $k$ -Wert und 2 Zuständen (Spin!) zu jedem Energieband bei.

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

$$D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{\mathcal{E}}^{\mathcal{E}+d\mathcal{E}} d^3k$$

geschrieben werden. Hier stellt  $D(\mathcal{E}) = \frac{2V}{(2\pi)^3}$  die Zustandsdichte im  $\mathcal{E}$ -Raum dar und das Integral läuft über das gesamte Volumen zwischen den beiden Flächen  $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ .

Gemäß Gleichung (6.5) und Abb. 6.28 kann das Volumenelement  $d^3k$  geschrieben werden als

$$dk^3 = d\mathcal{E} \frac{dS_E}{\hbar v_g}.$$

Hier stellt  $dS_E$  ein Flächenelement auf der Energiefläche  $\mathcal{E}_k$  dar. Damit wird

$$D(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{2V}{(2\pi)^3 \hbar} d\mathcal{E} \int_{\mathcal{E}=\text{const}} \frac{dS_E}{v_g}.$$

Die Zustandsdichte ist also indirekt proportional zur Gruppengeschwindigkeit, wie bereits bei den Phononen.

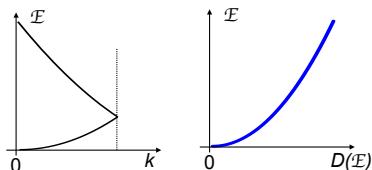


Abbildung 6.29: Dispersion und Zustandsdichte für freie Elektronen.

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

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 jede der beiden Bänder  $2N$  Zustände, wobei  $N$

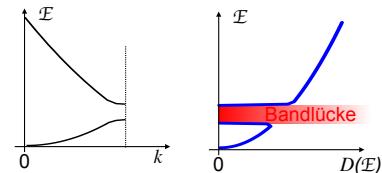


Abbildung 6.30: Dispersion und Zustandsdichte für Elektronen in Bändern.

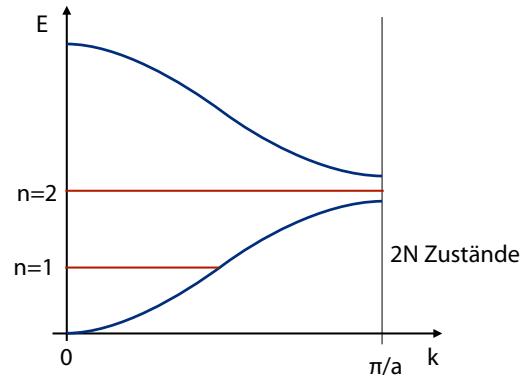


Abbildung 6.31: In einem Band finden maximal  $2N$  Elektronen Platz.

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 ( $n = 1$  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 (bcc Struktur) enthält 2 Atome, welche jeweils 1 Elektron beitragen. Die Zahl der Spin-Zustände ist doppelt so groß, so dass wir die Anzahl Zustände gleich der Anzahl Atome setzen können. 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

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

Somit liegt die Fermikugel vollständig innerhalb der ersten BZ.

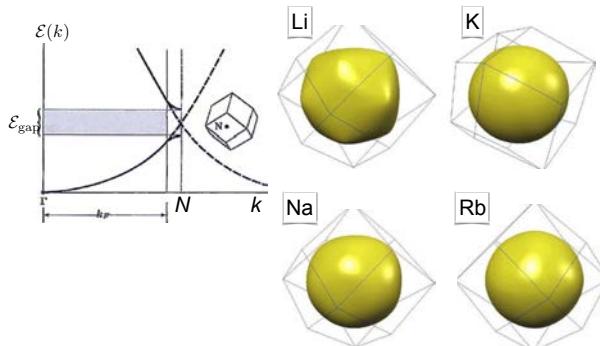


Abbildung 6.32: Fermiflächen der Alkaliatome.

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.

### 6.3.10 Einwertige Edelmetalle

Die einwertigen Edelmetalle Cu, Ag und Au kristallisieren in einer kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc). Dadurch reichen ihre Fermiflächen näher an den Rand der Brillouin-Zone als im Fall der Alkaliatome.

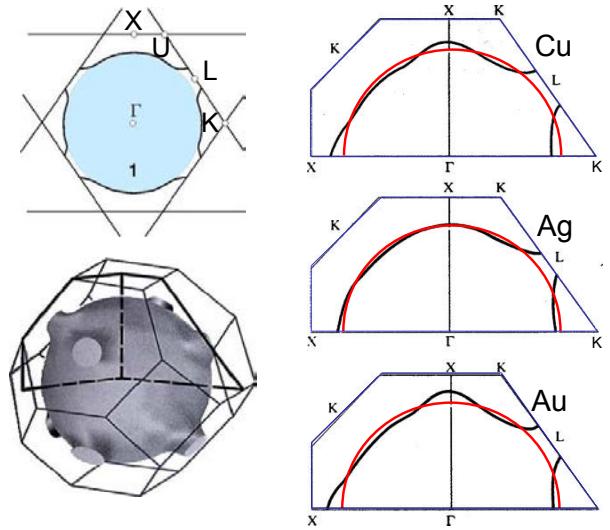


Abbildung 6.33: Fermiflächen der einwertigen Edelmetalle mit fcc-Struktur.

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.

### 6.3.11 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,  $\sum_i \vec{k}_i = 0$ .

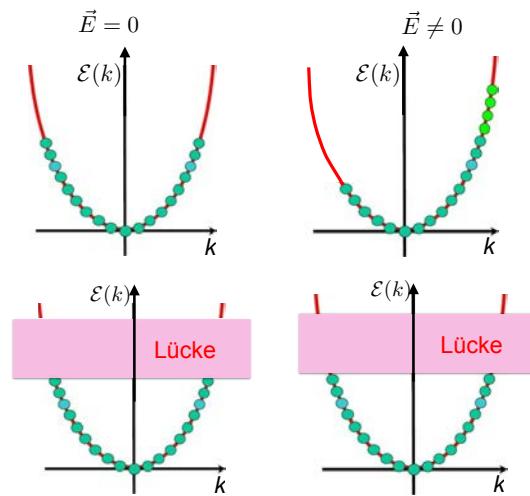


Abbildung 6.34: Einfluss der Bandlücke auf die Beweglichkeit der Elektronen. Die obere Reihe beschreibt freie Elektronen, die untere ein gefülltes Band unterhalb der Bandlücke.

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.

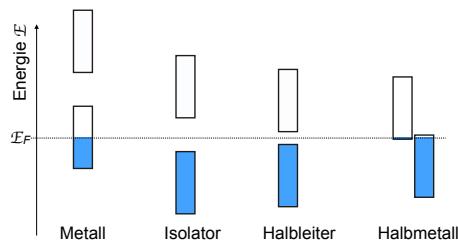


Abbildung 6.35: Bandlücke und Besetzung für Metall, Isolator, Halbleiter und Halbmetall.

Daraus folgt die qualitative Unterscheidung der Materialien in Metalle und Isolatoren: Bei Me-

tallen 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 Potenzials 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.

### 6.3.12 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.

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

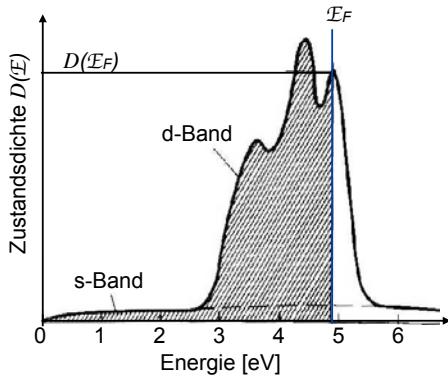


Abbildung 6.36: Überlappende Bänder.

## 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

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

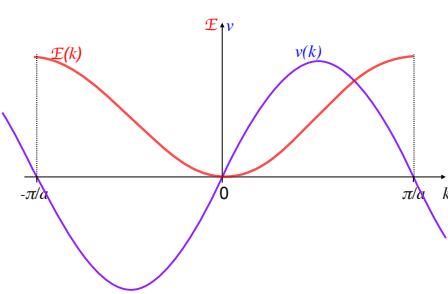


Abbildung 6.37: Energie und Geschwindigkeit als Funktion der Wellenzahl.

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

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \left[ \vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right] = \vec{F}, \quad (6.6)$$

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 (6.6) 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

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

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

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

Die inverse Masse ist somit proportional zur Krümmung des Bandes.

Abb. 6.38 zeigt den Verlauf der effektiven Masse in der ersten BZ. Sie bleibt relativ konstant

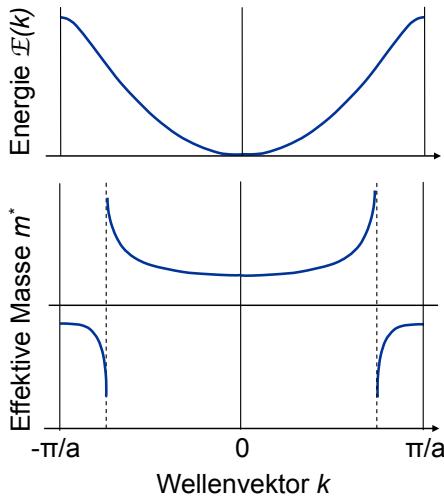


Abbildung 6.38: Dispersion und effektive Masse in der ersten BZ.

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.

#### 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.

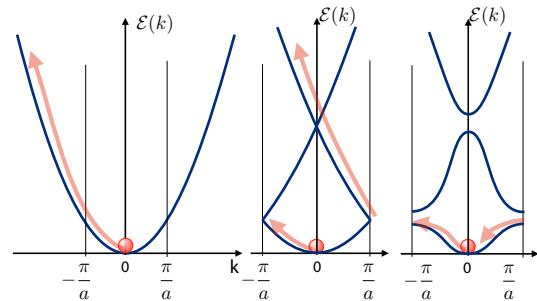


Abbildung 6.39: Bloch-Oszillationen.

Abb. 6.39 zeigt, wie diese Zustände 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. 6.39). 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.

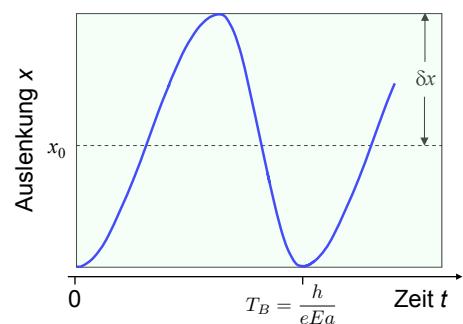


Abbildung 6.40: Auslenkung eines Elektrons als Funktion der Zeit während einer Bloch-Oszillation.

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

$$\frac{2\pi}{a} = \frac{1}{\hbar} e E T_B.$$

Dies kann man auch ausdrücken als die Frequenz  $\omega_B$  des Bloch-Oszillators:

$$\omega_B = \frac{2\pi}{T_B} = \frac{e E a}{\hbar}.$$

Bei einer Feldstärke von  $E = 10^6$  V/m und einer Periode von  $a = 10^{-10}$  m erhalten wir eine Blochfrequenz von  $\omega_B = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  ( $\approx 24$  GHz) und damit einer Periode von  $T_B = 4.2$  ps. 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.