



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Physik der kondensierten Materie

Kapitel 8 – Elektronen im periodischen Potential

Ulrich Schwarz
Experimentelle Sensorik
Institut für Physik, TU Chemnitz

Sommersemester 2019

Elektronen im periodischen Potential

Inhalt:

Elektronische Struktur von Kristallen

- 8.1 Bloch Theorem
- 8.2 Das fast freie Elektronengas
- 8.3 Stark gebundene Elektronen („tight binding“)
- 8.4 Metalle, Isolatoren, Halbleiter
- 8.5 Fermiflächen
- 8.6 Zustandsdichte

Ladungstransport

- 8.6 Semiklassisches Modell
- 8.7 Bewegung im elektrischen Feld
- 8.8 Streuprozesse
- 8.9 Boltzmann-Transportgleichung
- 8.10 Bewegung im elektrischen und magnetischen Feld

Siehe Ashcroft/Mermin (8-15), Ibach/Lüth (Kap. 7-7.5, 9-9.7)
und Gross/Marx (Kap. 7.3, Kap 8 & 9) etc.

Grenzen des Modells des freien Elektronengases

Ungenauigkeiten bei Transportprozessen

- Gemessener Hall-Koeffizient weicht stark vom Modell ab (Größe, Vorzeichen, Feld-Abh.)
- Abhängigkeit des Magnetowiderstands vom Feld fehlt
- Größe und Vorzeichen des thermoelektrischen Effekts
- Wiedemann-Franz Gesetz $\kappa/\sigma T = const.$ weicht bei tiefen Temperaturen ab
- Temperaturabhängigkeit der DC Leitfähigkeit σ (und damit Streuzeit τ)
- Richtungsabhängigkeit der Leitfähigkeit
- AC Leitfähigkeit (Reflektivität und Farbe von Metallen)

Ungenauigkeiten bei thermodynamischen Eigenschaften

- Falsche Voraussage für die Größe des linearen Terms der spezifischen Wärme
- Falsche Voraussage für den kubischen Term der spezifischen Wärme
- Kompressibilität von Metallen

Grundsätzlich offene Fragen

- Anzahl der Leitungselektronen
- Warum sind einige Elemente Isolatoren?

Annahmen des freien Elektronengas Modells

Freie Elektronen

Vernachlässigung des periodischen Potentials der Ionenrümpfe des Baravis-Gitters

Unabhängige Elektronen

Keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen

Relaxationszeit-Näherung

Streuzeit τ hängt nicht von der Konfiguration der Elektronen bei der Streuung ab

8.1 Bloch Theorem

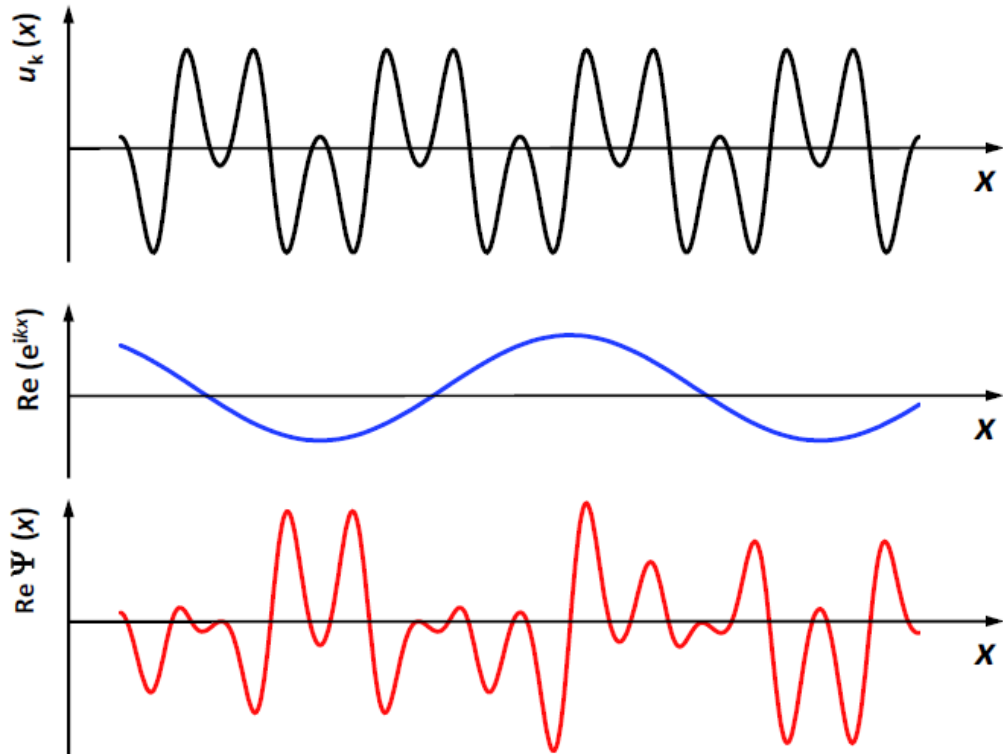
Die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung für ein periodisches Potenzial sind durch das Produkt von ebenen Wellen $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ mit einer gitterperiodischen Funktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ gegeben.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{mit} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$



Felix Bloch (1905–1983), Nobelpreis für Physik 1952
Gross, Marx

Konstruktion einer Blochwelle



Bloch Theorem – Beweis II

Ausgangspunkt ist die periodische Struktur des Kristalls (Bravais Gitter).

Diese Translations-Invarianz bedeutet, dass das durch die Kerne (oder positiv geladenen Ionen-Rümpfe) gegebene Potential $V(\vec{r})$ des Gitters auch translationsinvariant ist:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$$

Mit $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$, $n_i \in \mathbb{Z}$ und den Gittervektoren \vec{a}_i des Kristalls.

Dieses periodische Potential $V(\vec{r})$ kann durch harmonische Funktionen beschrieben werden (Fourier-Synthese):

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}}$$

Die \vec{G} sind die Gittervektoren des reziproken Gitters: $\vec{G} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$ mit $h, k, l \in \mathbb{Z}$ und der Basis des reziproken Gitters $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$.

Die komplexen Zahlen $V_{\vec{G}}$ sind die Fourier-Koeffizienten von $V(\vec{r})$:

$$V_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{EZ}} \int_{V_{EZ}} V(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} d\vec{r}$$

V_{EZ} : Volumen der Elementarzelle.

Bloch Theorem – Beweis II

Nebenbemerkungen (siehe Ashcroft & Mermin, Gl. 8.34 und 8.35):

Da das abgeschirmte Coulomb-Potential $V(\vec{r})$ reell ist, gilt:

$$V_{-\vec{G}} = -V_{\vec{G}}^*$$

Wenn der Kristall inversionssymmetrisch ist, sind die Fourier-Koeffizienten reell, und es gilt:

$$V_{-\vec{G}} = V_{\vec{G}} = V_{\vec{G}}^*$$

Generell kann der Energie-Ursprung so gewählt werden, dass der Koeffizient $V_{\vec{G}=0} = 0$ verschwindet.

Bloch Theorem – Beweis II

Für diesen Beweis werden Wellenfunktionen in ebenen Wellen entwickelt (d.h. als Summe harmonischer Funktionen geschrieben):

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Diese Darstellung ist erst einmal generell möglich (Entwicklung in orthogonale Funktionen). Aber sie ist auch oft (also nicht nur hier für den Beweis) sehr hilfreich, weil sich die Wellenfunktionen oft in guter Näherung durch wenige Fourier-Komponenten darstellen lassen. In einer analytischen oder numerischen Berechnung reichen oft wenige von Null verschiedene Koeffizienten $c_{\vec{k}}$ aus, um die Wellenfunktion zu beschreiben.

Wir nehmen wieder (wie bei den Phononen) periodische (Born-von-Karman) Randbedingungen an:

$$\Psi(r + N_i a_i) = \Psi(r) \quad \text{für einen Kristall mit Kantenlängen} \quad N_i a_i = L_i$$

und N_i Elementarzellen in Richtung i .

Damit nehmen die Wellenvektoren \vec{k} nur diskrete Werte an:

$$\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3 \quad \text{mit } x_i = \frac{m_i}{N_i} \text{ und } m_i \in \mathbb{Z}$$

Bloch Theorem – Beweis II

Mit dem Fourier-Ansatz ergibt sich für die kinetische Energie:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

und für die potentielle Energie:

$$V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = \left(\sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}} \right) \left(\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \right)$$

$$= \sum_{\vec{G}, \vec{k}} V_{\vec{G}} c_{\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}}$$

Substitution $k' = G + k$ (*)

$$= \sum_{G, k'} V_G c_{k'-G} e^{ik'r}$$

(*) im Folgenden spare ich mir die Kennzeichnung der Vektoren mit „ \rightarrow “

Bloch Theorem – Beweis II

Mit einer weiteren Umbenennung von G und k' zu G' und k werden kinetische und potentielle Energie in die stationäre Schrödinger-Gleichung $H\Psi = E\Psi$ eingesetzt.

$$\sum_k e^{ikr} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) c_k + \sum_{G'} V_{G'} c_{k-G'} \right\} = 0$$

Weil die harmonischen Funktionen e^{-ikr} eine orthonormale Basis bilden, zerfällt das in N unabhängige Gleichungen, d.h. für jedes beliebige k muss der Term in den geschweiften Klammern Null sein.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) c_k + \sum_{G'} V_{G'} c_{k-G'} = 0$$

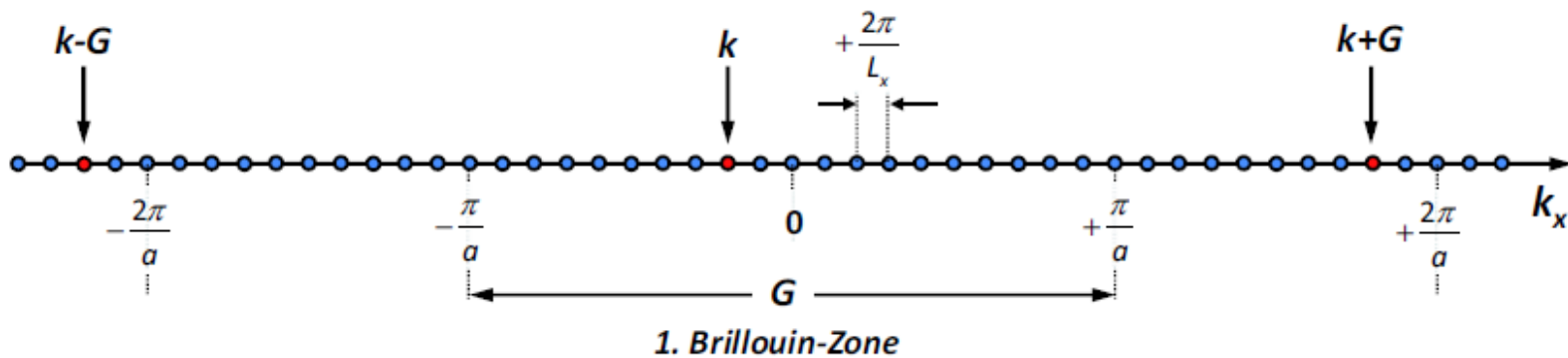
Für jedes k hat diese Gleichung mehrere Lösungen, die mit einem Band-Index n durchnummeriert werden.

In dieser Gleichung tauchen nur Koeffizienten c_k auf, die sich um reziproke Gittervektoren unterscheiden (also nur ein Bruchteil aller c_k). Siehe nächste Folie.

Wenn man für alle k die Gleichung löst und die $E_n(k)$ bestimmt, erhält man die Dispersionsrelation (d.h. Impuls und Energie aller möglichen Elektronen-Zustände im Gitter).

Bloch Theorem

Wellenvektoren und Vektoren des Reziproken Gitters, die zur Konstruktion einer Blochwelle dienen:



Bloch Theorem – Beweis II

Durch die Ersetzung von k durch $k-G$ mit einem bestimmten G kann die Dispersionsrelation in die 1. BZ zurückgefaltet werden (im zweiten Term wurde G' mit $G'-G$ ersetzt):

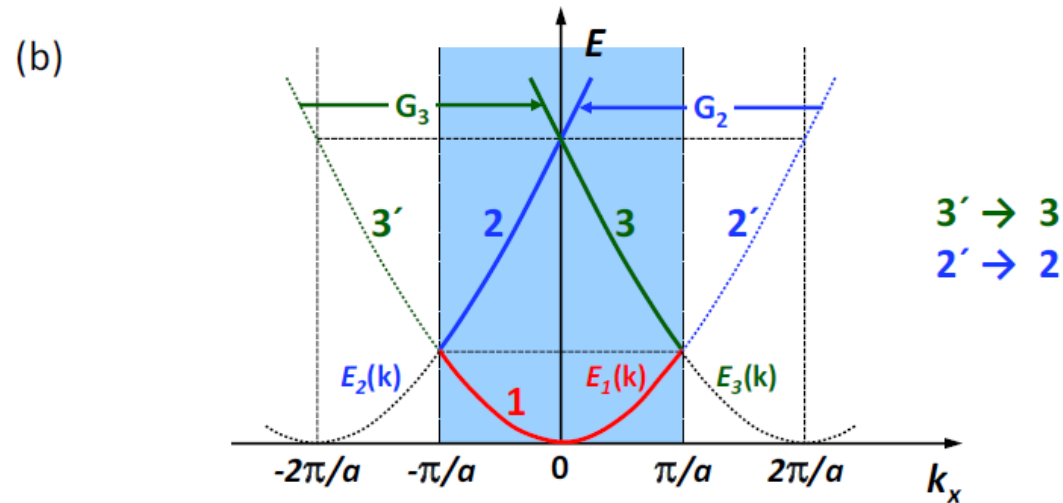
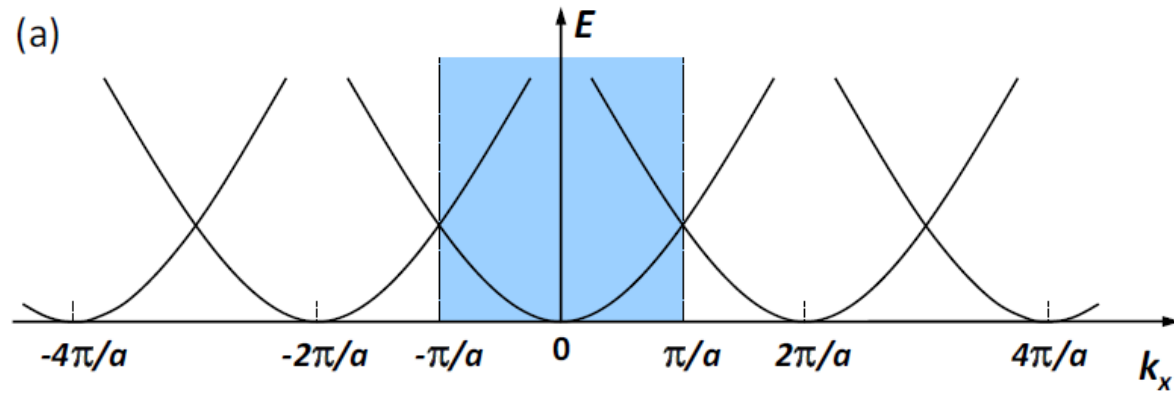
$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k - G)^2 - E \right) c_{k-G} + \sum_{G'} V_{G'-G} c_{k-G'} = 0$$

Durch diese Umindizierung ändern sich die Lösungen des Gleichungssystems (und damit die Dispersion und die Wellenfunktionen) nicht. Es werde nur die Zweige der Dispersion über k -Vektoren in der 1. BZ dargestellt (siehe die nächsten beiden Folien).

Man spricht von ausgedehntem und (auf die 1. BZ) reduzierten Zonen-Schema der Dispersionsrelation.

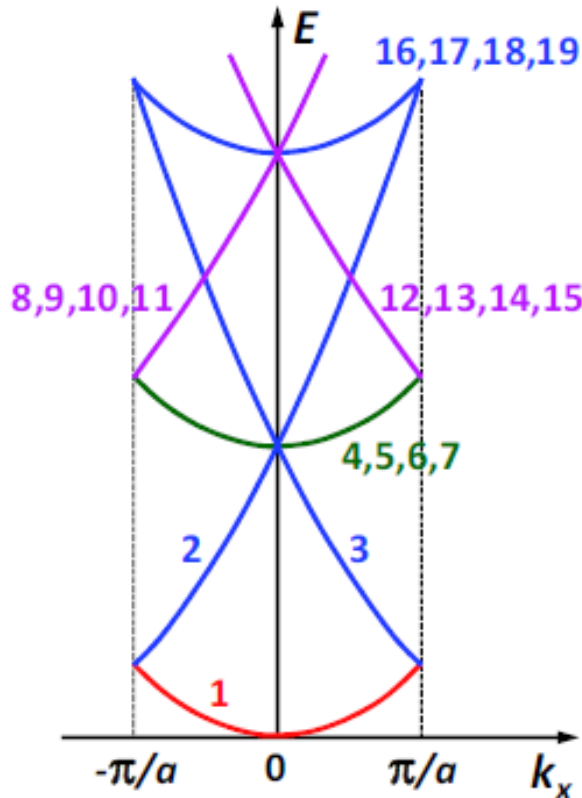
Energiebänder

Frei Elektronen und Symmetrie



$$E(\mathbf{k} + \mathbf{G}') = E(\mathbf{k})$$

Reduziertes Zonenschema



Reduziertes Zonenschema für ein freies Elektronengas in einem einfach kubischen Gitter mit Gitterkonstante a .

Dargestellt ist $E_n(k)$ nur entlang k_x innerhalb der 1. Brillouin-Zone

Bloch Theorem – Beweis II

Für ein bestimmtes k sind in der allgemeinen Entwicklung in harmonischen Funktionen

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

(wie gezeigt) nur die c_{k+G} ungleich Null, die sich jeweils um reziproke Gittervektoren unterscheiden. Damit ist

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}) &= \sum_G c_{k-G} e^{i(k-G)r} \\ &= e^{ikr} \sum_G c_{k-G} e^{-iGr}\end{aligned}$$

Der Summenterm ist eine Überlagerung (Fourier-Synthese) von gitterperiodischen harmonischen Funktionen. Damit hat dieser Term die selbe Periodizität (oder Translations-Invarianz) wie das Bravais Gitter. Damit kann die Wellenfunktion geschrieben werden als:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{ikr} u(r)$$

Damit ist der zweite Beweis des Bloch Theorems abgeschlossen.

Aber, wie gesagt, diese Entwicklung in harmonische Funktionen ist allgemein nützlich. Auf dieser Entwicklung basieren viele Fourier-Methoden oder spektrale Methode.

Bloch Theorem – Beweis II

Bemerkung zum Impuls:

Anwendung des Impuls-Operators auf die Bloch-Wellenfunktion:

$$\begin{aligned} -i\hbar \nabla \Psi_{n,k} &= -i\hbar \nabla \left(e^{ikr} u(r) \right) \\ &= \hbar k \Psi_{n,k} - i\hbar e^{ikr} \nabla u(r) \end{aligned}$$

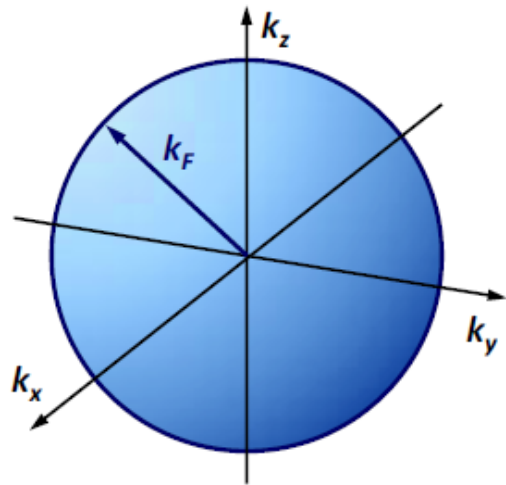
Die Bloch-Wellenfunktion ist also kein Eigenzustand zum Impuls-Operator.

Trotzdem ist der Wellenvektor k eine sinnvolle Größe. Man spricht von quasi-Impuls oder Kristall-Impuls.

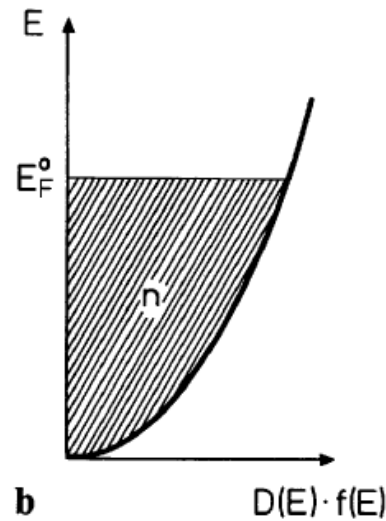
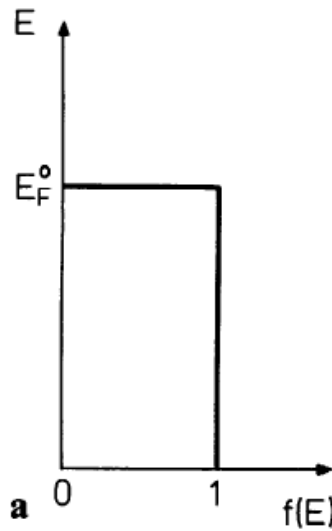
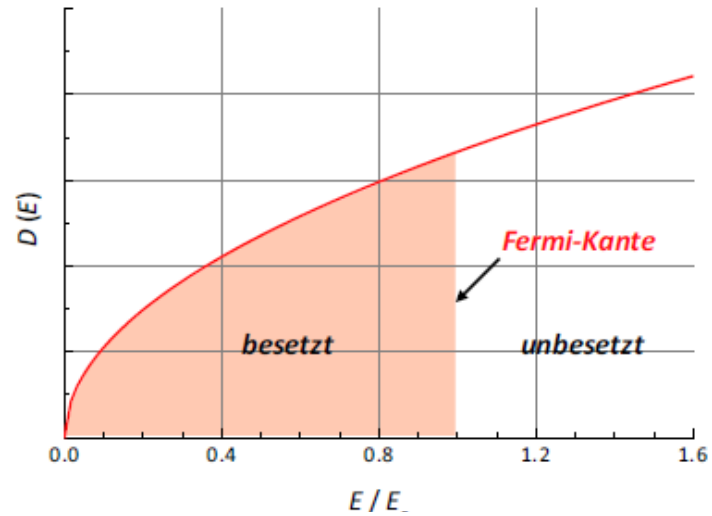
Die mittlere Geschwindigkeit eines Elektrons erhält man analog zur Gruppengeschwindigkeit über den Gradient der Dispersionsrelation:

$$v_n(k) = -\frac{1}{\hbar} \nabla_k E_n(k)$$

Zur Erinnerung: Fermikugel und Fermienergie



Gross, Marx

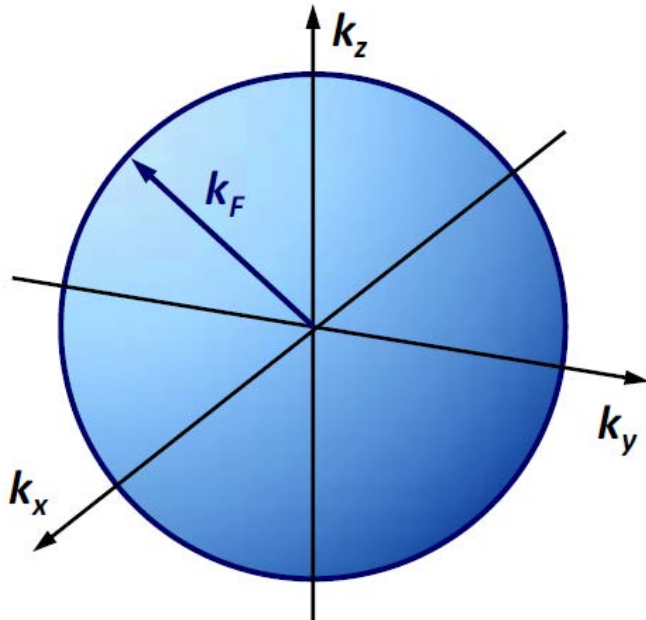


Ibach, Lüth

8.4 Fermi-Flächen von Metallen

Fermi-Fläche $E(k) = E_F$ trennt bei $T = 0$ besetzte von unbesetzten Zuständen
Form der Fermi-Fläche: bestimmt Eigenschaften von Metallen (mit)

Modell des freien Elektronengases



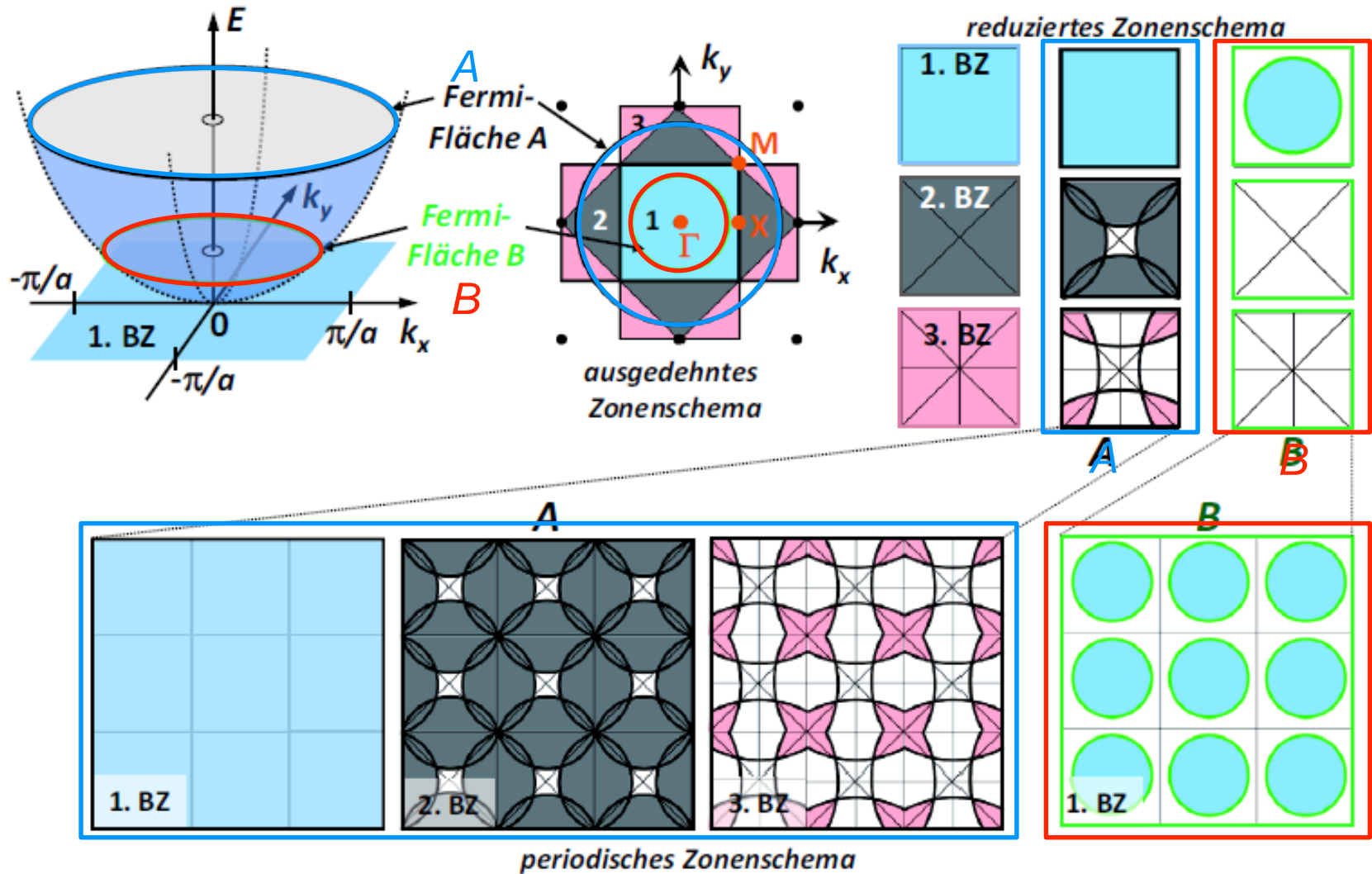
Fermi-Kugel

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

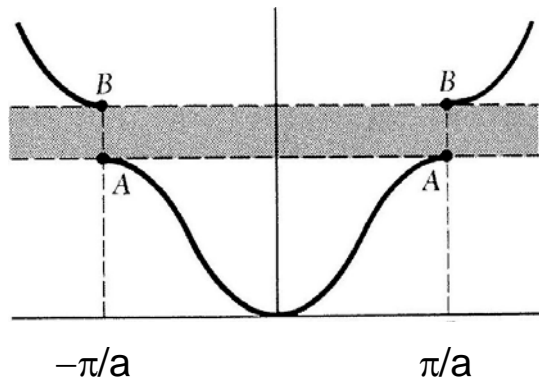
Wie sehen die Fermi-Flächen in Metallen aus?

Fermi-Fläche eines quadratischen Gitters

Hier für Kristallelektronen (ohne periodisches Potential)



Näherung quasifreier Elektronen

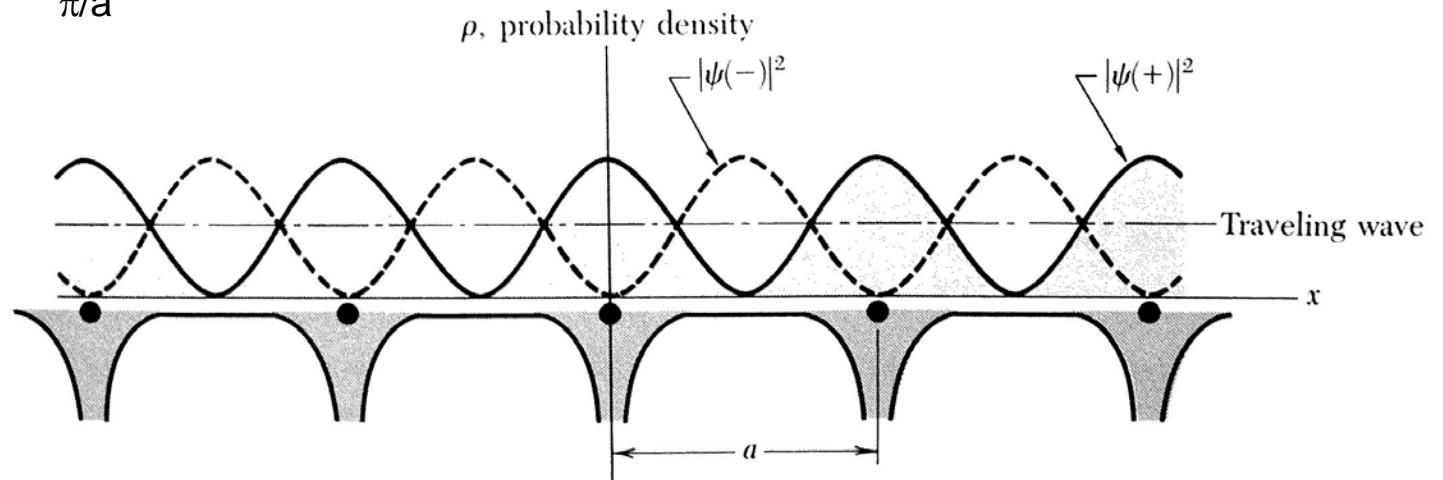


zone boundary $k=\pi/a$ or $\lambda=2a$, wavelength matches lattice constant

A: maximum overlap of core (+) and electron (-) wave function
→ lowering of energy

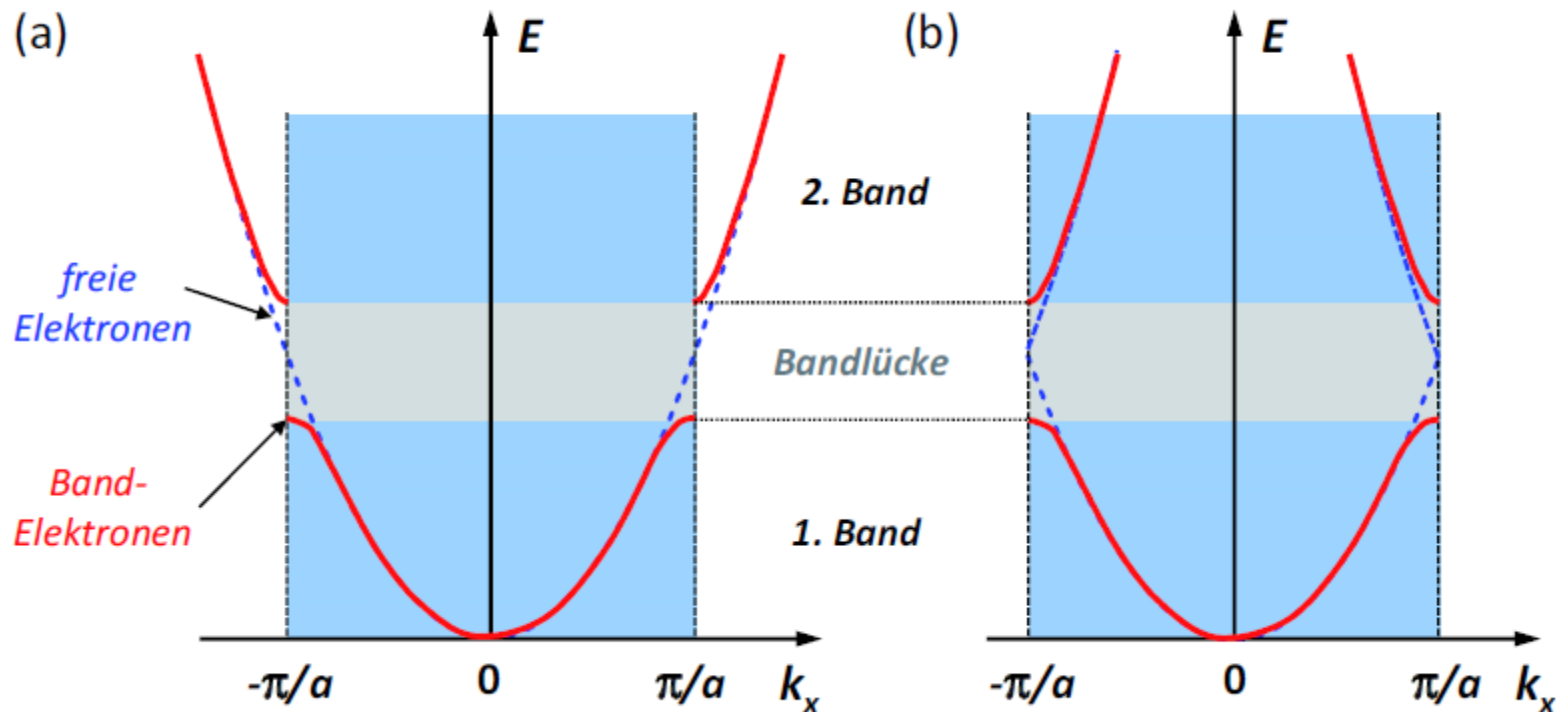
B: minimum overlap of core (+) and electron (-) wave function
→ rising of energy

→ band gap

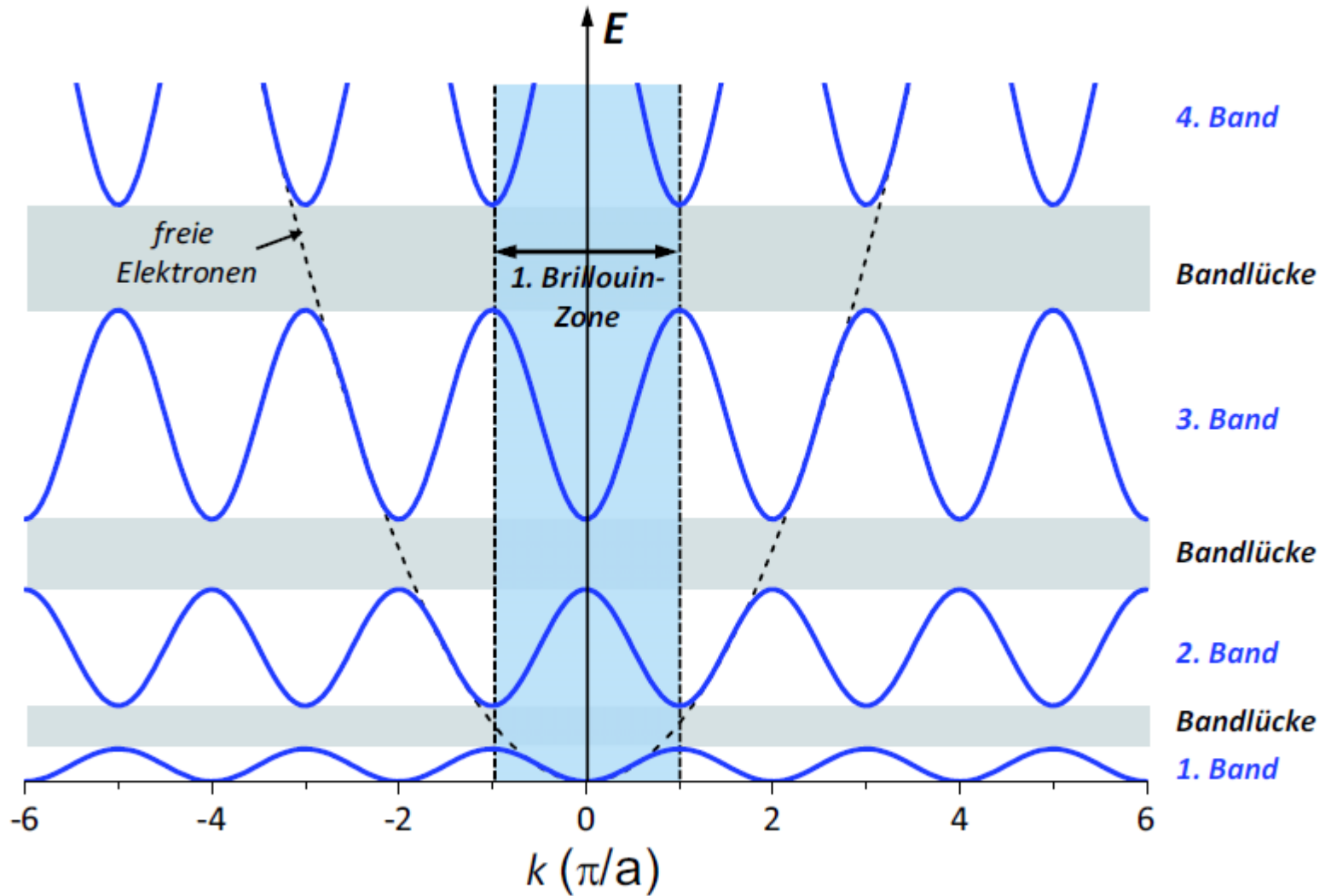


Näherung quasifreier Elektronen

Aufspalten der Energieparabel des freien Elektrons (gestrichelt) an den Rändern der ersten Brillouin-Zone (im eindimensionalen Problem).

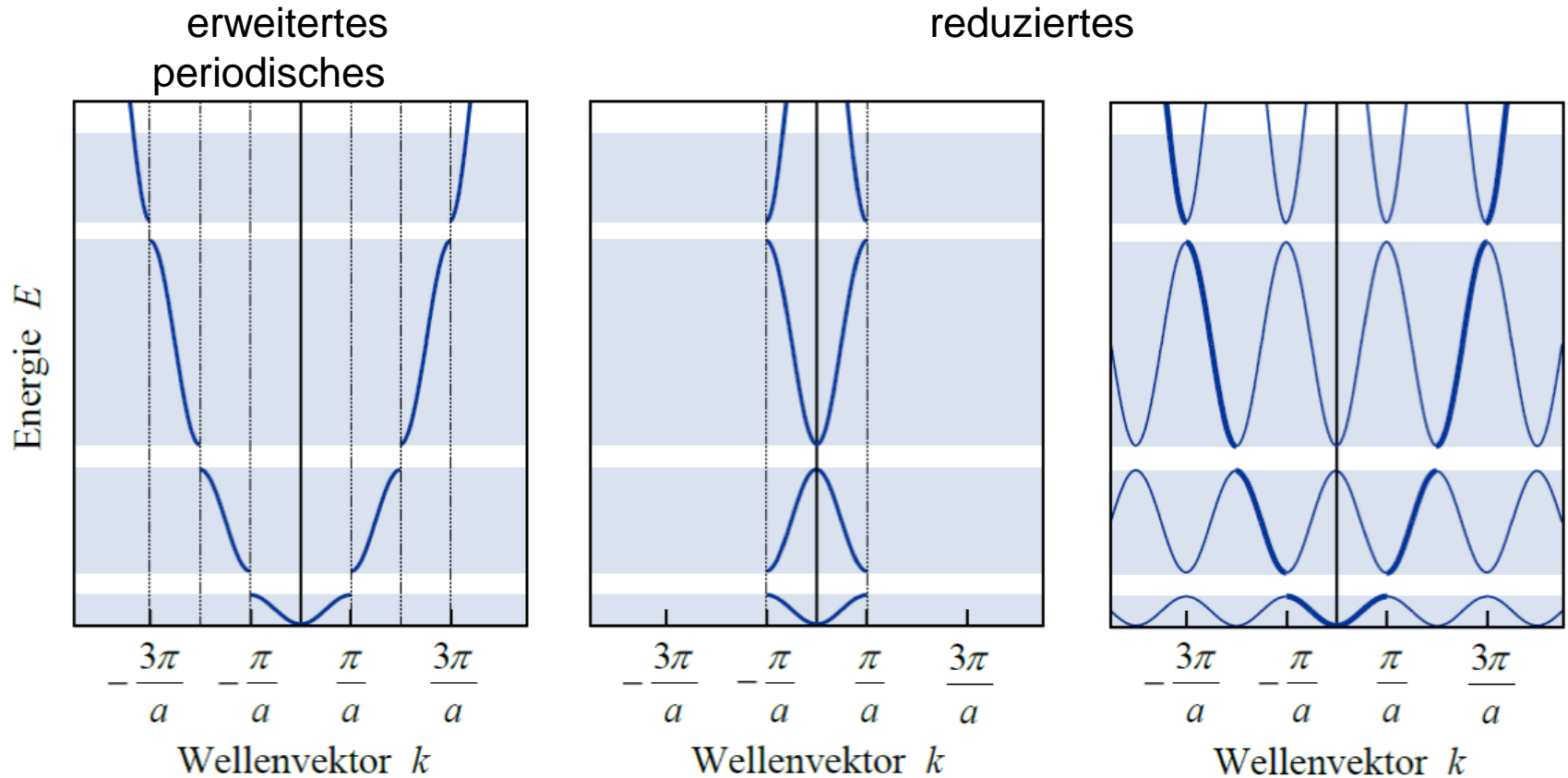


Näherung quasifreier Elektronen

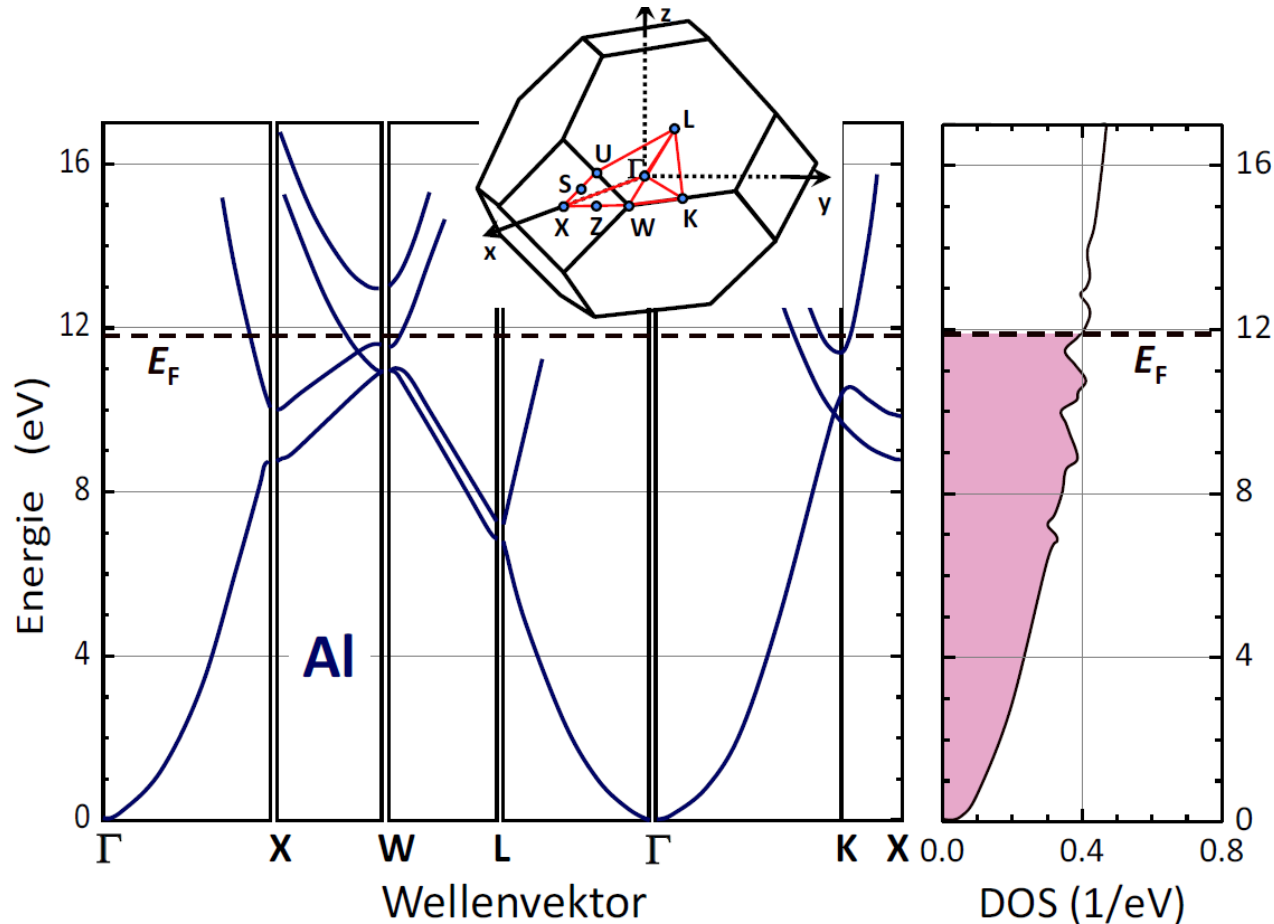


Vergleichen von Zonenschemata

Zonenschema



Beispiele für Bandstrukturen: Aluminium



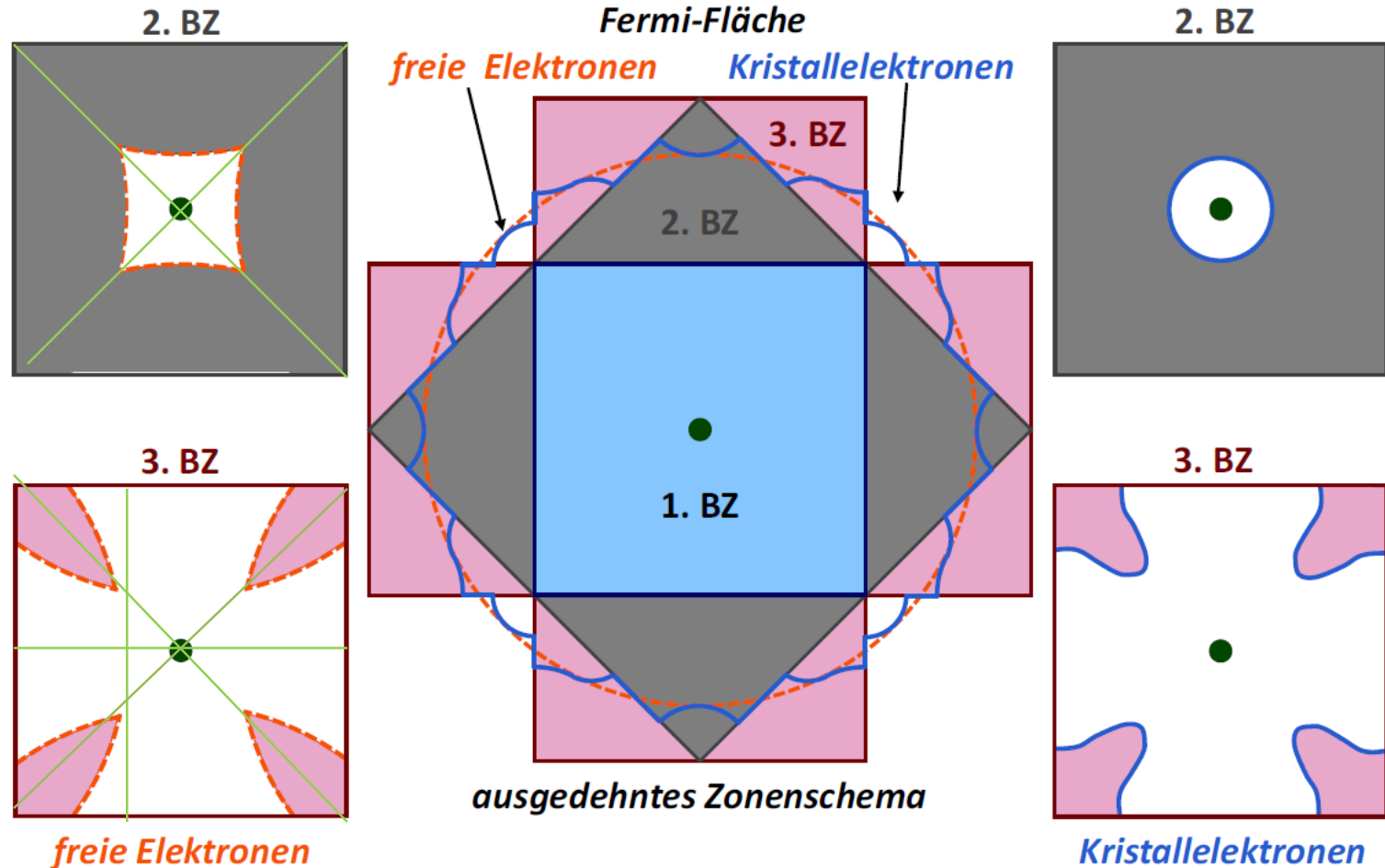
In guter Näherung durch Modelle für freie Elektronen beschrieben:

$$E(\mathbf{k}) \text{ fast parabolisch, Zustandsdichte } \propto E^{1/2}$$

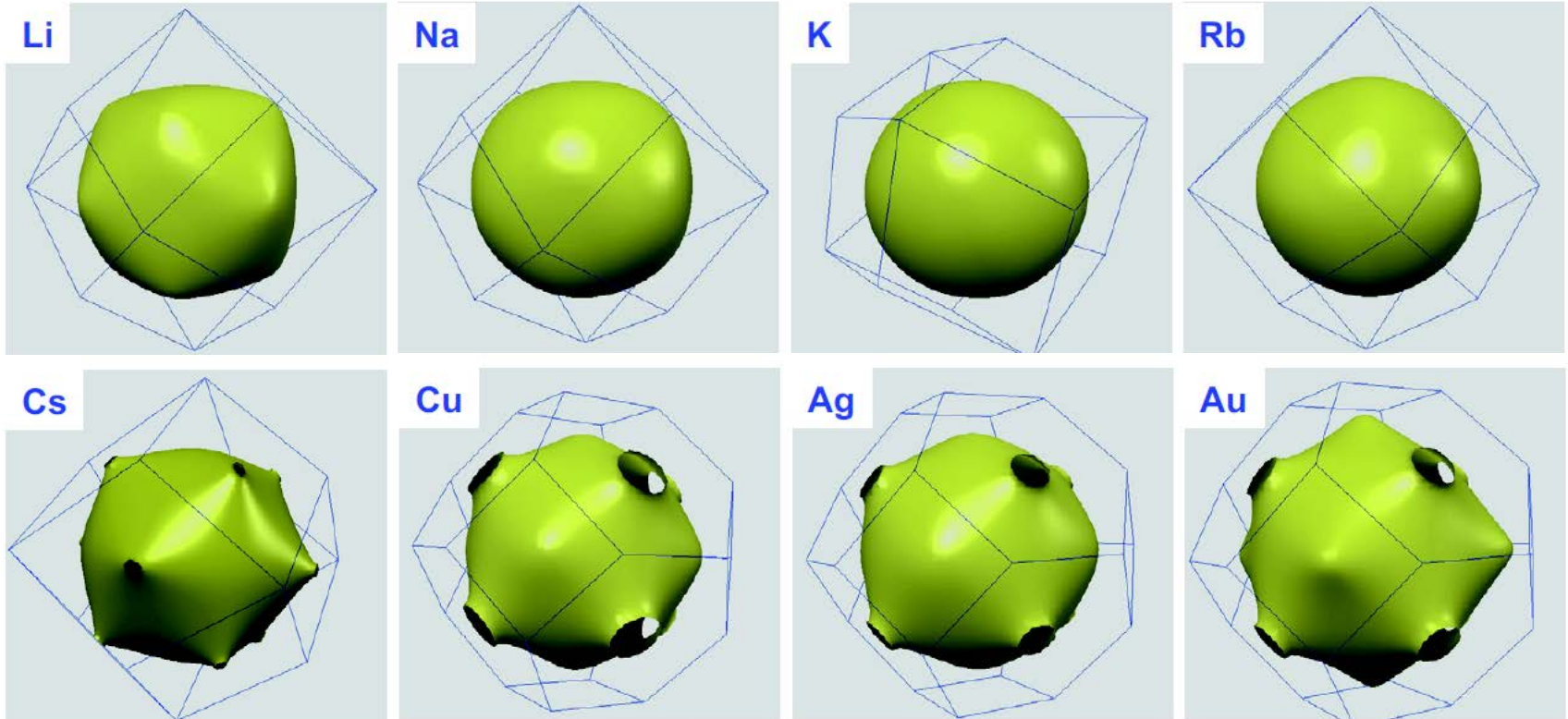
Die Bandlücken an den Zonenrändern sind relativ klein

Konstruktion der Fermi-Fläche – Quadratisches Gitter

Qualitativer Verlauf der Fermi-Flächen von freien Elektronen (links) und Kristallelektronen (rechts) für ein quadratisches Gitter.



Fermi-Flächen von einfachen Metallen



Weil die Alkalimetalle (Li, ..., Cs) nur ein Valenzelektron pro Atom haben, liegen die Ränder der ersten Brillouinzone fern von der fast kugelförmigen Fermifläche

Fermi-Fläche von Na ist fast kugelförmig, Cs um etwa 10% verformt.

Cu, Ag, und Au (und auch Cs) weichen stärker von freien Elektronen ab: Fermiflächen berühren Rand der BZ → biegen sich wg. des Gitterpotentials ($dE/dk=0$) auf

Quasi-freie Elektronen

Annahme: $V(\vec{r})$ ist klein im Vergleich zur kinetischen Energie des freien Elektrons.

Dann kann die Dispersionsrelation der quasi-freien Elektronen in guter Näherung in Störungsrechnung niedriger Ordnung berechnet werden.

Die Wellenfunktion wird durch eine Bloch-Welle beschrieben:

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}) &= \sum_G c_{k-G} e^{i(k-G)r} \\ &= e^{ikr} \sum_G c_{k-G} e^{-iGr}\end{aligned}$$

1. Fall: Störungsrechnung, wenn keine Entartung vorliegt.

Ausgehend von einem Zustand auf der Dispersionsrelation des freien Elektrons, wird der Einfluss aller anderen Zweige der Dispersionsrelation auf den Zustand in Störungsrechnung untersucht.

Keine Entartung heißt, dass der Energieabstand zwischen untersuchtem Zustand und den anderen Zweigen sehr viel größer ist, als das Potential $V(\vec{r})$. Letzteres ist ortsabhängig, „sehr viel größer“ bezieht sich auf die Amplitude des Potentials $V(\vec{r})$, also z.B. Maximum – Minimum.

Quasi-freie Elektronen

Untersuchung des Einflusses des periodischen Potentials auf eine bestimmte Wellenfunktion

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{G_1} c_{k-G_1} e^{i(k-G_1)r}$$

für ein bestimmtes k ; dabei wird G_1 so gewählt, dass $k - G_1$ in der 1. BZ liegt.

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung für den Koeffizienten zu $k - G_1$:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k - G_1)^2 - E \right) c_{k-G_1} + \sum_G V_{G-G_1} c_{k-G} = 0$$

Und für die anderen Koeffizienten:

$$c_{k-G} = \underbrace{-\frac{V_{G_1-G} c_{k-G_1}}{E - E_{k-G}^0}}_{O(V)} - \underbrace{\sum_{G' \neq G_1} \frac{V_{G'-G} c_{k-G'}}{E - E_{k-G}^0}}_{O(V^2)}$$

0 in 1. bzw. 2. Ordnung von $V(\vec{r})$; dabei ist E_{k-G}^0 die Energie des freien Elektrons.

Quasi-freie Elektronen

Mit $\frac{V_{G_1-G}}{E-E_{k-G}^0}$ sehr klein ist, d.h. großem Abstand zum nächsten Zweig folgt

$$c_{k-G} \ll c_{k-G_1}$$

Oben einsetzen \rightarrow

$$(E - E_{k-G_1}^0)c_{k-G_1} = \sum_{G \neq G_1} \frac{V_{G-G_1}V_{G_1-G}}{E - E_{k-G}^0} c_{k-G_1} + O(V^3)$$

Mit $E \approx E_{k-G_1}^0$ folgt

$$E = E_{k-G_1}^0 + \sum_{G \neq G_1} \frac{|V_{G-G_1}|^2}{E_{k-G_1}^0 - E_{k-G}^0} + O(V^3)$$

D.h. die Energie unterscheidet sich erst in Störungsrechnung 2. Ordnung von der des freien Elektrons, wenn keine Entartung vorliegt.

Quasi-freie Elektronen

2. Fall: Störungsrechnung, wenn Entartung vorliegt, d.h. für Zustände auf der Dispersionsrelation nahe an den Kreuzungspunkten.

Mehrere Zustände sind dann näherungsweise entartet:

$$|E_{k-G}^0 - E_{k-G_2}^0| \approx O(V) \text{ für } G = G_1 \dots G_m$$

Alle anderen Zustände sind weit entfernt (\rightarrow Fall 1).

$$(E - E_{k-G_i}^0) c_{k-G_i} = \underbrace{\sum_{j=1..m} V_{G_j-G_i} c_{k-G_j}}_{\text{entartet}} + \underbrace{\sum_{G \neq G_1..G_m} V_{G-G_i} c_{k-G}}_{\text{nicht entartet}}$$

$$c_{k-G} = \frac{1}{E - E_{k-G}^0} \left(\underbrace{\sum_{j=1..m} V_{G_j-G} c_{k-G_j}}_{O(V)} + \underbrace{\sum_{G' \neq G_1..G_m} V_{G'-G} c_{k-G'}}_{O(V^2) \text{ weil } c_{k-G'} \ll c_{k-G_i}} \right)$$

Quasi-freie Elektronen

Einsetzen der c_{k-G} in die SG:

$$(E - E_{k-G_i}^0)c_{k-G_i} = \underbrace{\sum_{j=1..m} V_{G_j-G_i} c_{k-G_j}}_{O(V)} + \underbrace{\sum_{j=1..m} \left(\sum_{j=1..m} \frac{V_{G-G_i} V_{G_j-G}}{E - E_{k-G}^0} \right) c_{k-G_j}}_{O(V^2)} + O(V^3)$$

Nur der lineare Term wird behalten:

$$(E - E_{k-G_i}^0)c_{k-G_i} = \sum_{j=1..m} V_{G_j-G_i} c_{k-G_j}$$

Das ist ein gekoppeltes Gleichungssysteme für die c_{k-G_i} mit $i = 1..m$

Daraus folgen m Quantenzustände als Linearkombination:

$$\Psi_k(r) = \sum_{i=1..m} c_{k-G_i} e^{i(k-G_i)r}$$

Quasi-freie Elektronen

Einfachster Fall: (nur) zwei nahezu entartete Niveaus

$$(E - E_{k-G_1}^0) c_{k-G_1} = V_{G_2-G_1} c_{k-G_2}$$

$$(E - E_{k-G_2}^0) c_{k-G_2} = V_{G_1-G_2} c_{k-G_1}$$

Substitution: $q = k - G_1$ und $G = G_2 - G_1$

$$(E - E_q^0) c_q = V_G c_{q-G}$$

$$(E - E_{q-G}^0) c_{q-G} = V_{-G} c_q = V_G^* c_q$$

Entartung $E_q^0 \approx E_{q-G}^0$ bedeutet, dass $|q| \approx |q - G|$ und damit q und $q - G$ auf den Rändern der BZ liegen (Bragg-Ebene).

Der Einfluss des periodischen Potentials ist am stärksten für Elektronen-Zustände, die die Bragg-Bedingung für Streuung erfüllen.

Quasi-freie Elektronen

Lösung des Gleichungssystems:

$$\begin{vmatrix} E - E_q^0 & -V_G \\ -V_G^* & E - E_{q-G}^0 \end{vmatrix} = 0$$

Damit folgt

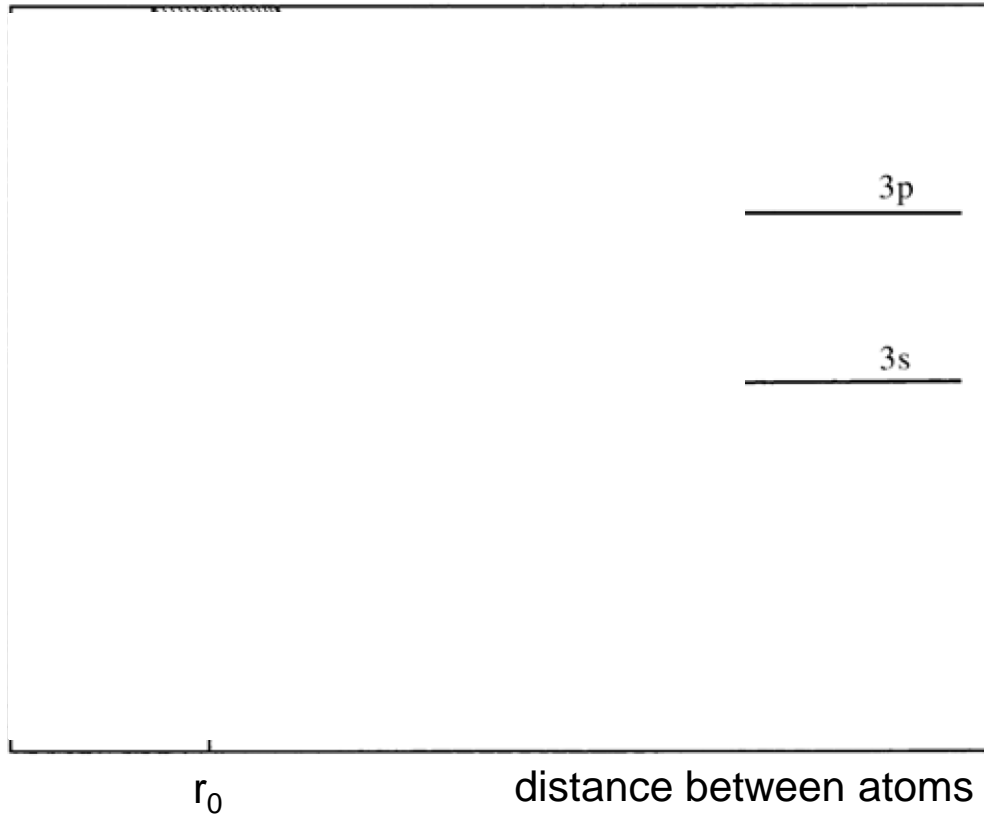
$$E = \frac{1}{2} (E_q^0 + E_{q-G}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{E_q^0 - E_{q-G}^0}{2}\right)^2 + |V_G|^2}$$

Am Rand der BZ gilt $E_q^0 \approx E_{q-G}^0$, damit folgt:

$$E = E_q^0 \pm |V_G|$$

Die Energie-Aufspaltung (Bandlücke) der Dispersionsrelation am Rand der BZ beträgt damit $2|V_G|$.

Tight-binding Näherung



Beispiel Silizium:

Elektronen-Konfiguration des Si-Atoms: $3s^2 3p^2$

- 2 Elektronen im s Orbital, 3. Schale
- 2 Elektronen im p Orbital, 3. Schale

N wechselwirkende Atome

→ Aufspaltung in N Niveaus

$N \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ → Energie-Bänder

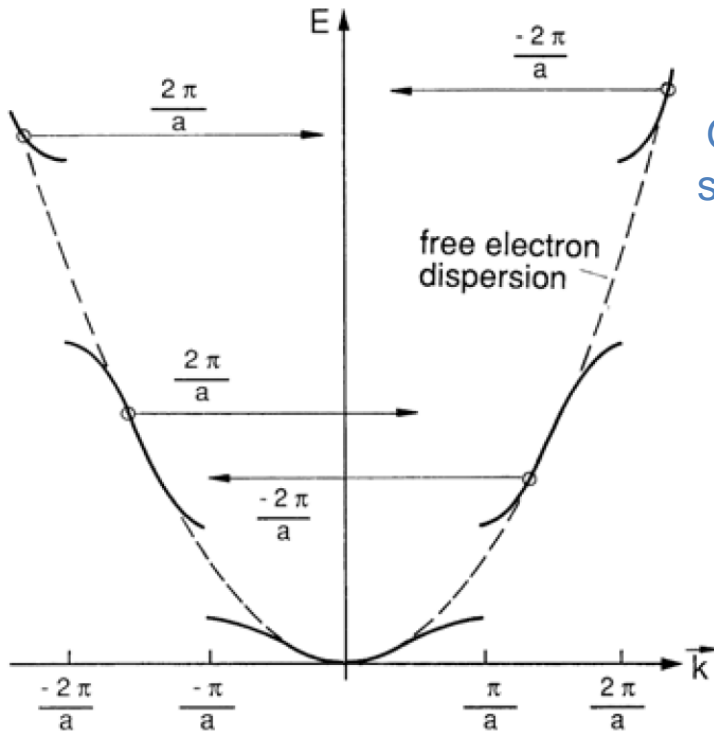
Sp³-Hybridisierung

4 Elektronen im Valenzband,

4 unbesetzte Zustände im Leitungsband

Näherungen: quasifreie vs. tight binding

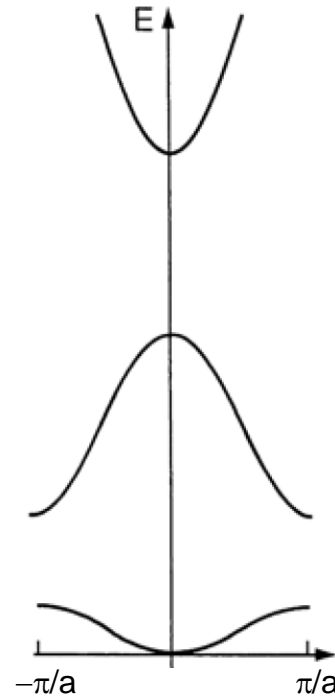
Näherungsweise freie Elektronen



Gitter als
schwache
Störung



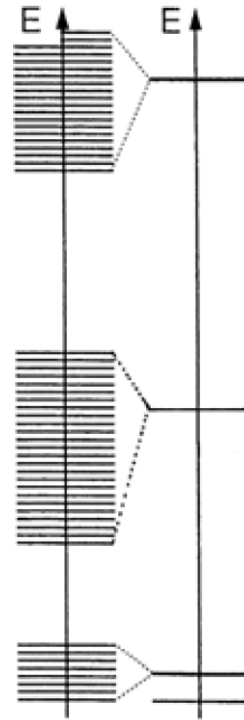
Bandstruktur



Kopplung und
Aufspaltung der
Niveaus

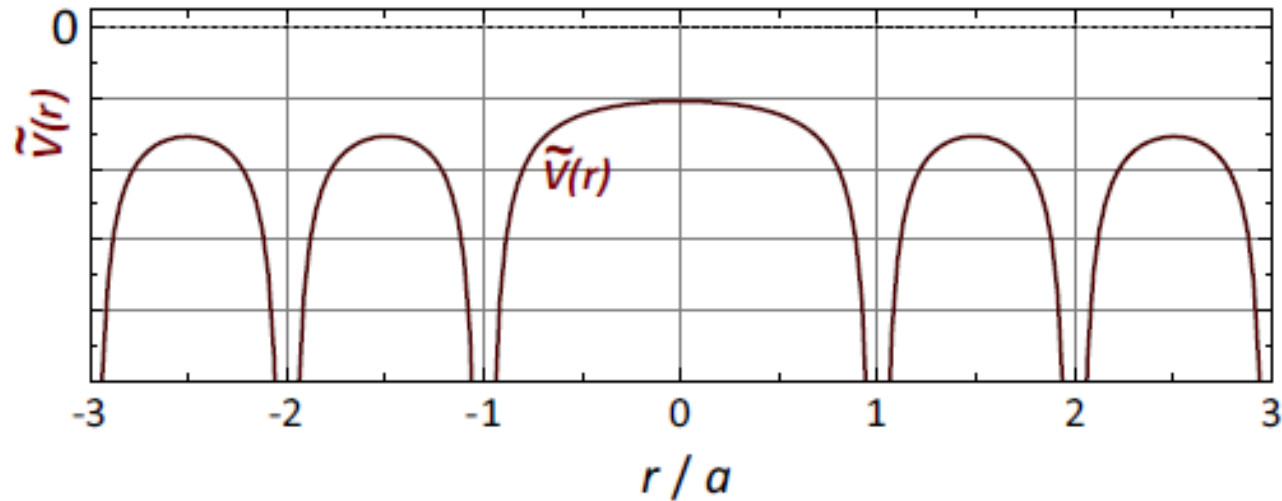
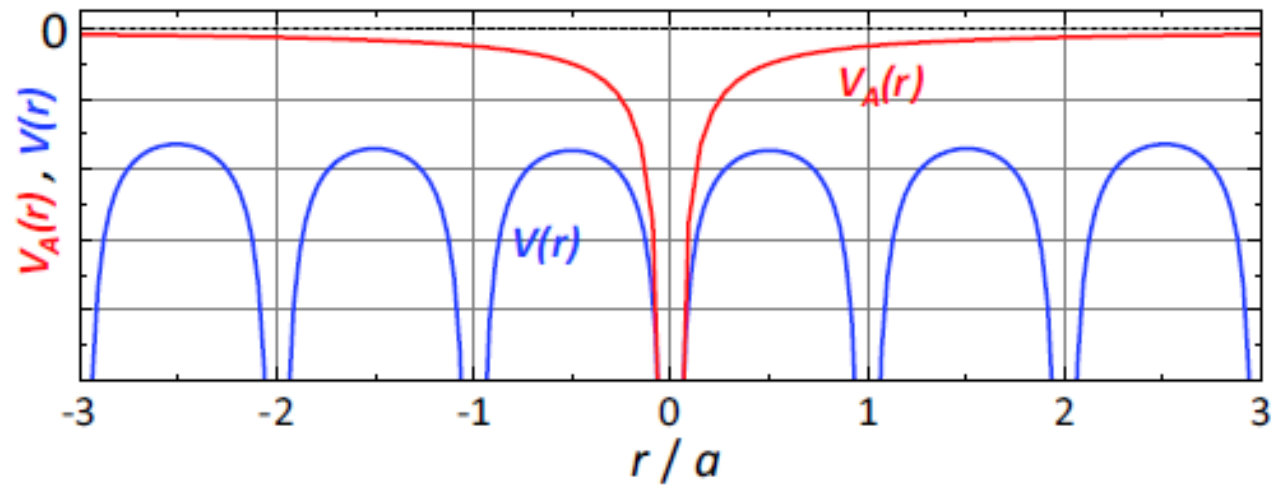


Näherungsweise
atomare Orbitale

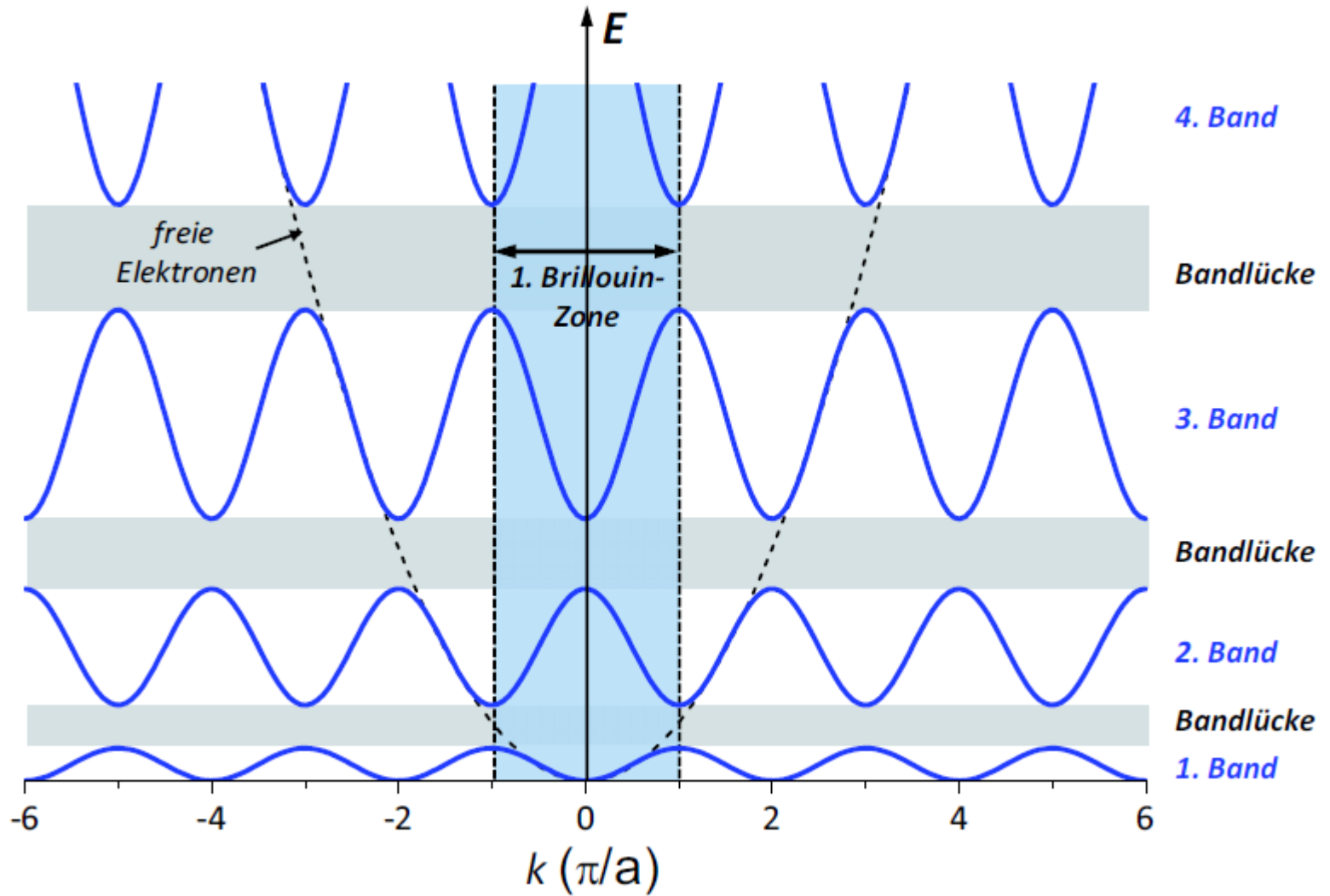


8.2 Stark gebundene Elektronen („tight binding“)

Das in der Näherung vom stark gebundenen Elektron verwendete Potential

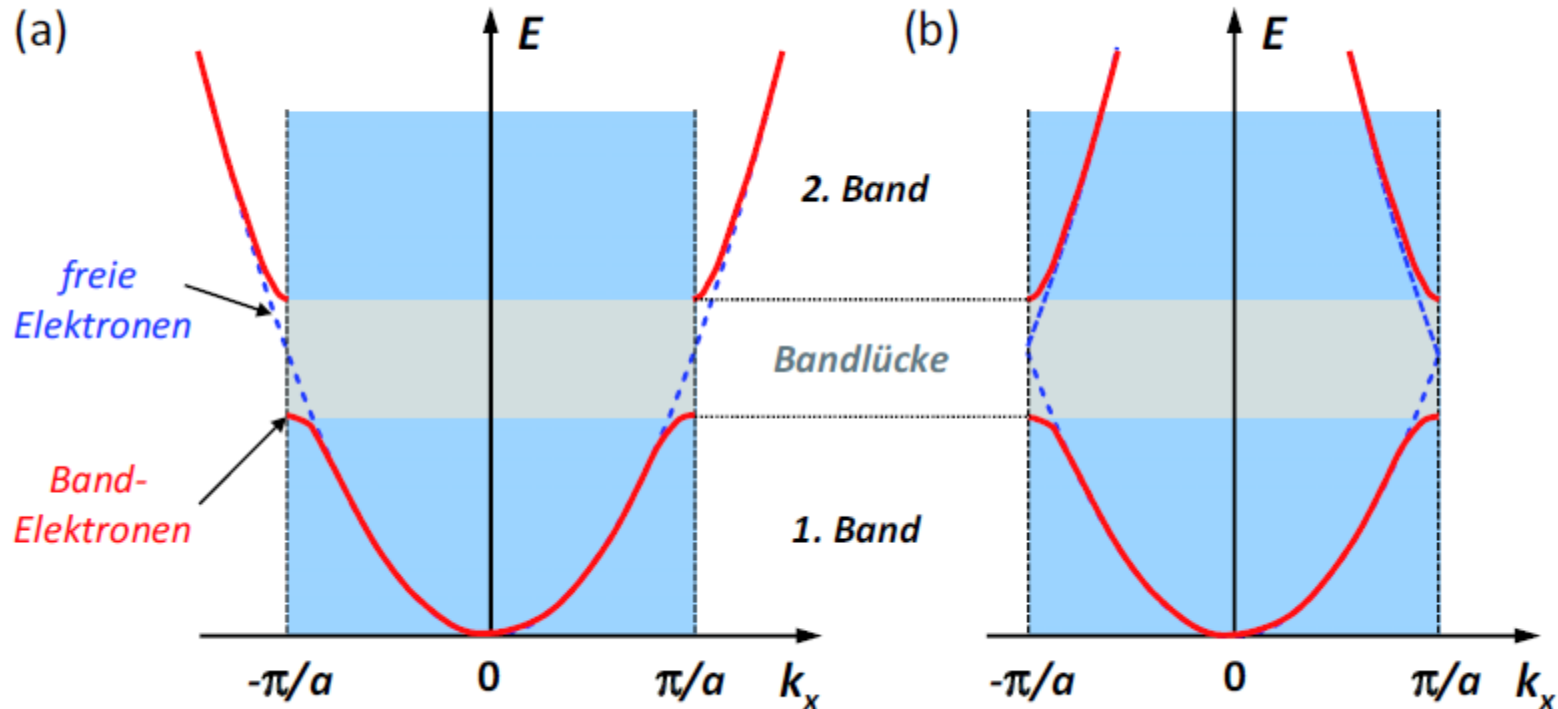


Tight binding model



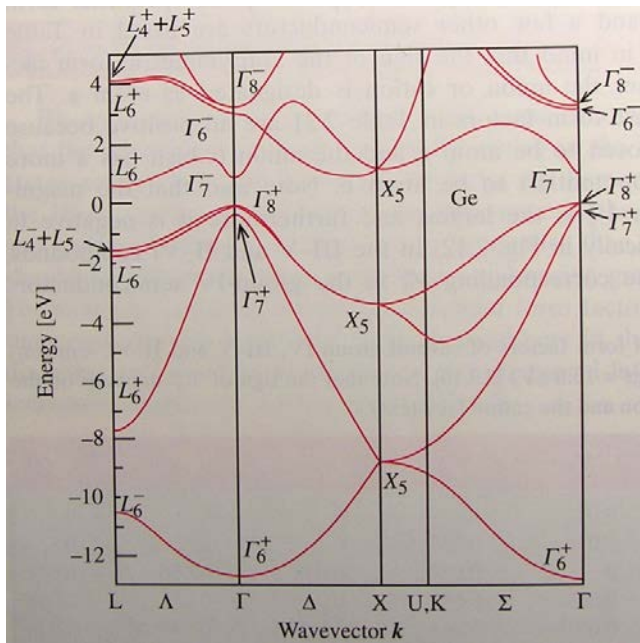
Näherung quasifreier Elektronen

Aufspalten der Energieparabel des freien Elektrons (gestrichelt) an den Rändern der ersten Brillouin-Zone (im eindimensionalen Problem).

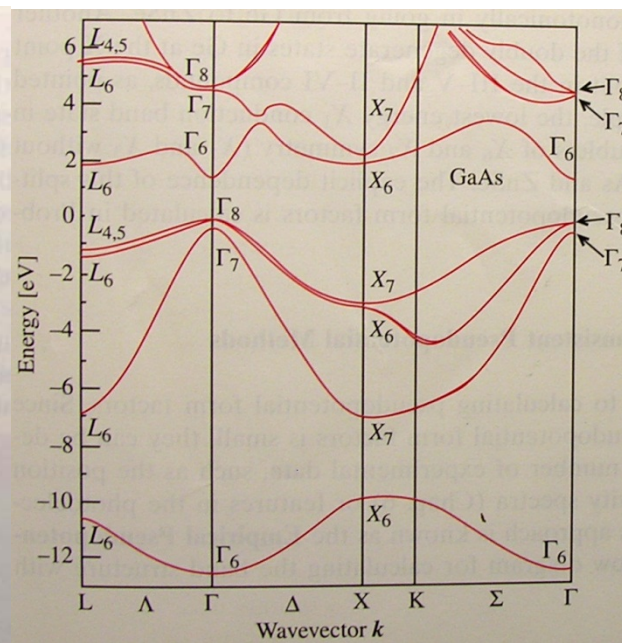


Bandstruktur: Beispiele

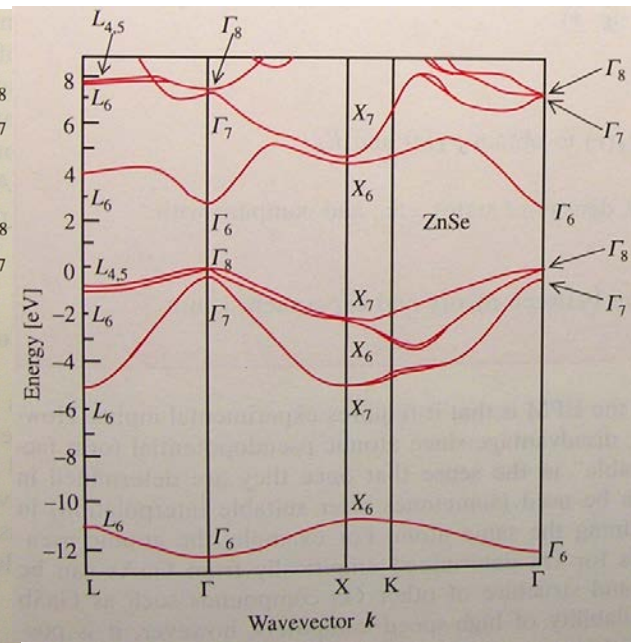
Ge: Gruppe-IV



GaAs: III-V

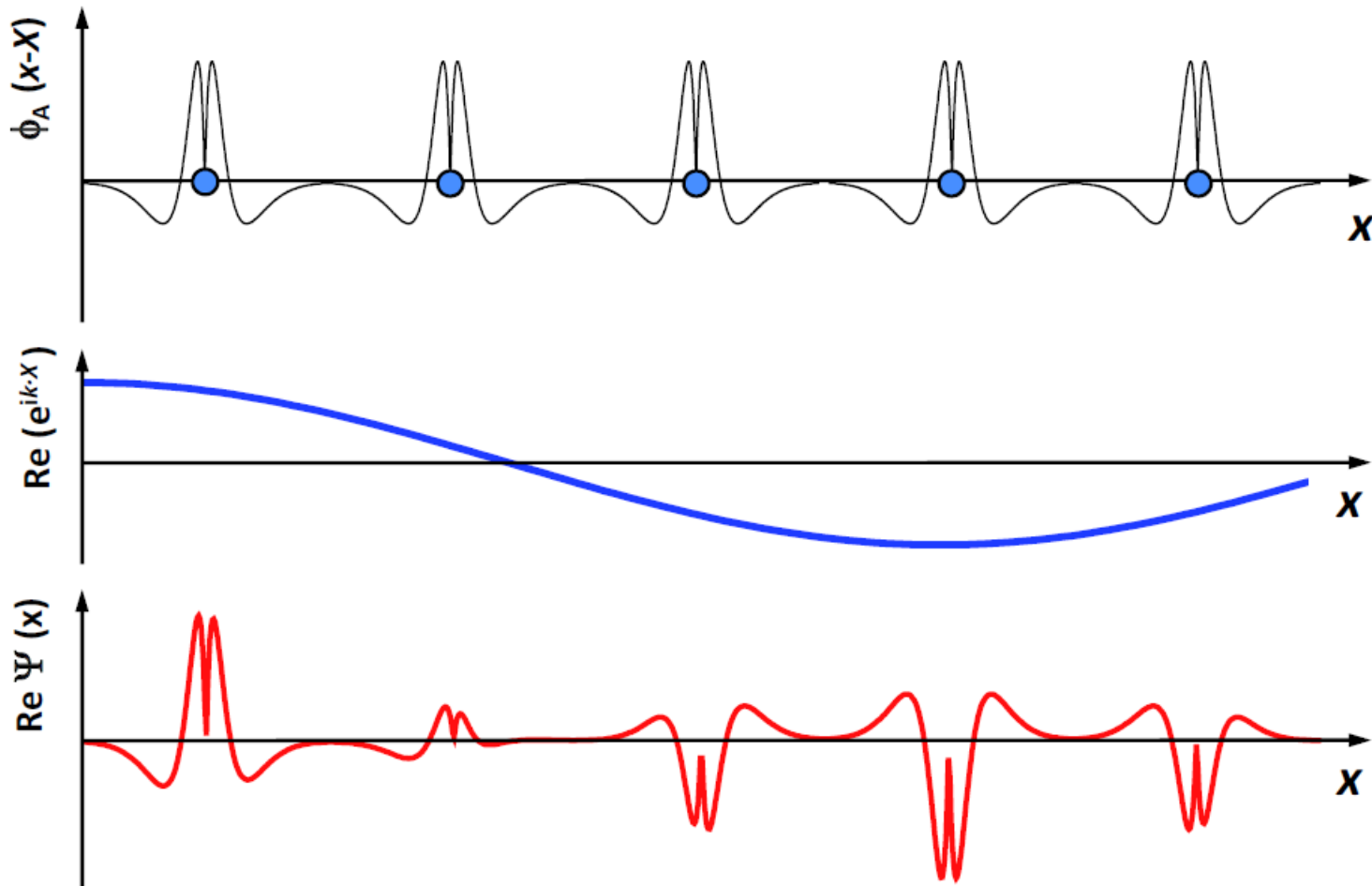


ZnSe: II-VI



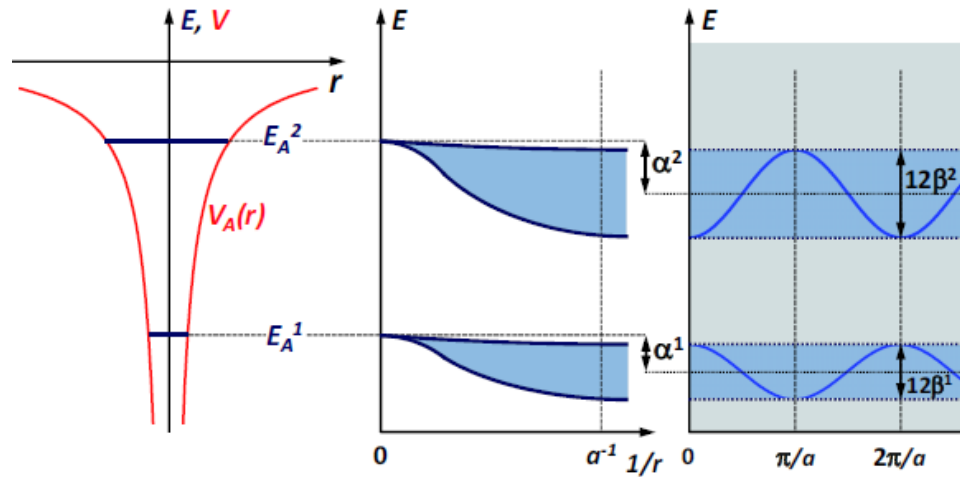
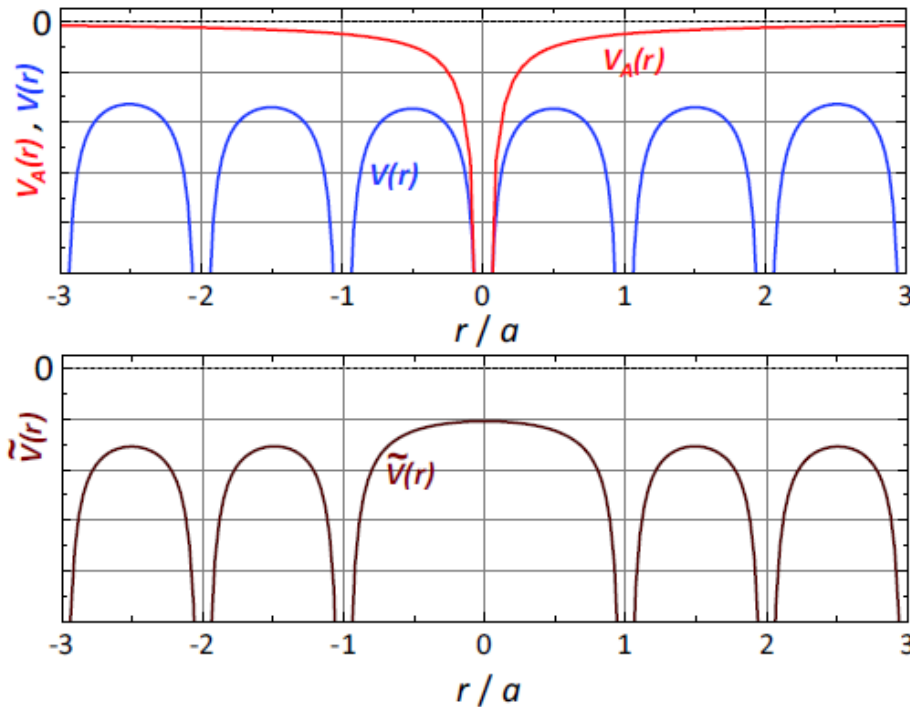
8.2 Stark gebundene Elektronen

Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) als Näherung für Kristallelektronwellenfunktion.



8.2 Stark gebundene Elektronen („tight binding“)

Das in der Näherung vom stark gebundenen Elektron verwendete Potential



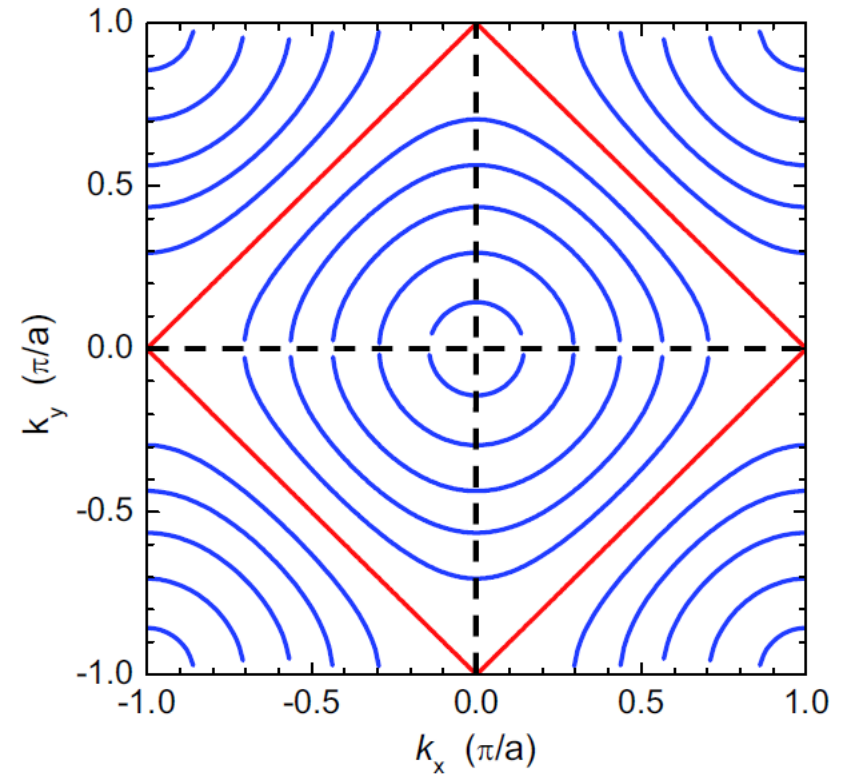
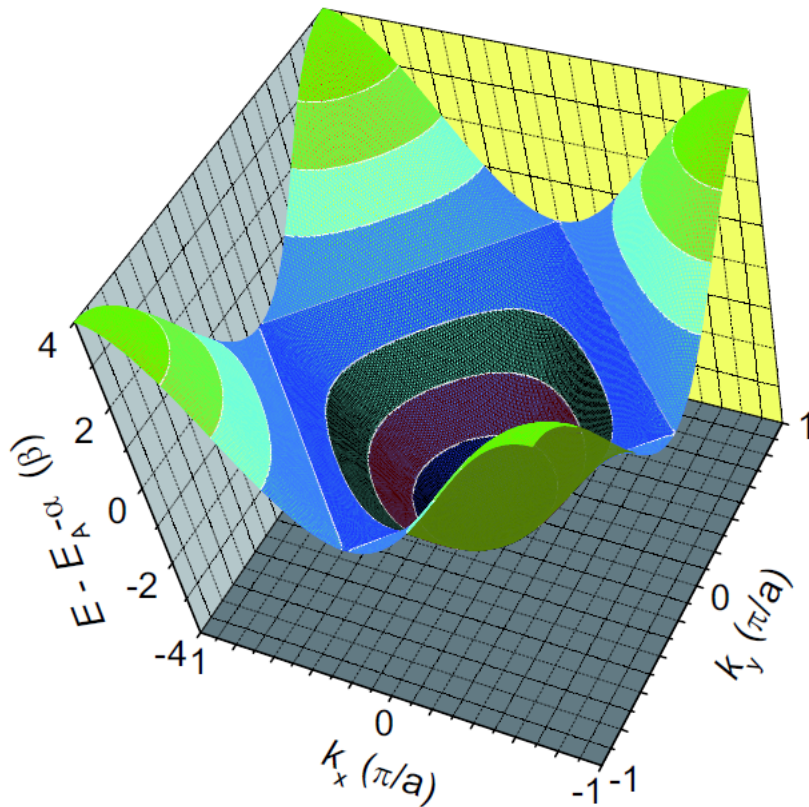
für einfach
kubisches Gitter
in 3d

$$E(\mathbf{k}) = E_A^i - \alpha^i - \beta^i \sum_{NN} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')}$$

Energiespektrum 2D

Energiespektrum von stark gebundenen Elektronen auf einem einfachen zweidimensionalen quadratischen Gitter mit Gitterkonstante a .

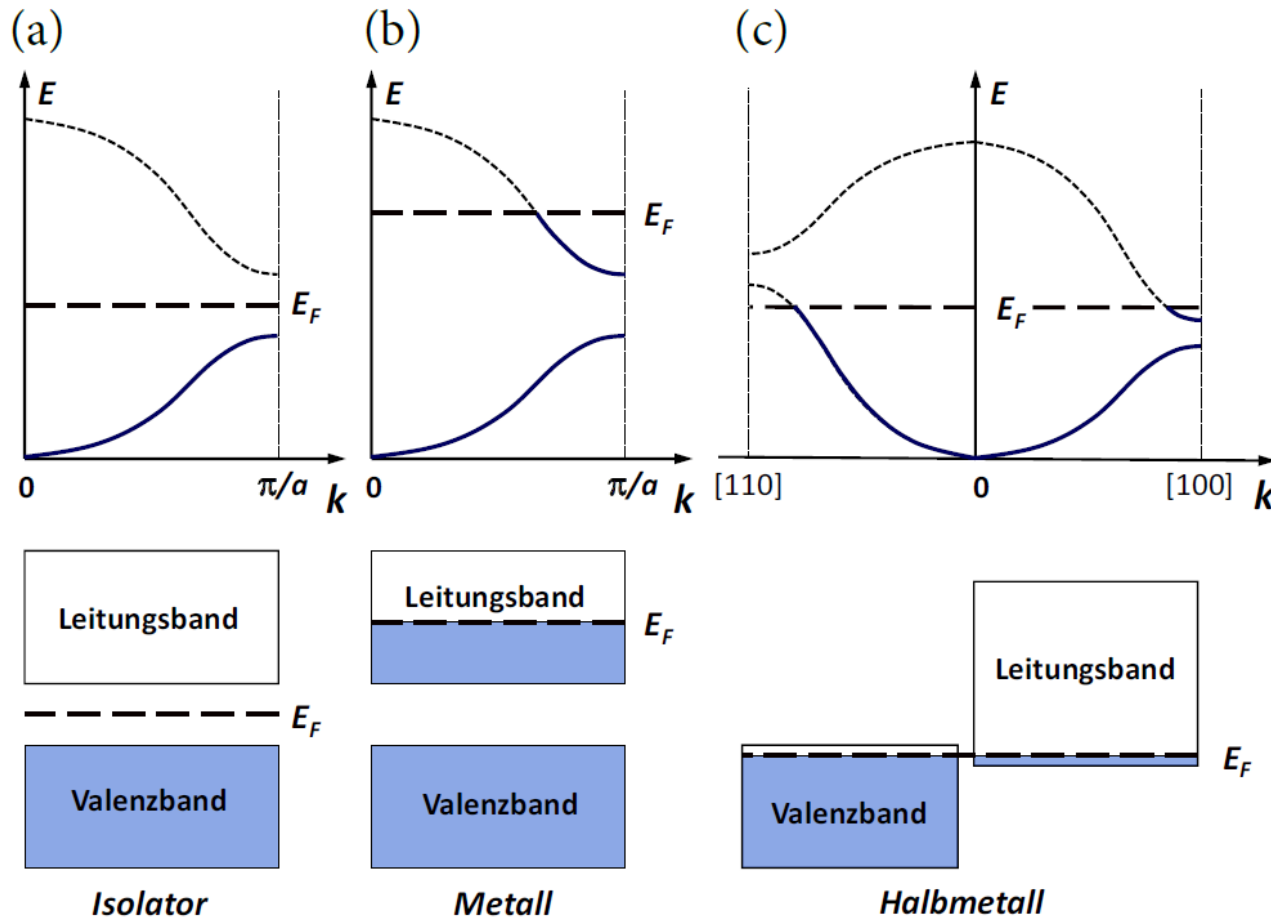
$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 2\beta [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$$



8.3 Metalle, Isolatoren, Halbleiter

Metalle: Festkörper mit unvollständig gefüllten Bändern

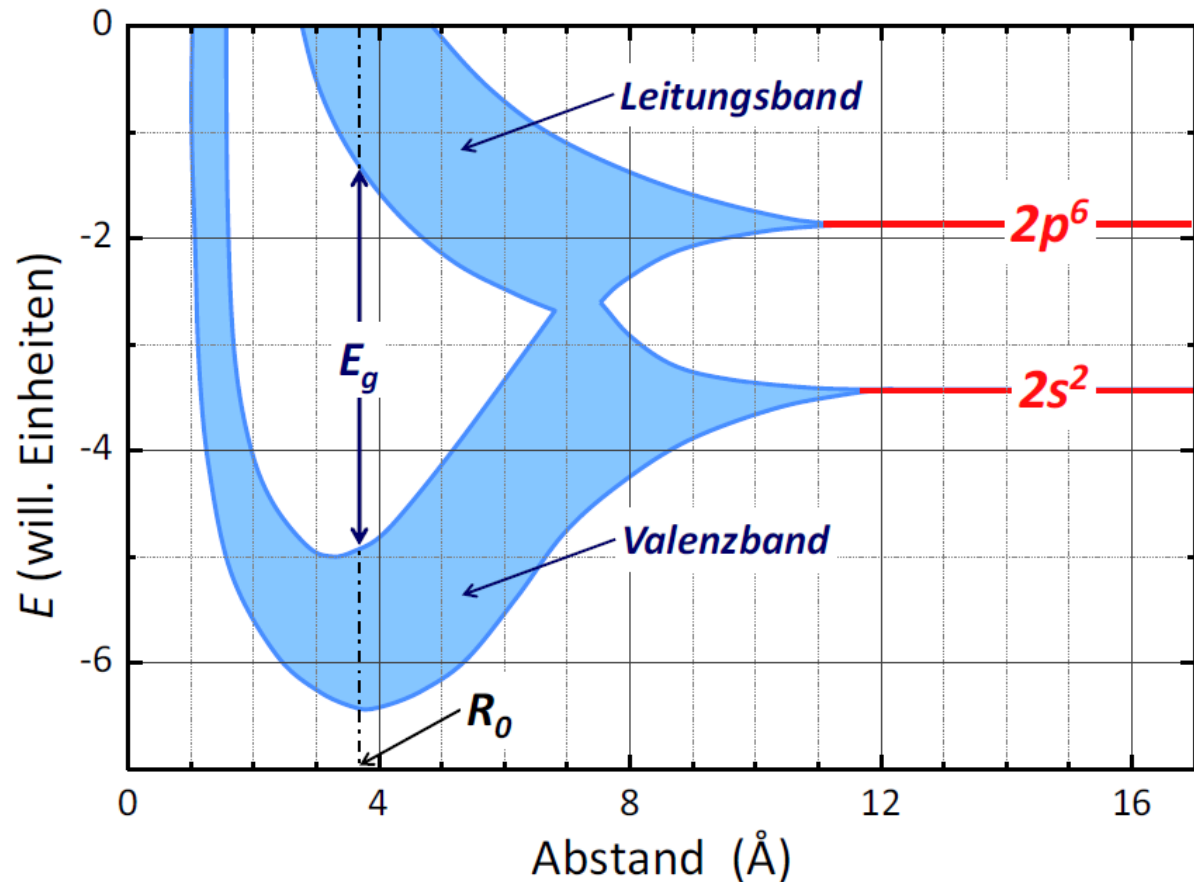
Halbleiter und Isolatoren haben vollständig gefüllte oder leere Bänder und eine Energielücke, die das höchste besetzte und das niedrigste unbesetzte Band trennt. Halbleiter haben eine kleine Energielücke ($E_g < 2\text{--}3\text{ eV}$).



Metalle und Halbleiter im PSE

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18									
1	H	Schmelztemperatur (°C) Bindungsenergie (kJ/mol)																He									
	-259.14 0.05868																	He									
2	Li	Be	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td>Alkalimetalle</td> <td>Erdalkalimetalle</td> <td>Übergangsmetalle</td> </tr> <tr> <td>Seltene Erden</td> <td>andere Metalle</td> <td>Halbmetalle/Halbleiter</td> </tr> <tr> <td>Nichtmetalle</td> <td>Halogene</td> <td>Edelgase</td> </tr> </table>										Alkalimetalle	Erdalkalimetalle	Übergangsmetalle	Seltene Erden	andere Metalle	Halbmetalle/Halbleiter	Nichtmetalle	Halogene	Edelgase	B	C	N	O	F	Ne
	Alkalimetalle	Erdalkalimetalle											Übergangsmetalle														
Seltene Erden	andere Metalle	Halbmetalle/Halbleiter																									
Nichtmetalle	Halogene	Edelgase																									
	180.54 158	1278 320																	2300 561	3500 711	-209.9 474	-218.4 251	-219.62 81.0	-248.6 1.92			
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar									
	97.8 107	650 145																									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
	63.65 90.1	839 178	1539 376	1660 468	1890 512	1857 395	1245 282	1535 413	1495 424	1453 428	1083 336	419.58 130	29.78 271	937.4 372	817 285.3	217 237	-7.2 118	-157.2 11.2									
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
	38.89 82.2	764 166	1523 422	1852 603	2468 730	2617 658	2200 661	2250 650	1966 554	1552 376	961.93 284	320.9 112	156.61 243	231.9 303	630 265	449.5 211	113.5 107	-111.9 15.9									
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
	28.5 77.5	725 183		2150 621	2996 782	3410 859	3180 775	3045 788	2410 670	1772 564	1064.43 368	-38.87 65	303.5 182	327.5 196	271.3 210	254 144	302	-71 19.5									
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub															
	27	700 160		?	?	?	?	?	?	?	?	?															
			*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
				920 431	795 417	935 357	1010 328	?	1072 206	822 179	1311 400	1360 391	1412 294	1470 302	1522 317	1545 233	824 154	1656 428									
			**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									
				1050 410	1750 598	1600	1132 536	640 456	639.5 347	994 264	1340 385	?	?	?	?	?	?	?									

Energiebänder von Diamant



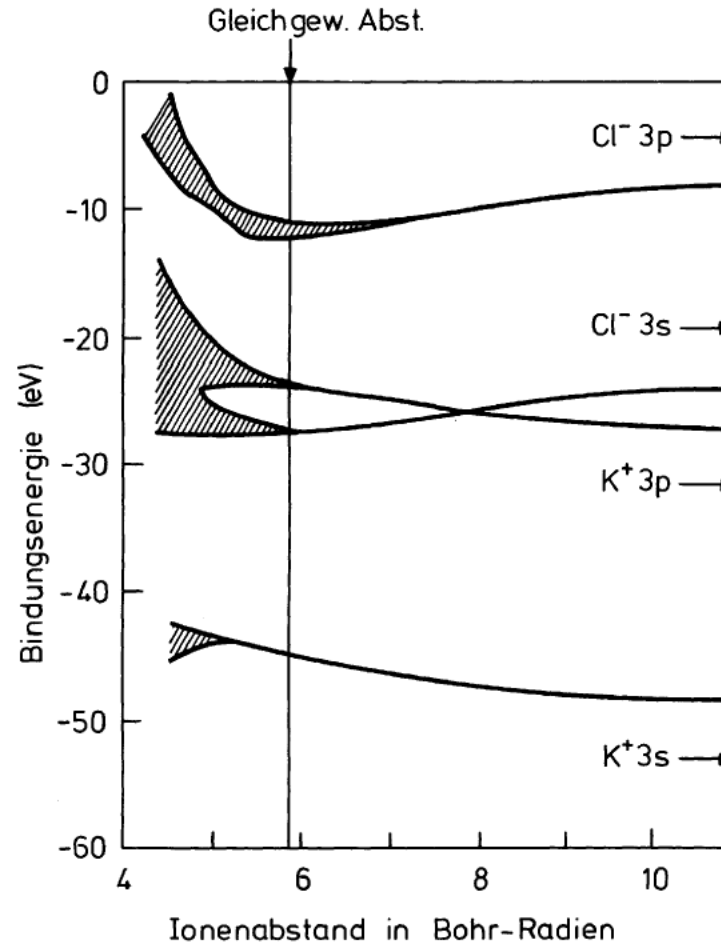
Isolator

$E_g = 5,5 \text{ eV}$

Kohlenstoff C ($1s^2, 2s^2, 2p^2$), aber Diamant zeigt sp^3 Hybridisierung.

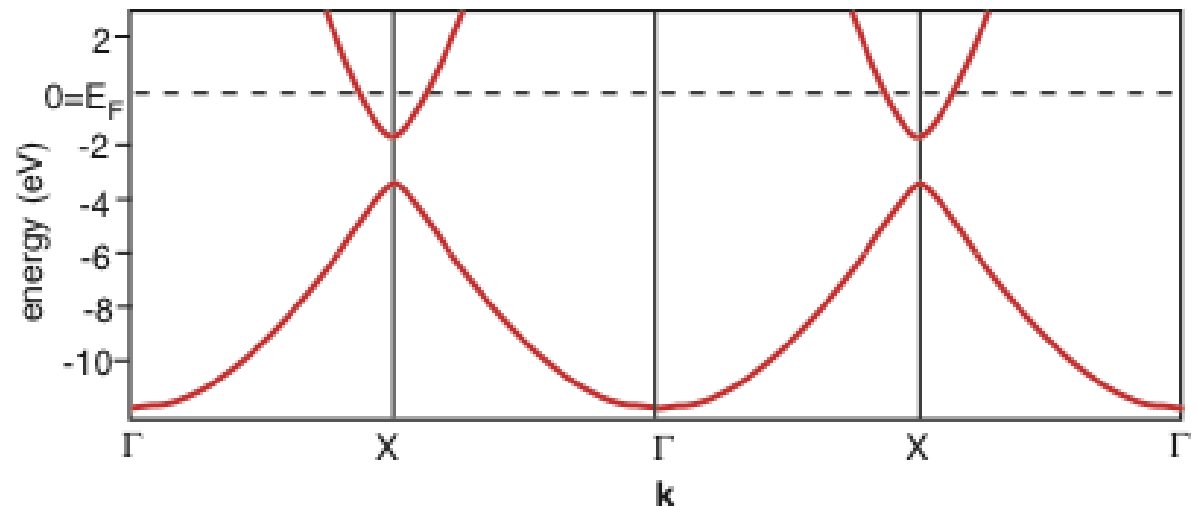
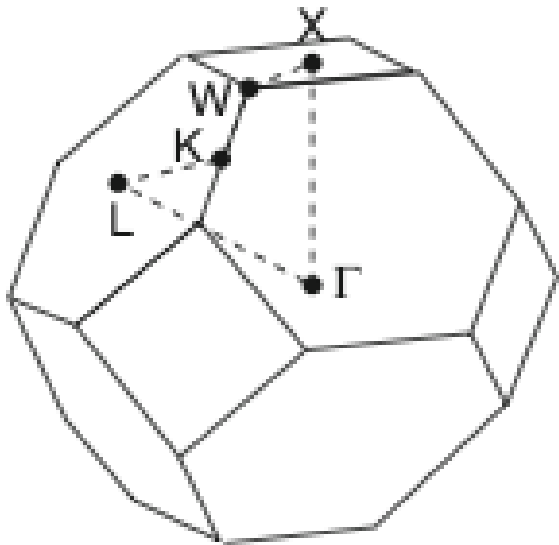
Energiebänder KCl

Die vier höchsten besetzten Energiebänder von KCl, gerechnet in Abhängigkeit vom Ionenabstand in Bohr-Radien



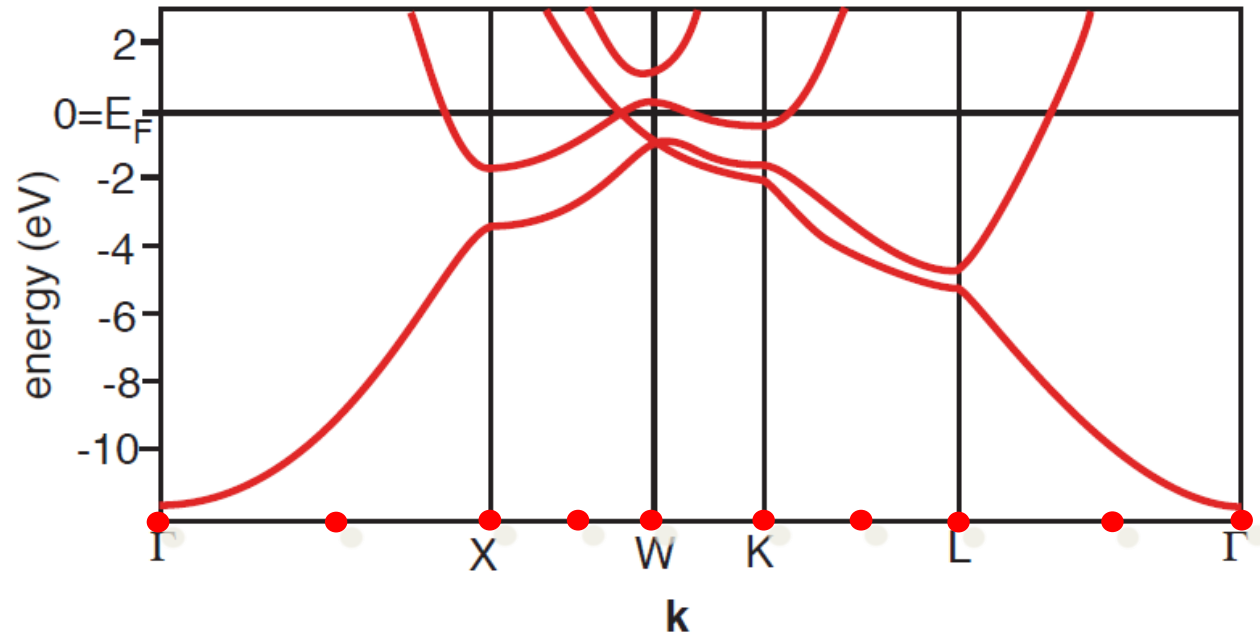
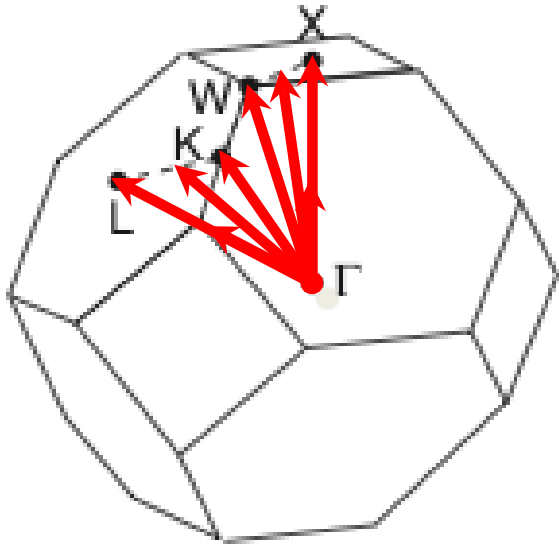
Beispiele für Bandstrukturen: Aluminium

fcc Gitter \rightarrow bcc reziprokes Gitter



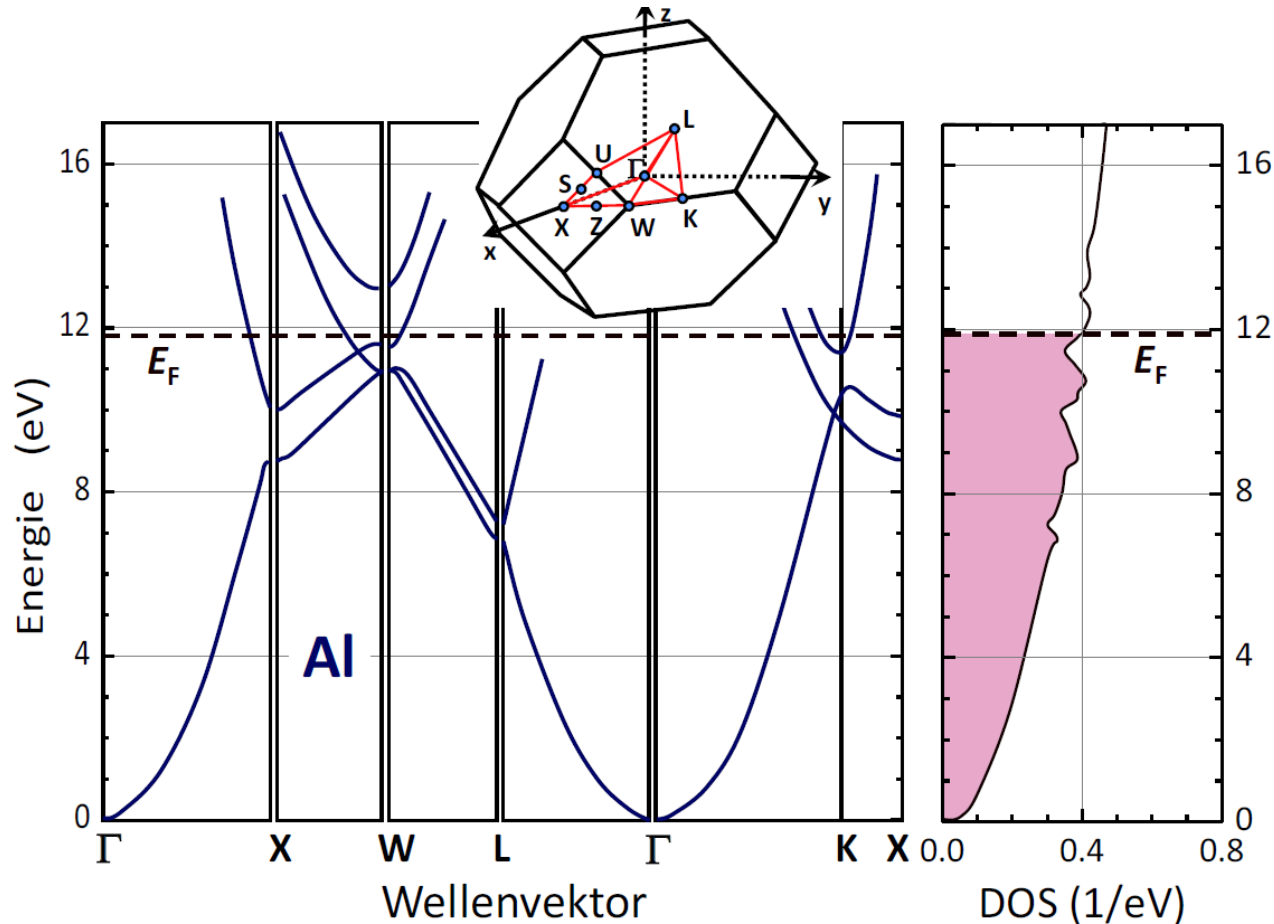
Al ([Ne] 3s² 3p¹)

Beispiele für Bandstrukturen: Aluminium



Al ([Ne] 3s² 3p¹)

Beispiele für Bandstrukturen: Aluminium

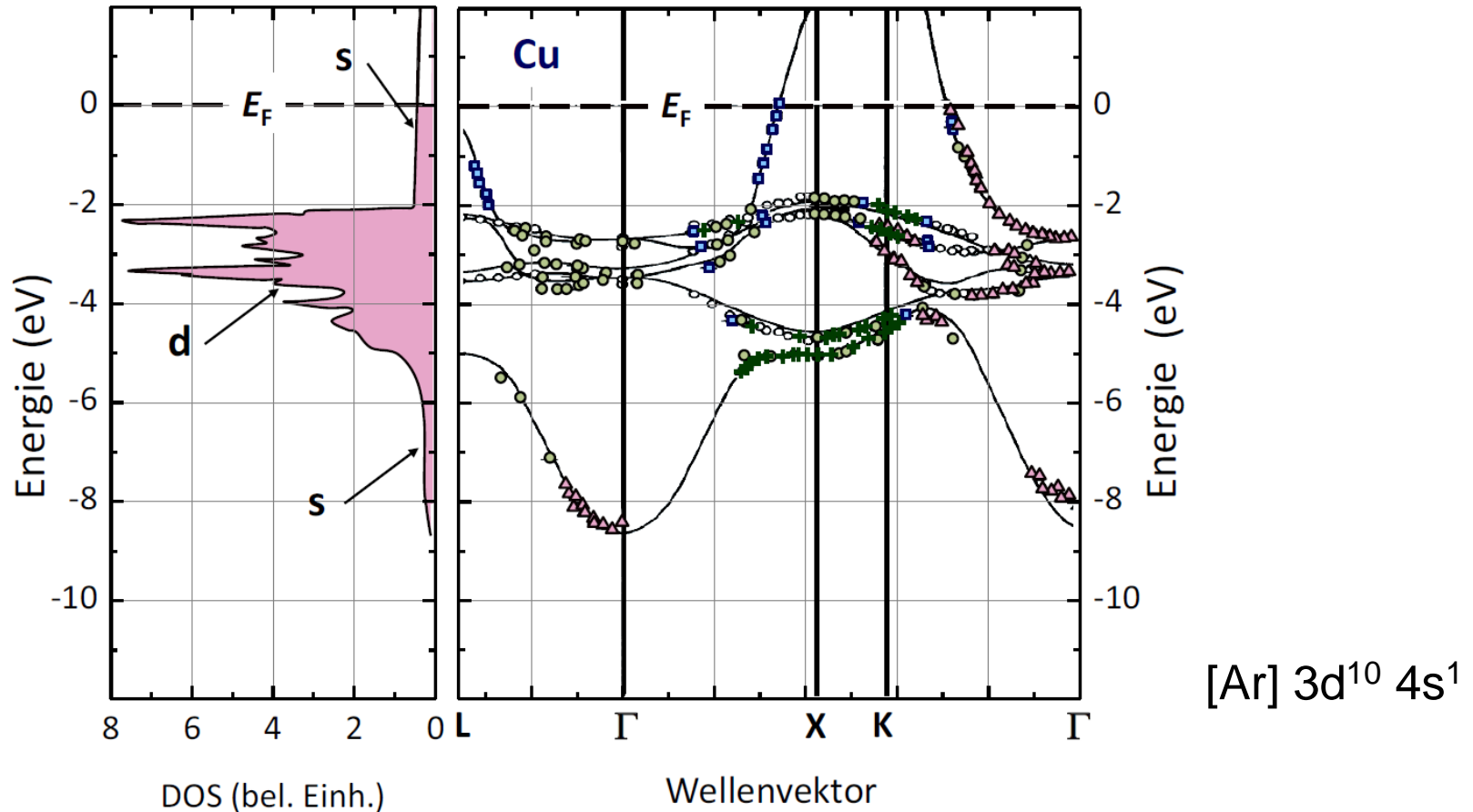


In guter Näherung durch Modelle für freie Elektronen beschrieben:

$$E(\mathbf{k}) \text{ fast parabolisch, Zustandsdichte } \propto E^{1/2}$$

Die Bandlücken an den Zonenrändern sind relativ klein

Beispiele für Bandstrukturen: Cu (3d-Übergangsmetall)



Gross, Marx

s-s-Überlapp groß:

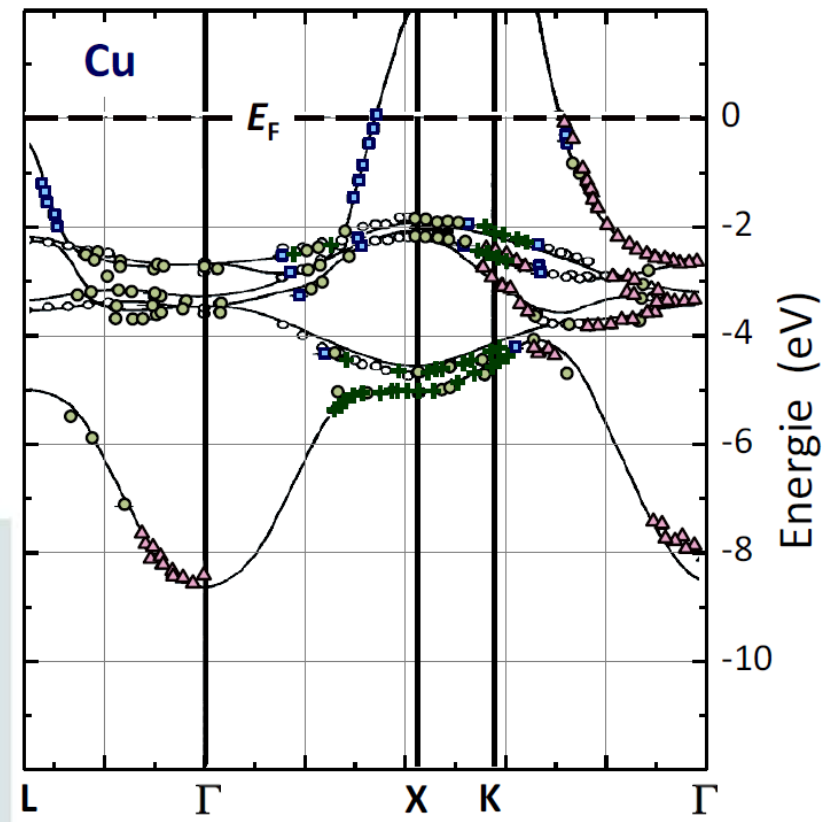
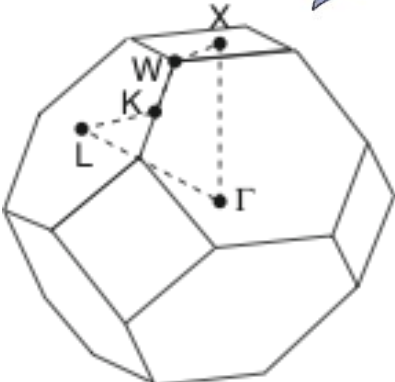
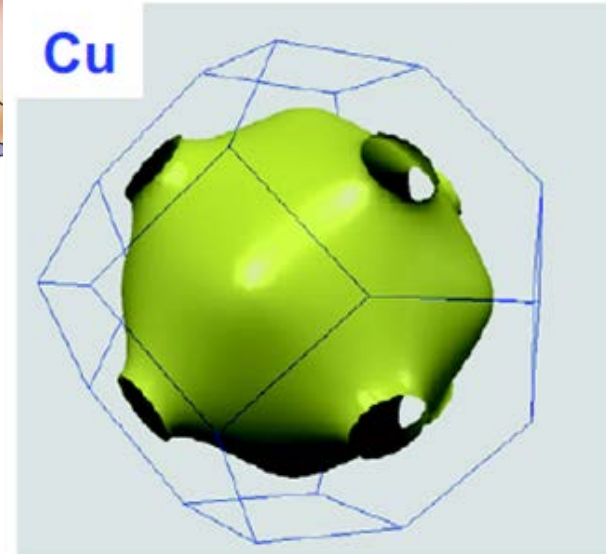
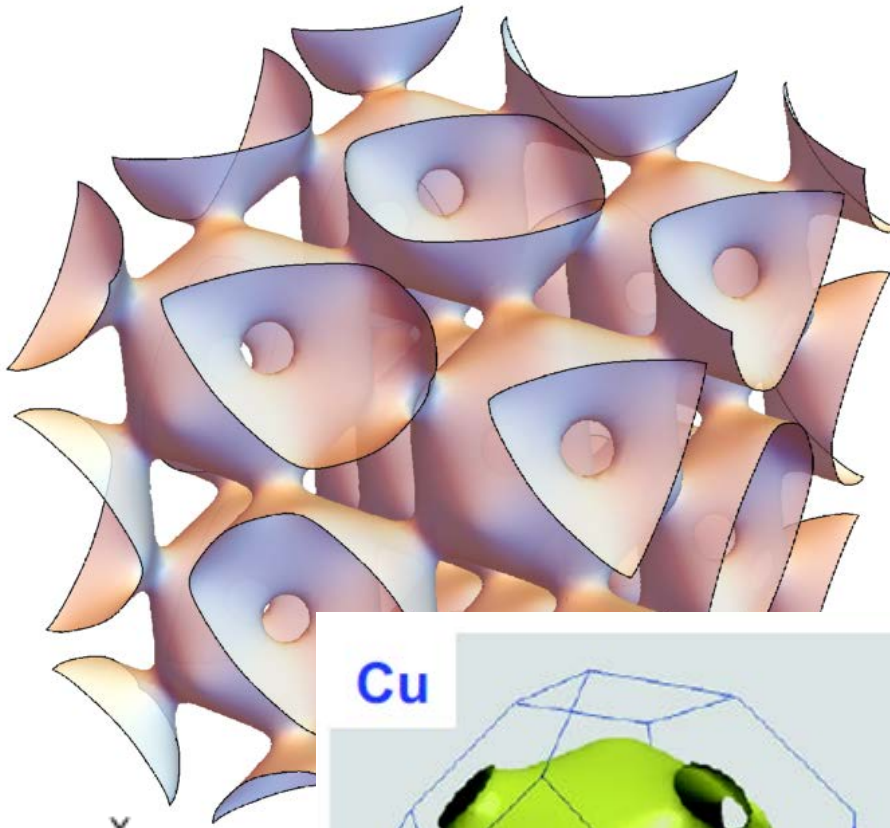
Breites Band (-9.5 eV beginnt (Γ) und unterhalb von etwa -5 eV einen fast parabolischen Verlauf hat. Am Fermi-Niveau dominiert das parabolische *s-Band*. Deshalb kann Cu recht gut im Rahmen des freien Elektronengasmodells beschrieben werden (nicht aber Fe, Ni, Co)

d-d-Überlapp sehr klein wegen stark gebundener 3d-Elektronen:

Sehr schmale d-Bänder. Die schmalen d-Bänder liegen zwischen etwa -6 und -2 eV

Beispiele für Bandstrukturen: Cu (3d-Übergangsmetall)

Fermi-Oberfläche



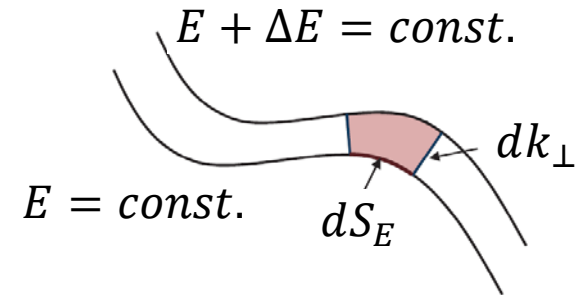
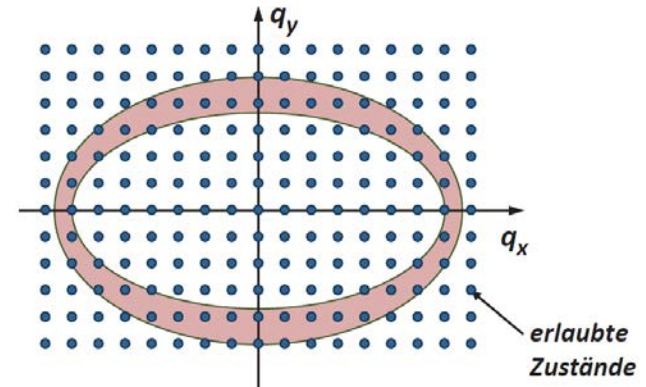
8.5 Zustandsdichte

Konstante Zustandsdichte im k -Raum $Z(\vec{k}) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3}$

Flächenelemente konstanter Energie dS_E

Zustandsdichte (pro Energie)

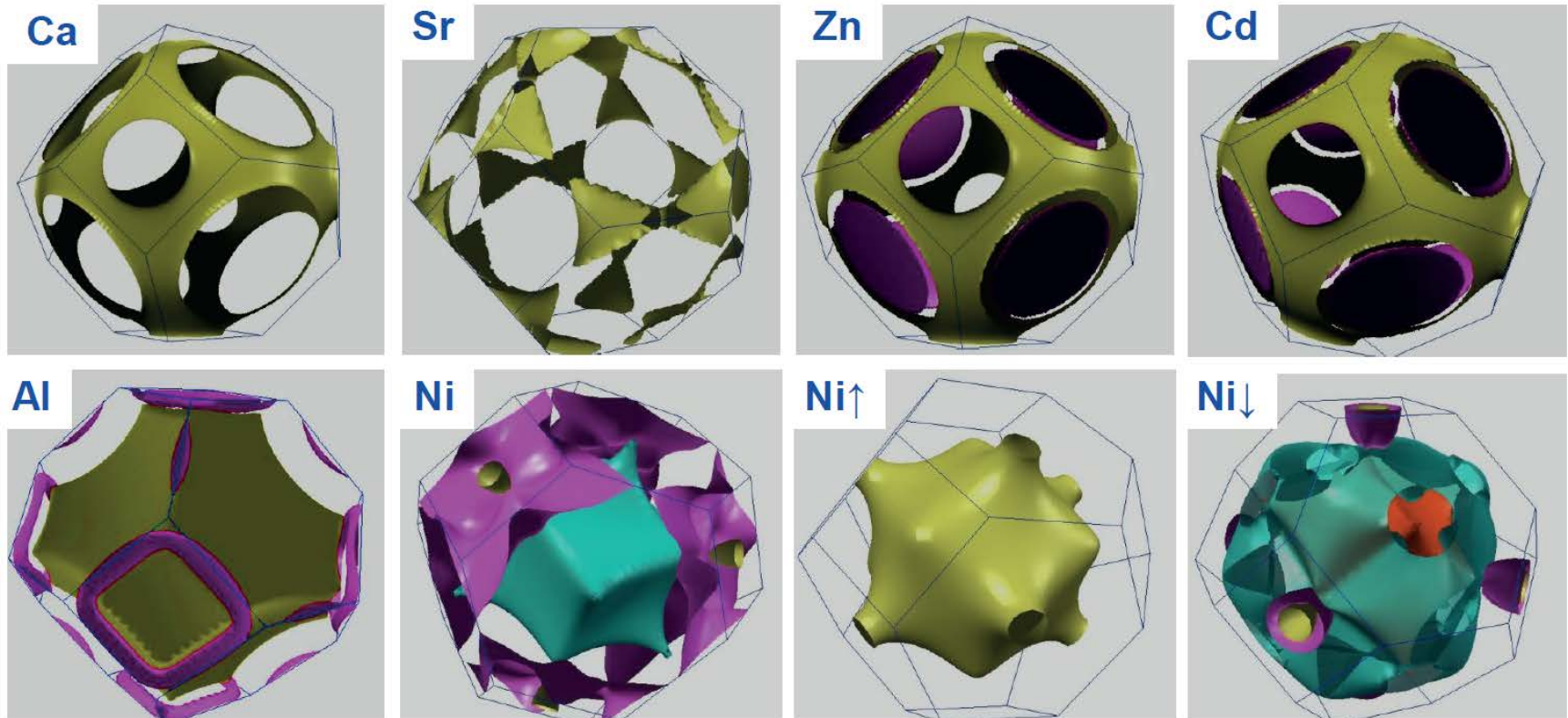
$$D(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E(k)=const.} \frac{dS_E}{|\nabla_k E(\vec{k})|}$$



Durch Volumen teilen \rightarrow Zustandsdichte pro Energie und pro Volumen

$D(E)$ wird dominiert durch Punkte im k -Raum, wo $\nabla_k E$ verschwindet, d. h. flach verlaufende Energieflächen \rightarrow kritische Punkte = van Hove-Singularitäten

Fermi-Flächen von komplexeren Metallen



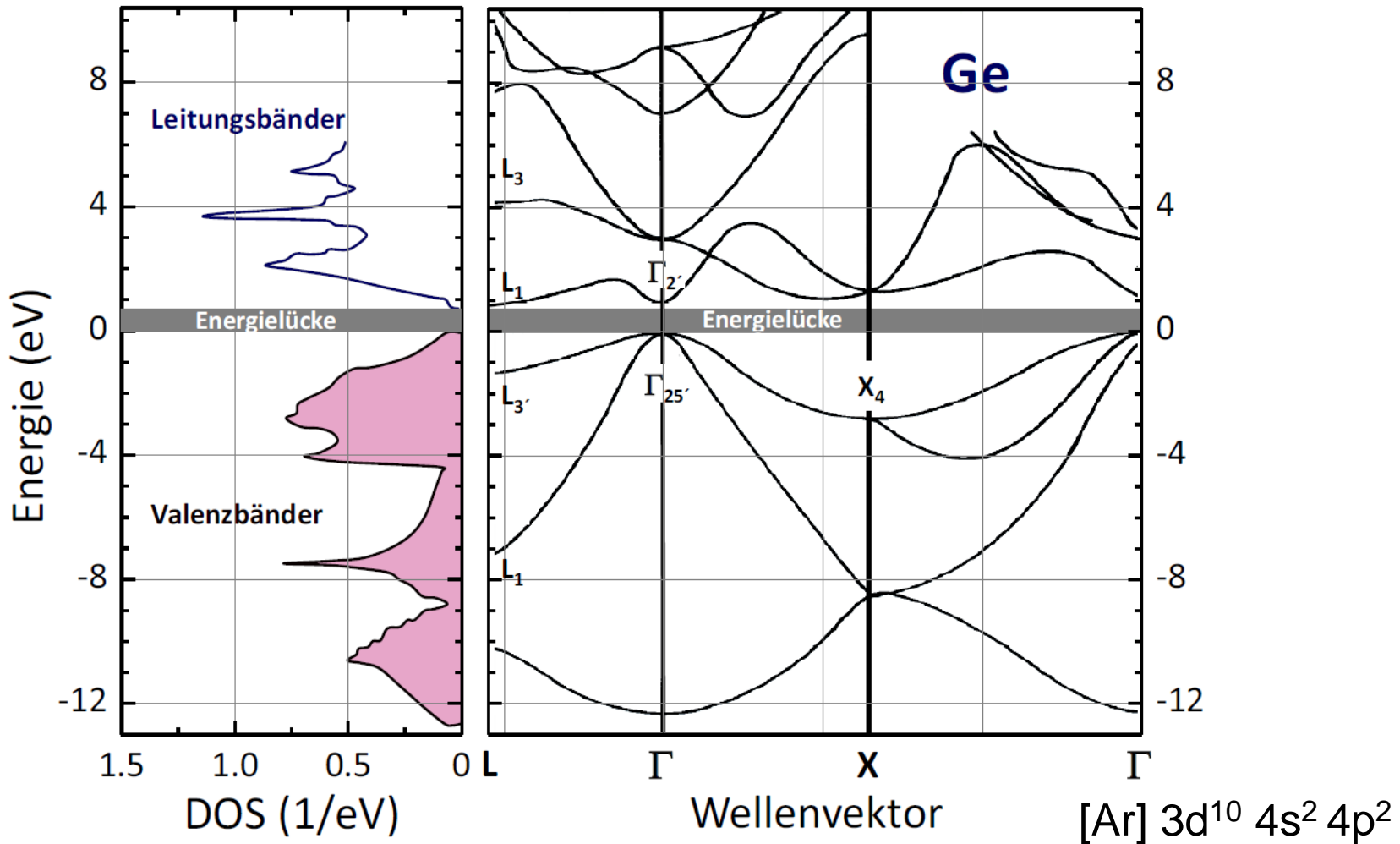
Ca, Sr haben je 2 s-Elektronen. Erwartet: Isolatoren.

Aber: Bandüberlappung, daher ist (gezeigtes) 1. Band nur teils gefüllt, hingegen besetzen einige Elektronen das 2. Band.

Al hat 3 Valenzelektronen/Atom, hier werden drei Energiebänder gefüllt (hier 2. grün, 3. magenta) → komplexe Form → komplexe Magnetotransporteigenschaften

Ni bei tiefen Temp ferromagnetisch, energet. Aufspaltung für Spin \uparrow , \downarrow Elektronen

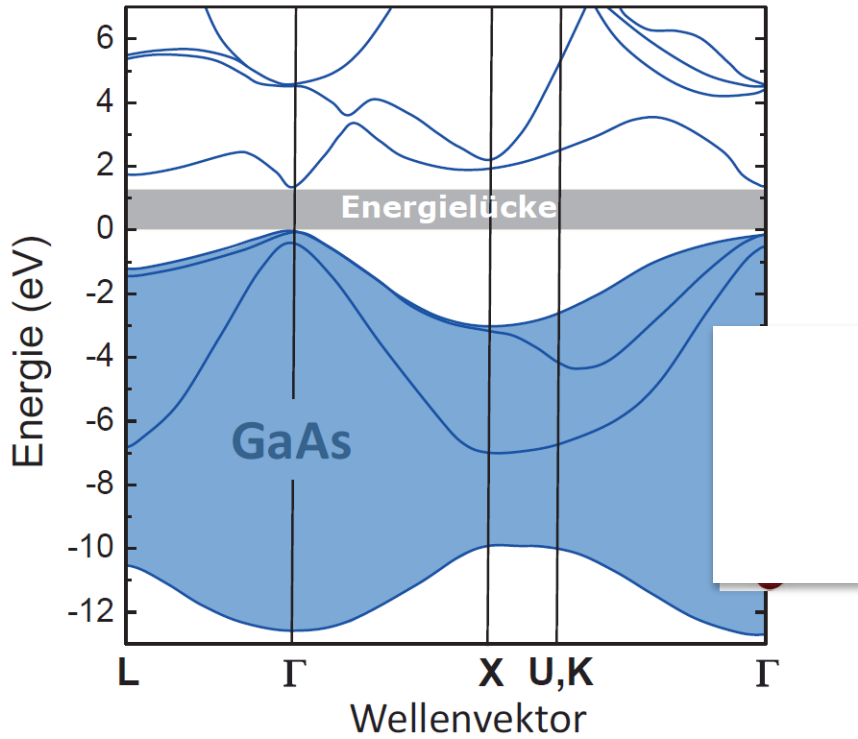
Bandstruktur Halbleiter



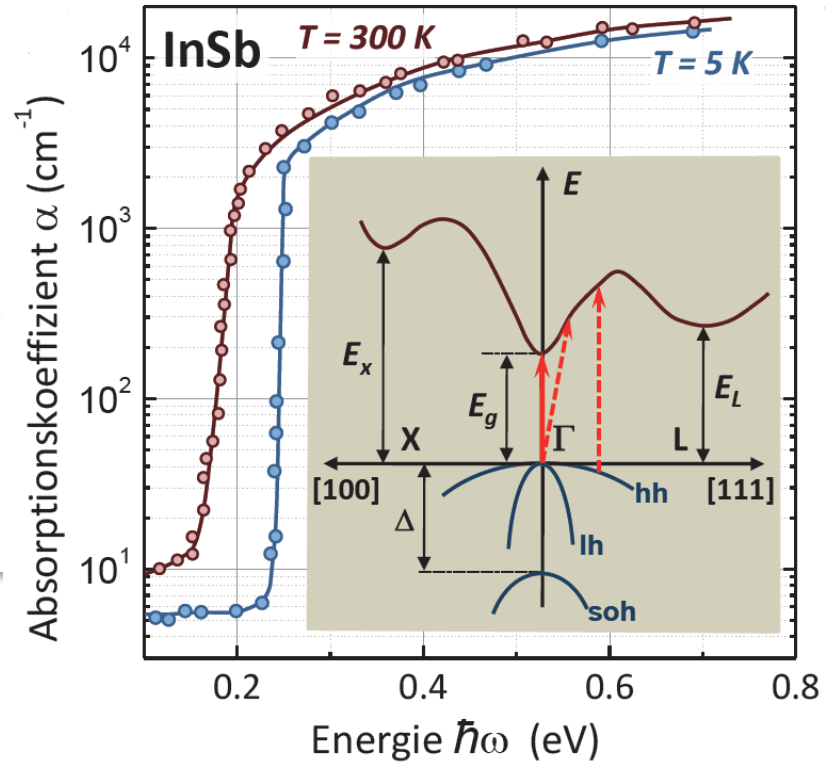
Falls die Bandstruktur eine absolute Energielücke besitzt, das heißt, wenn für alle k -Richtungen in einem bestimmten Energiebereich keine Zustände verfügbar sind, erhalten wir einen Isolator oder Halbleiter

Bandstruktur direkter vs indirekter Halbleiter

direkte Bandlücke



Absorption bei direkter Bandlücke

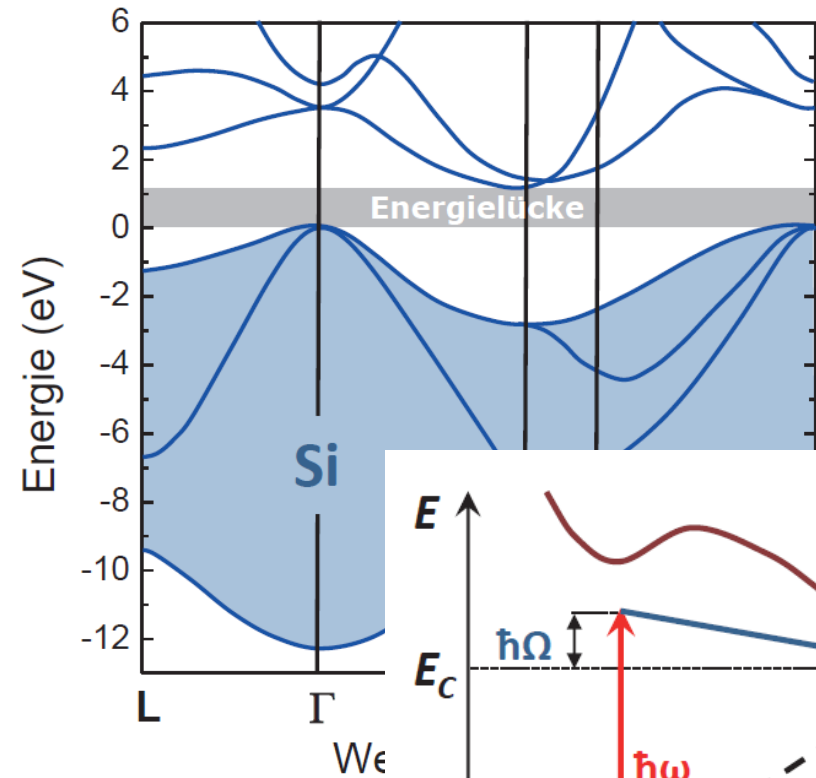


Photonenenergie \geq Bandlücke

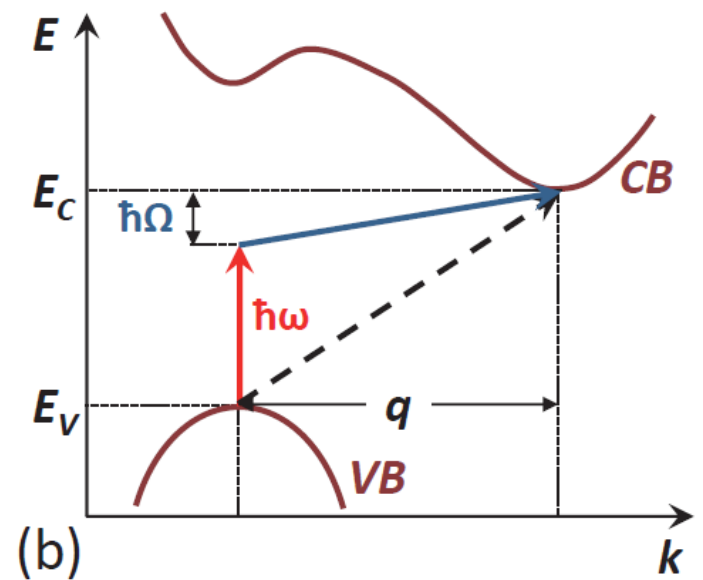
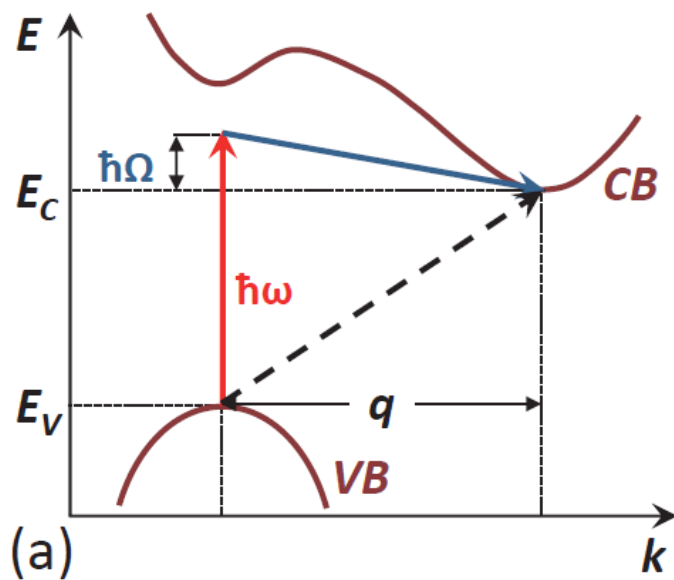
$$E_G \geq \hbar\omega$$

Bandstruktur direkter vs indirekter Halbleiter

indirekte
Bandlücke

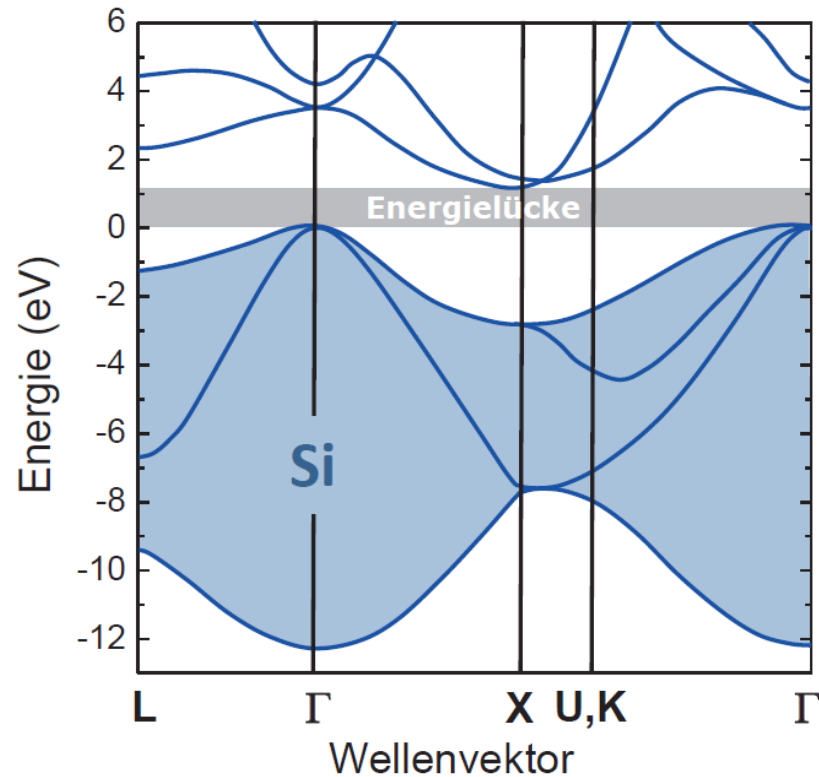


Indirekte Absorption

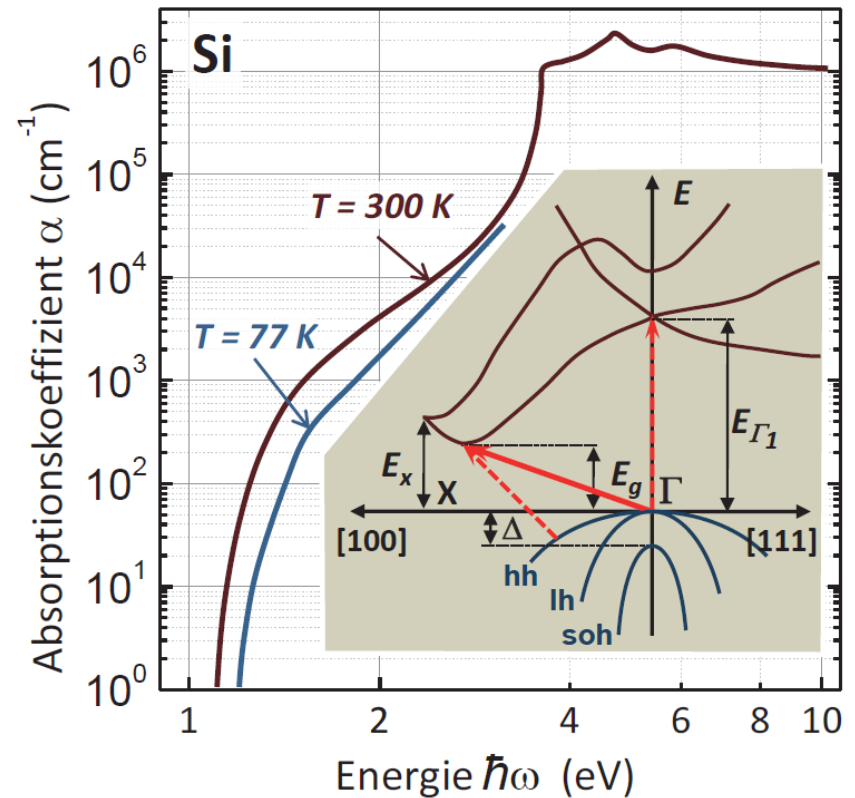


Bandstruktur direkter vs indirekter Halbleiter

indirekte
Bandlücke



Indirekte Absorption

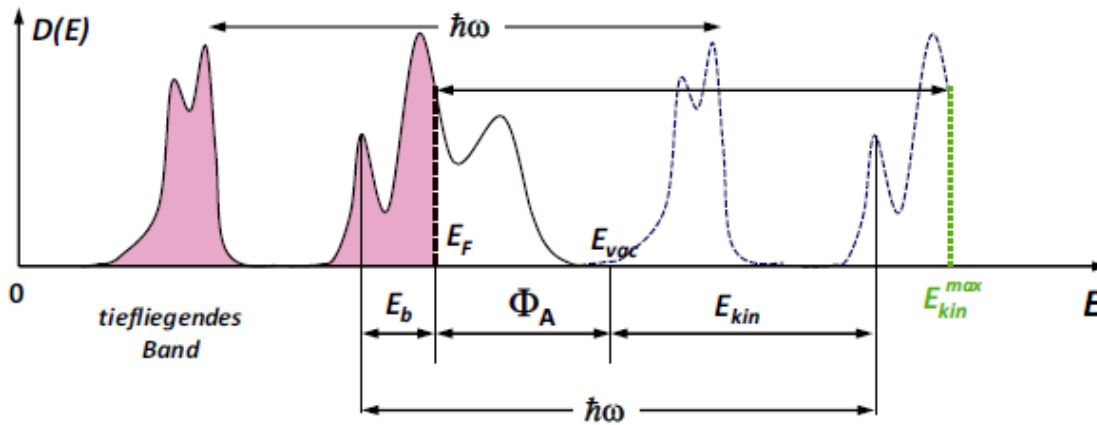
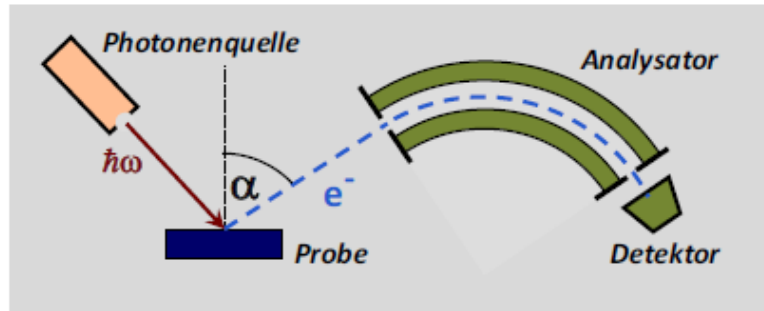


Indirekter Übergang unter Beteiligung von Phononen (nehmen den quasi-Impuls auf).

Übergang zu direkter Absorption bei direkter Bandlücke.

Experimentelle Bestimmung der kompletten Bandstruktur

Grundlage: PES (photo electron spectroscopy)



$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi - |E_B|$$

Measured Kinetic Energy

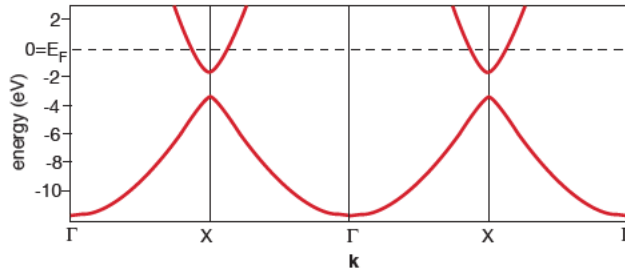
Measured Photon Energy

Measured Work Function

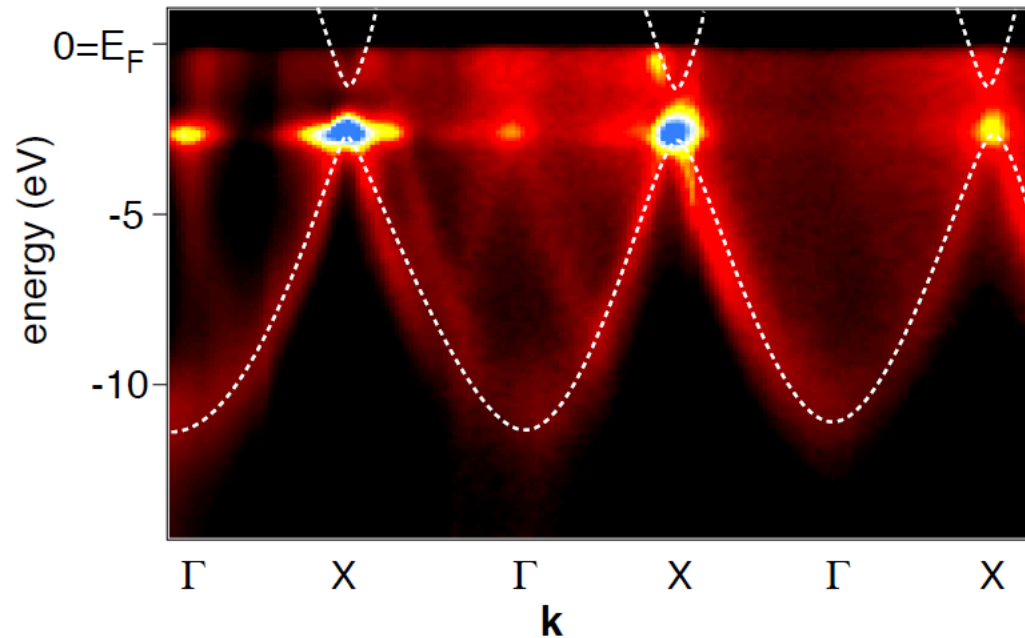
Electron Binding Energy

Experimentelle Bestimmung von kompletten Bandstruktur

ARPES (angle resolved photo electron spectroscopy)



measure E , \mathbf{k} outside the solid
deduce $E(\mathbf{k})$ inside the solid



8.6 Semiklassisches Modell

Ziel: Beschreibung von Transportphänomenen

- Bewegung von mehr oder weniger lokalisierten Kristallelektronen aufgrund externer Kräfte
- Verbindung zwischen Transport und Bandstruktur $E_n(\mathbf{k})$

freie Elektronen (Kap. 7)

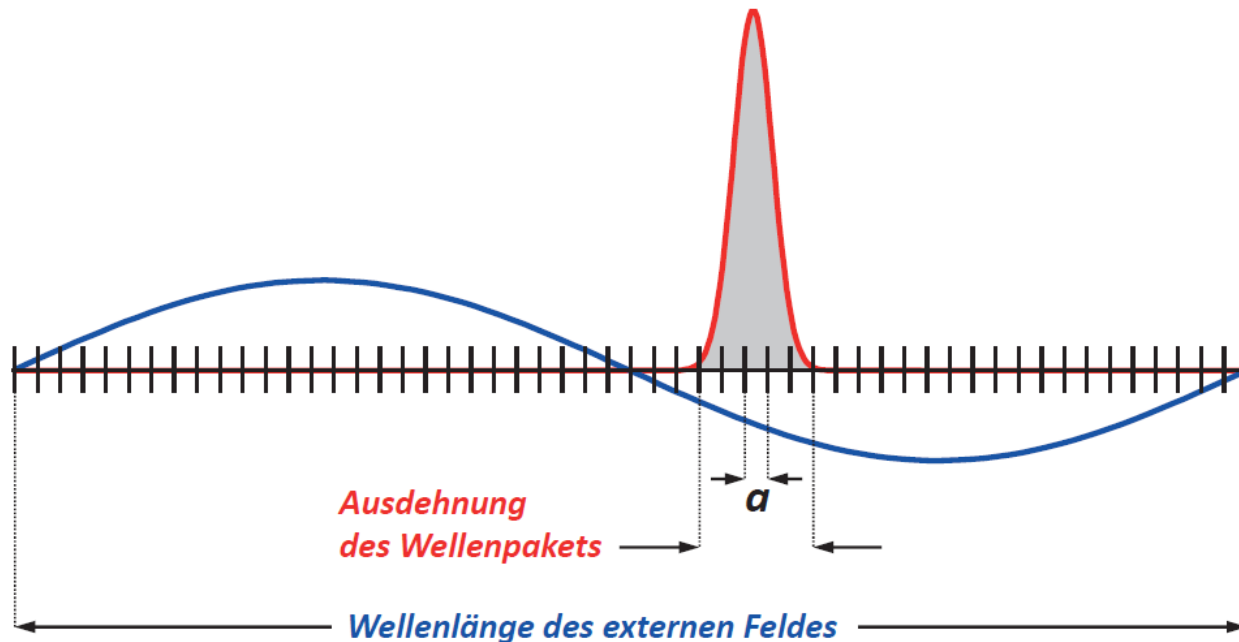
Kristallelektronen

	Sommerfeld	Bloch
Quantenzahlen	Wellenvektor \mathbf{k} ($\hbar\mathbf{k}$ ist Impuls)	Wellenvektor \mathbf{k} , Bandindex n ($\hbar\mathbf{k}$ ist Kristallimpuls)
Bereich der Quantenzahlen	\mathbf{k} verträglich mit Randbedingungen, sonst beliebig groß	\mathbf{k} verträglich mit Randbedingungen, beschränkt auf 1. BZ
Energie	$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$	$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$
Geschwindigkeit	$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}$	$\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$
Wellenfunktion	ebene Welle: $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}$	Bloch-Welle: $\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{mit}$ $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$

8.6 Semiklassisches Modell

Ziel: Beschreibung von Transportphänomenen

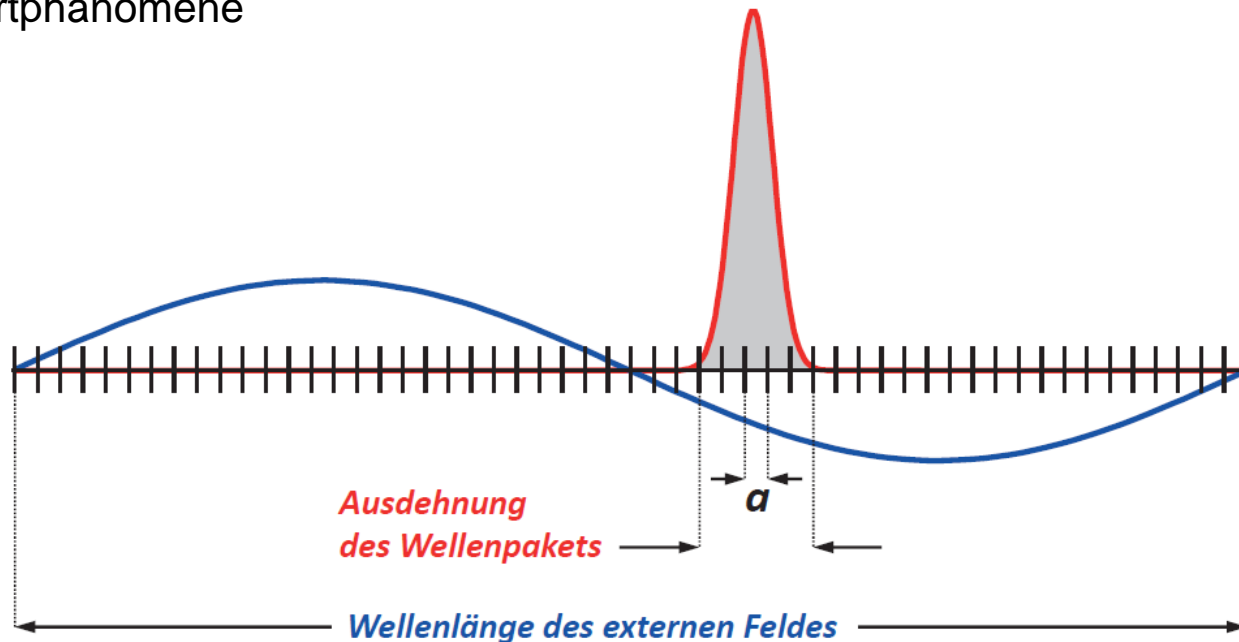
- Bewegung von mehr oder weniger lokalisierten Kristallelektronen aufgrund externer Kräfte
- Verbindung zwischen Transport und Bandstruktur $E_n(k)$



8.6 Semiklassisches Modell

Gültigkeitsbereich

- Wohldefinierter Impuls \rightarrow Ausdehnung des Wellenpakets über viele Gitterkonstanten
- Wellenpaket kleiner als der Abstand zwischen Streuprozessen (freie Weglänge), Wellenpaket bewegt sich quasi-klassisch zwischen zwei Streuereignissen
- Externe Felder werden klassisch behandelt \rightarrow Variation auf einer Längenskala, die groß gegenüber der Ausdehnung des Wellenpakets ist
- Bandindex bleibt erhalten, keine Band-zu-Band Übergänge
- Transportphänomene



8.6 Semiklassisches Modell

Transport: Teilchenbild gut geeignet \rightarrow Wellenpakete aus Bloch-Wellen

Heisenbergsche Unschärferelation: $\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar$ mit $\Delta p = \hbar \Delta k \rightarrow \Delta k \cdot \Delta x \geq 1$

Wohldef. Wellenpaket: $\Delta k \ll 2\pi/a$ (1. BZ) $\rightarrow \Delta x \gg a/(2\pi)$, also \gg Einheitszelle

Lineare Überlagerung von Blochwellen
im Intervall $[k - \Delta k/2, k + \Delta k/2]$

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \sum_{k - \frac{\Delta k}{2}}^{k + \frac{\Delta k}{2}} a(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\left[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{E_n(\mathbf{k})}{\hbar} t\right]}$$

Ortsdarstellung eines Wellenpakets, das die
Bewegung von räumlich lokalisierten Elektronen
beschreibt

