

5. Nicht wechselwirkende Elektronen im Festkörper

Das Thema dieses und der folgenden Kapitel ist die elektronische Struktur des Festkörpers. Dabei nehmen wir zunächst an, dass das Gitter starr ist, d.h. dass die Ionen am festen Positionen \vec{R}_n sitzen; das entspricht der Entkopplung von Elektronen- und Gitterbewegung, die in der Born-Oppenheimer-Näherung gerechtfertigt ist. Wir nehmen sogar an, dass die Temperatur so niedrig ist, dass die Ionen nicht aus ihren Gleichgewichtspositionen ausgelenkt sind. Wir betrachten auch zunächst Elektronen, die nicht miteinander wechselwirken (d.h. deren Coulombabstoßung vernachlässigt wird). Erst im nächsten Kapitel wird die Begründung nachgeliefert: ein wechselwirkendes Elektronensystem lässt sich oft auf ein nichtwechselwirkendes abbilden, wobei die Wechselwirkung in Parametern verschwindet. Man kann sich das Einteilchen-Potential also als effektives Potential vorstellen. Wir diskutieren den Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{n=1}^N v(\vec{r}_i - \vec{R}_n) \quad (5.1)$$

mit Zahl der Elektronen N_e , Zahl der Atome N , \vec{p}_i Elektronenimpuls und $v(\vec{r}_i - \vec{R}_n)$ Potential für ein einzelnes Elektron, das von der Einheitszelle n erzeugt wird. Hat die Kristallstruktur eine Basis, dann ist

$$v(\vec{r}_i - \vec{R}_n) = \sum_{\tau} \tilde{v}(\vec{r}_i - \vec{R}_n - \vec{R}_{\tau}) \quad (5.2)$$

Ein Hamiltonoperator (5.1) heißt **Einteilchen-Hamiltonoperator**, da er sich additiv aus Einteilchen-Anteilen zusammensetzt; die exakten Einteilchen-Eigenfunktionen lassen sich als antisymmetrisches Produkt der Einteilchen-Eigenfunktion darstellen (als Slater-Determinante). Die Antisymmetrisierung ist wegen des Pauliprinzipis erforderlich und ist hier die einzige Auswirkung des Vielteilchencharakters. Ein echter Vielteilchen-Hamiltonoperator mit Wechselwirkungstermen $\bar{v}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ lässt sich nicht mehr als Summe von

Einteilchenanteilen darstellen, und die exakte Vielteilchen-Eigenfunktion ist nicht mehr als Slater-Determinante darstellbar.

5.1 Elektronen im periodischen Potential

Wir beginnen mit einem einzelnen Elektron im periodischen Potential, für das die Schrödingergleichung

$$\mathbf{H}\psi(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right)\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \quad (5.3)$$

mit translationsinvariantem $V(\vec{r})$

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}), \quad \vec{R} \text{ Gittervektor} \quad (5.4)$$

gilt. Mit der Symmetrie der Translationsinvarianz ist eine Erhaltungsgröße verbunden, die mit dem Hamiltonoperator vertauscht, und zwar der Translationsoperator $T_{\vec{R}}$ um Gittervektoren. Er ist definiert durch

$$T_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (5.5)$$

für beliebiges $f(\vec{r})$. $T_{\vec{R}}$ vertauscht mit \mathbf{H} : $[T_{\vec{R}}, \mathbf{H}] = 0$, denn

$$\begin{aligned} T_{\vec{R}}\mathbf{H}f(\vec{r}) &= T_{\vec{R}}\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})\right)f(\vec{r}) = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r} + \vec{R})\right)f(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})\right)f(\vec{r} + \vec{R}) = \mathbf{H}T_{\vec{R}}f(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Die Translationsoperatoren vertauschen auch untereinander: $[T_{\vec{R}}, T_{\vec{R}'}] = 0$,

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'} = T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}} = T_{\vec{R}+\vec{R}'} \quad (5.7)$$

Also müssen die Eigenfunktionen von \mathbf{H} als gemeinsame Eigenfunktionen von \mathbf{H} und allen $T_{\vec{R}}$ ausgewählt werden können:

$$\mathbf{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}); \quad T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = c(\vec{R})\psi(\vec{r}) \quad (5.8)$$

mit den gemeinsamen Eigenfunktionen $\psi(\vec{r})$ und Eigenwerten $c(\vec{R})$ von $T_{\vec{R}}$. Für diese gilt:

$$c(\vec{R})c(\vec{R}') = c(\vec{R} + \vec{R}'); \quad c(\vec{R})c(-\vec{R}) = 1; \quad c(\vec{R})^2 = c(2\vec{R}). \quad (5.9)$$

Für die Normierung gilt

$$1 = \int d^3\mathbf{r} |\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2 = \int d^3\mathbf{r} |\psi(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}})|^2 = \int d^3\mathbf{r} |c(\vec{\mathbf{R}})|^2 |\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2 = |c(\vec{\mathbf{R}})|^2. \quad (5.10)$$

Daraus folgt

$$c(\vec{\mathbf{R}}) = e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}}, \quad (5.11)$$

und die Eigenfunktionen des gitterperiodischen Hamiltonoperators erfüllen

$$\psi(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}}) = e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} \psi(\vec{\mathbf{r}}) \quad (5.12)$$

Die Eigenfunktionen können sich also von Elementarzelle zu Elementarzelle um einen Phasenfaktor unterscheiden. Allerdings ist die Elektronendichte wieder periodisch

$$|\psi(\vec{\mathbf{r}})|^2 = |\psi(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}})|^2 \quad (5.13)$$

Wie im Kapitel 4.3 berücksichtigen wir die Endlichkeit des Systems wieder durch periodische Randbedingungen; dann gilt für die Eigenfunktionen

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \psi(\vec{\mathbf{r}} + N_i \vec{\mathbf{a}}_i) \quad (5.14)$$

mit den primitiven Einheitsvektoren $\vec{\mathbf{a}}_i$, $i = 1, \dots, d$. Das System umfasst N_i Einheitszellen in den Richtungen $i = 1, \dots, d$, insgesamt $N = \prod_i N_i$. Dadurch sind die $\vec{\mathbf{k}}$ -Werte, die wieder auf die erste Brillouinzone beschränkt werden können, quantisiert und nehmen nur N diskrete Werte an:

$$\vec{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^d \frac{n_i}{N_i} \vec{\mathbf{b}}_i \quad \text{mit } n_i \in \left\{ -\frac{N_i}{2}, \dots, \frac{N_i}{2} - 1 \right\} \quad (5.15)$$

Durch die Taylorentwicklung

$$\begin{aligned} T_{\vec{\mathbf{R}}} f(\vec{\mathbf{r}}) &= f(\vec{\mathbf{r}} + \vec{\mathbf{R}}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\vec{\mathbf{R}} \cdot \nabla)^n f(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{i}{\hbar} \vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{p}} \right)^n f(\vec{\mathbf{r}}) \\ &= e^{i \frac{\vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{p}}}{\hbar}} f(\vec{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (5.16)$$

sieht man, dass der Translationsoperator explizit durch

$$T_{\vec{\mathbf{R}}} = e^{i \frac{\vec{\mathbf{R}} \cdot \vec{\mathbf{p}}}{\hbar}} \quad (5.17)$$

gegeben ist. Zur Konstruktion einer gemeinsamen Eigenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ von Hamiltonoperator und Translationsoperatoren, wobei $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ die Eigenwerte von $T_{\vec{R}}$ sind, definieren wir

$$\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.18)$$

Diese Funktionen sind gitterperiodisch, denn

$$\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r} + \vec{R})}\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.19)$$

Also finden wir für die normierten Eigenfunktionen eines Einteilchen-Hamiltonoperators mit gitterperiodischem Potential:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.20)$$

mit gitterperiodischem Blochfaktor $\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r})$. Das ist das **Bloch-Theorem**. Die Einteilchen-Eigenfunktionen eines gitterperiodischen Hamilton-Operators sind also gegeben durch ein Produkt aus einer ebenen Welle und dem gitterperiodischen Bloch-Faktor. Ein Beispiel für eine Blochfunktion in 1D ist in Abb. 5.1 gezeigt.

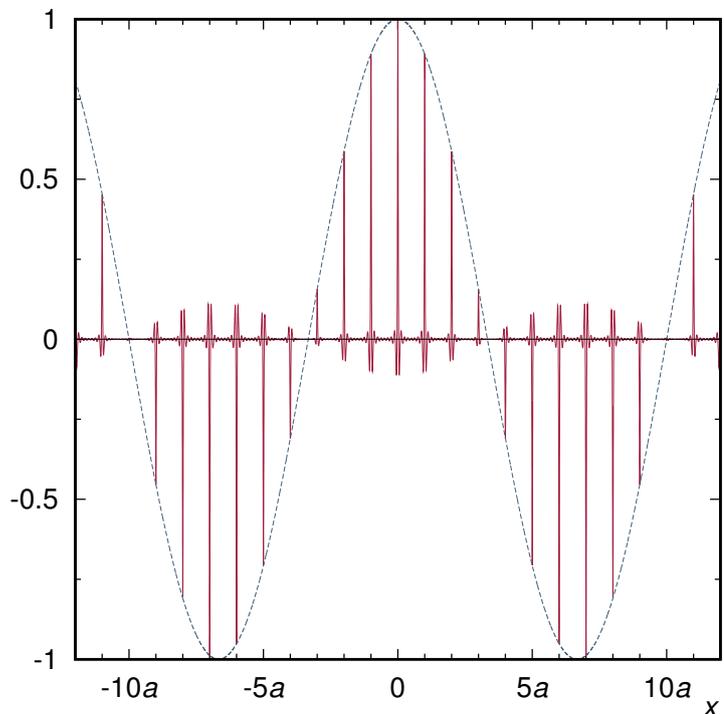


Abbildung 5.1:
Blochfunktion $\psi_{\mathbf{k}}(x)$
für ein eindimensiona-
les periodisches Potenti-
al mit Gitterkonstante a
und für eine Wellenzahl
 $k = 0.15\pi/a$.

Aus der Schrödingergleichung kann man eine partielle Differentialgleichung

für die Blochfaktoren gewinnen:

$$\begin{aligned} H\sqrt{V}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(-k^2 + 2i\vec{k}\nabla + \nabla^2)\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Für jedes \vec{k} aus der 1. Brillouinzone muss man also für $\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r})$ lösen:

$$\mathbf{h}(\vec{k})\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \equiv \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i}\nabla + \vec{k} \right)^2 + V(\vec{r}) \right] \mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.22)$$

Der Wellenvektor geht als Parameter ein. Da $\mathbf{u}_{\vec{k}}(\vec{r})$ periodisch bezüglich Gittertranslationen ist, handelt es sich um eine Randwertaufgabe in einer einzelnen Einheitszelle. Als Lösungen sind für jedes feste \vec{k} Eigenwerte $\varepsilon_n(\vec{k})$ und Eigenfunktionen $\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r})$ zu erwarten. Diese können auf der Einheitszelle orthonormiert werden:

$$\frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{V_{\text{pEZ}}} d^3r \mathbf{u}_{n\vec{k}}^*(\vec{r})\mathbf{u}_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) = \delta_{nn'} \quad (5.23)$$

Für die Blochfunktionen $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r})$ gilt dann

$$\begin{aligned} &\int_V d^3r \psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r})\psi_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{R}} \int_{V_{\text{pEZ}}(\vec{R})} d^3r e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}+\vec{r})}\mathbf{u}_{n\vec{k}}^*(\vec{R}+\vec{r})e^{i\vec{k}'\cdot(\vec{R}+\vec{r})}\mathbf{u}_{n'\vec{k}'}(\vec{R}+\vec{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{R}} \frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{V_{\text{pEZ}}} d^3r \mathbf{u}_{n\vec{k}}^*(\vec{r})\mathbf{u}_{n'\vec{k}'}(\vec{r}) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{nn'} \end{aligned} \quad (5.24)$$

Eigenfunktionen $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ und Energieeigenwerte $\varepsilon_n(\vec{k})$ für das Elektron im periodischen Potential sind also durch zwei Quantenzahlen zu klassifizieren, den Wellenvektor \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und den Index n , der die diskreten Eigenwerte des Randwertproblems für die Blochfunktionen $\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r})$ nummeriert. Dieser Index heißt **Bandindex** n . Es gibt unendlich viele Bänder, da der effektive Hamiltonoperator $\mathbf{h}(\vec{k})$ selbstadjungiert ist; seine Eigenfunktionen $\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r})$ bilden eine Basis auf dem Raum der über

der Elementarzelle V_{pEZ} quadratintegrablen Funktionen. Also muss auch die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{u}_{\mathbf{n}\vec{\mathbf{k}}}^*(\vec{\mathbf{r}}) \mathbf{u}_{\mathbf{n}\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}') = V_{\text{pEZ}} \delta(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}') \quad (5.25)$$

erfüllt sein. Zwar sind die erlaubten $\vec{\mathbf{k}}$ -Werte diskret, aber da sie in der Brillouinzone dicht liegen, werden die Dispersionsrelationen $\varepsilon_{\mathbf{n}}(\vec{\mathbf{k}})$ als Funktionen einer kontinuierlichen Variable $\vec{\mathbf{k}}$ betrachtet. Allerdings kann es an speziellen Punkten, Linien oder Flächen der Brillouinzone zu **Bandentartungen** mit $\varepsilon_{\mathbf{n}}(\vec{\mathbf{k}}) = \varepsilon_{\mathbf{n}'}(\vec{\mathbf{k}})$ für $\mathbf{n} \neq \mathbf{n}'$ kommen.

Ein anderer Beweis für das Bloch-Theorem läuft über die Fourier-Transformation der Schrödingergleichung, die wir im Folgenden benötigen. Da das Potential periodisch ist, kann man es in eine Fourierreihe entwickeln, wobei die Fourierkoeffizienten durch die reziproken Gittervektoren bestimmt sind:

$$V(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \quad \text{mit} \quad V_{\vec{\mathbf{G}}} = \frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{V_{\text{pEZ}}} d^3\mathbf{r} V(\vec{\mathbf{r}}) e^{-i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \quad (5.26)$$

Auch die gesuchte Wellenfunktion wird als Fourierreihe angesetzt:

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\vec{\mathbf{q}}} c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \quad (5.27)$$

Die Wellenfunktion ist nicht als gitterperiodisch vorausgesetzt, aber sie muss die periodischen Randbedingungen erfüllen: $\vec{\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{N_i} \vec{\mathbf{b}}_i$ mit $n_i \in \mathbb{Z}$, wobei die $\vec{\mathbf{b}}_i$ das reziproke Gitter aufspannen und die $\vec{\mathbf{q}}$ nicht auf die erste Brillouinzone festgelegt sind. Die Systemgröße ist $N_i \vec{\mathbf{a}}_i$, $i = 1, \dots, 3$. Jede Funktion, die die periodischen Randbedingungen erfüllt, lässt sich so darstellen. Jetzt setzen wir die Fourierentwicklung für Potential und Wellenfunktion in die Schrödingergleichung ein:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{\mathbf{r}}) \right) \psi(\vec{\mathbf{r}}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \right) \sum_{\vec{\mathbf{q}}} c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \\ &= \sum_{\vec{\mathbf{q}}} \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} + \sum_{\vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} e^{i\vec{\mathbf{G}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \right) c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} = \sum_{\vec{\mathbf{q}}} \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} + \sum_{\vec{\mathbf{q}}\vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} e^{i(\vec{\mathbf{G}}+\vec{\mathbf{q}}) \cdot \vec{\mathbf{r}}} \\ &= \sum_{\vec{\mathbf{q}}} \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} c_{\vec{\mathbf{q}}} + \sum_{\vec{\mathbf{G}}} V_{\vec{\mathbf{G}}} c_{\vec{\mathbf{q}}-\vec{\mathbf{G}}} \right) e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} = \varepsilon \sum_{\vec{\mathbf{q}}} c_{\vec{\mathbf{q}}} e^{i\vec{\mathbf{q}} \cdot \vec{\mathbf{r}}} \end{aligned}$$

(5.28)

und damit

$$\sum_{\vec{q}} \left[\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} \right] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = 0 \quad (5.29)$$

Da die Funktionen $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ ein Orthonormalsystem bilden, folgt

$$\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}-\vec{G}} = 0 \quad (5.30)$$

Zu jedem \vec{q} (aus dem gesamten \vec{k} -Raum) existiert nun ein eindeutiges \vec{k} aus der ersten Brillouinzone und ein eindeutiger reziproker Gittervektor \vec{G}_0 sodass $\vec{q} = \vec{k} - \vec{G}_0$. Dann folgt

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G}_0} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad (5.31)$$

Das stellt für jedes \vec{k} aus der 1. Brillouinzone ein lineares homogenes Gleichungssystem für die Koeffizienten $c_{\vec{k}-\vec{G}_0}$ dar. Es werden nur Koeffizienten verknüpft, die sich um reziproke Gittervektoren unterscheiden. Also gibt es für jedes \vec{k} aus der 1. Brillouinzone ein eigenes Gleichungssystem, das von denen zu anderen \vec{k}' entkoppelt ist. Man kann also die möglichen Lösungen nach \vec{k} klassifizieren und erhält

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (5.32)$$

Also lassen sich die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung darstellen als

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.33)$$

mit \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{wegen } e^{-i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (5.34)$$

Es ergibt sich also wieder das Blochtheorem.

5.2 Fast freie Elektronen

In dieser Näherung sind der Ausgangspunkt freie Elektronen, für die das periodische Potential eine kleine Störung darstellt, das in quantenmechanischer, zeitunabhängiger Störungsrechnung behandelt werden kann. Wir beginnen mit der fouriertransformierten Schrödingergleichung

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G}_0} c_{\vec{k}-\vec{G}} = 0 \quad (5.35)$$

mit \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und reziproken Gittervektoren \vec{G}, \vec{G}_0 . In 0. Ordnung im Potential kann man dieses ganz vernachlässigen ($V \approx 0$).

In diesem Fall sind alle Fourierkoeffizienten $V_{\vec{G}}$ exakt null; daher folgt aus (5.35)

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 - \varepsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = 0 \quad (5.36)$$

also entweder

$$c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = 0 \quad \text{oder} \quad \varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} \quad (5.37)$$

Der zweite Fall tritt nur für ein einziges \vec{G}_0 ein, es sei denn, einige der $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ wären gleich für mehrere verschiedene \vec{G}_0 . Wenn keine solche Entartung vorliegt, hat man wie erwartet freie Elektronen als Lösung. (Im Fall eines Satzes von reziproken Gittervektoren $\vec{G}_1, \dots, \vec{G}_m$, die $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)} = \dots = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_m}^{(0)}$ erfüllen, gibt es m unabhängige, entartete Ebene-Wellen-Lösungen, und man hat die freie Wahl bei den $c_{\vec{k}-\vec{G}_0}$.) Es folgt

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{G}_0}^{(0)}(\vec{k}) \equiv \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2 \quad (5.38)$$

Das Gitter ist durch reziprokes Gitter und Brillouinzone berücksichtigt, aber eigentlich macht sich erst das von Null verschiedene periodische Gitter bemerkbar. Für freie Elektronen hat man wie immer die Dispersion

$$\varepsilon^{(0)}(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (5.39)$$

und ebene Wellen als Eigenfunktionen

$$\psi_{\vec{q}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (5.40)$$

mit dem Volumen V des Systems und diskretem \vec{q} , das alle mit den periodischen Randbedingungen verträglichen Werte durchläuft, also nicht auf die 1. Brillouinzone beschränkt ist. Darstellbar ist es aber immer durch \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und reziprotem Gittervektor \vec{G}_0 , sobald man eine Gitterstruktur zugrunde legt:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{G}_0, \quad \varepsilon_{\vec{G}_0}^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_0)^2, \quad \psi_{\vec{G}_0}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{G}_0 \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (5.41)$$

Eigenenergien und -funktionen sind durch zwei Quantenzahlen charakterisiert, \vec{k} aus der 1. Brillouinzone und \vec{G}_0 . Die Eigenfunktionen sind ein Produkt aus ebener Welle $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ und der gitterperiodischen Funktion $e^{-i\vec{G}_0 \cdot \vec{r}}$, dem Blochfaktor im Fall freier Elektronen. Die \vec{G}_0 übernehmen die Rolle des Bandindex n .

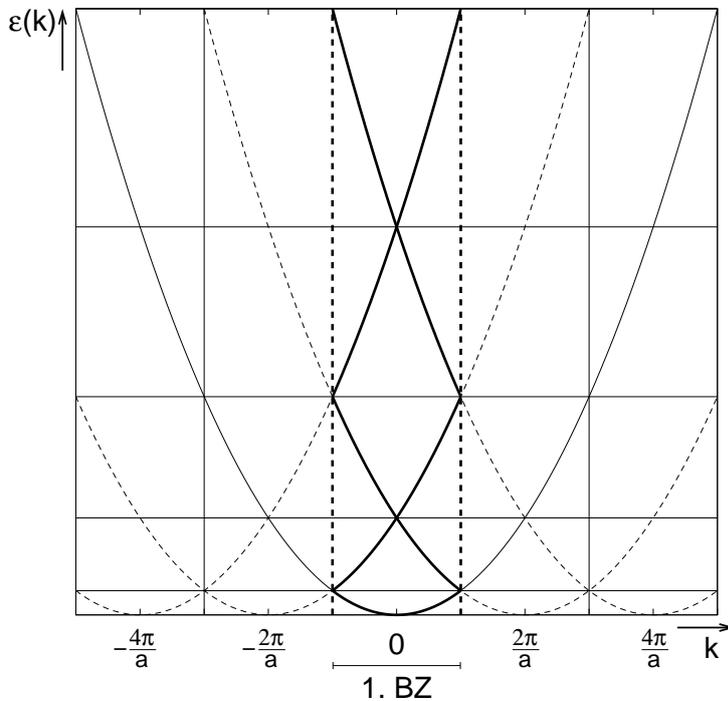


Abbildung 5.2: Freie Elektronenbänder in einer Dimension; ausgedehntes und reduziertes Zonenschema.

Die Abb. 5.2 zeigt die Bandstruktur freier Elektronen für ein eindimensionales System ohne periodisches Potential, bei dem aber die Periodizität durch Brillouinzonengrenzen berücksichtigt ist. Wegen der Translationsinvarianz ist die Dispersion periodisch mit Periode $\frac{2\pi}{a}$, d.h. die freie Elektronen-Parabel kann bei jedem reziproken Gittervektor $\vec{G}_0 = \frac{2n\pi}{a}$, $n \in \mathbb{Z}$ beginnen. Das führt zu dem sogenannten **ausgedehnten Zonenschema**, in dem in jeder Kopie der ersten Brillouinzone dieselbe Information steckt. Daher genügt es, sich auf die 1. Brillouinzone zu beschränken, die **reduziertes Zonenschema** genannt wird. Hier gibt es zu jedem \vec{k} aus

der 1. Brillouinzone unendlich viele erlaubte Energieeigenwerte, die sich im reziproken Gittervektor \vec{G}_0 unterscheiden.

Wir kommen jetzt zum Fall eines endlichen periodischen Potentials. Zunächst kann der Potentialnullpunkt so gewählt werden, dass der Potentialmittelwert, die 0. Fourier-Komponente, verschwindet:

$$V_{\vec{G}_0} \equiv V_0 = \frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{V_{\text{pEZ}}} d^3r V(\vec{r}) = 0 \quad (5.42)$$

Dann folgt aus der fouriertransformierten Schrödingergleichung (5.35)

$$(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = - \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} V_{\vec{G}-\vec{G}_0} c_{\vec{k}-\vec{G}} \quad (5.43)$$

Darin ist ε die gesuchte neue Eigenenergie in Anwesenheit des Potentials, die sich aber nicht zu sehr von $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ unterscheiden sollte, da das Potential

als schwach angenommen ist. Wir betrachten jetzt das Band zu \vec{G}_1 . Dann kann man annehmen, dass die Fourierkoeffizienten $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ für $\vec{G} \neq \vec{G}_1$ klein sind, da sie ja für verschwindendes Potential verschwinden.

Dann ist nämlich nur $c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = \frac{1}{\sqrt{V}} \neq 0$ (siehe Gleichung (5.41)). Man kann sich jetzt klarmachen, dass die rechte Seite von (5.43) zweiter Ordnung in V ist. Dazu betrachten wir Gleichung (5.35) noch einmal, schreiben sei diesmal aber für ein anderes \vec{G} , d.h. wir fragen nach den $c_{\vec{k}-\vec{G}}$, die zur selben Eigenenergie im Band \vec{G}_0 gehören.

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}) c_{\vec{k}-\vec{G}} = \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} V_{\vec{G}-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} = V_{\vec{G}_0-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}_0} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0, \vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \quad (5.44)$$

Wir haben also aus der Summe den größten Summanden herausgezogen da $c_{\vec{k}-\vec{G}_0}$ von Größenordnung $0(1)$ ist. Dieser Term ist also linear in V , die anderen Terme der Summe sind mindestens von Ordnung $0(V^2)$. Wir können sie also für kleines V vernachlässigen und erhalten

$$c_{\vec{k}-\vec{G}} = \frac{V_{\vec{G}_0-\vec{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}} c_{\vec{k}-\vec{G}_0} \quad (5.45)$$

Einsetzen in Gleichung (5.43) ergibt

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}) c_{\vec{k}-\vec{G}_0} = \sum_{\vec{G}} \frac{V_{\vec{G}-\vec{G}_0} V_{\vec{G}_0-\vec{G}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} c_{\vec{k}-\vec{G}_0} \quad (5.46)$$

und damit

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} \frac{|\mathbf{V}_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} \quad (5.47)$$

Dies entspricht der quantenmechanischen Brillouin-Wigner-Störungsreihe bis zur zweiten Ordnung in der Störung \mathbf{V} (dabei taucht die gesuchte Energie ε links und rechts auf, was zu einer polynomialen Gleichung in ε führt). Jetzt muss eine Fallunterscheidung vorgenommen werden: Wenn keine Entartung vorliegt, d.h. das untersuchte Energieniveau $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ ist nicht (auch nicht nahezu) entartet mit einem der anderen Energieniveaus $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}$, $\vec{G} \neq \vec{G}_0$, dann kann man auf der rechten Seite die gesuchte Energie ε durch ihre 0. Näherung $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ ersetzen; damit bleibt man exakt bis zur Ordnung V^2 im periodischen Potential als Störung. Das ergibt

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0} \frac{|\mathbf{V}_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} \quad (5.48)$$

Das entspricht gerade der Rayleigh-Schrödinger-Störungsreihe bis zur 2. Ordnung. In den Bereichen der Brillouinzone, in denen keine Bandentartungen der ungestörten freien Elektronenenergien auftreten, sind die in 2. Ordnung Störungstheorie im periodischem Potential berechneten Eigenenergien somit um Terme der Größenordnung $\frac{V^2}{\Delta\varepsilon}$ gegenüber den Energien der freien Elektronen modifiziert, wobei $\Delta\varepsilon$ der Energieabstand benachbarter Bänder ist. In der Regel ist $|\Delta\varepsilon| = \left| \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)} \right| \gg |\mathbf{V}|$, und dann ist die Näherung für die Eigenenergien gut. Vor allem ist aber die Bandverschiebung zweiter Ordnung in \mathbf{V} . Wir werden gleich sehen, dass im fast entarteten Fall eine Verschiebung auftritt, die linear in \mathbf{V} ist und die deshalb die wesentliche Verschiebung ist. Nun kommen wir zum 2. Fall der Fallunterscheidung, und zwar den \vec{k} -Punkten in der Brillouinzone, bei denen Entartung vorliegt: $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}$ für verschiedene Gittervektoren $\vec{G}_0 \neq \vec{G}_1$. In der Umgebung dieser \vec{k} -Punkte ist die Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung nicht mehr möglich, da verschwindende Nenner zu Divergenzen führen würden. In der Regel liegt die Entartung aber nur für zwei reziproke Gittervektoren vor, und man darf für diesen Summanden

$\vec{G} = \vec{G}_1$ in (5.47) nicht ε durch $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)}$ ersetzen, für die anderen aber schon:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \frac{|\mathbf{V}_{\vec{G}_1-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}} + \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}_0, \vec{G}_1} \frac{|\mathbf{V}_{\vec{G}-\vec{G}_0}|^2}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}}^{(0)}} \quad (5.49)$$

Der zweite Term ist jetzt von Ordnung \mathbf{V} , sodass der dritte von Ordnung \mathbf{V}^2 dagegen vernachlässigbar ist. Mit der Nebenrechnung

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_0)(\varepsilon - \varepsilon_1) &= \mathbf{V}^2 \leadsto \varepsilon^2 - \varepsilon(\varepsilon_0 + \varepsilon_1) + \varepsilon_0\varepsilon_1 - \mathbf{V}^2 = 0 \\ \leadsto \varepsilon^\pm &= \frac{1}{2} \left((\varepsilon_0 + \varepsilon_1) \pm \sqrt{(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)^2 + 4(\mathbf{V}^2 - \varepsilon_0\varepsilon_1)} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left((\varepsilon_0 + \varepsilon_1) \pm \sqrt{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)^2 + 4\mathbf{V}^2} \right) \end{aligned} \quad (5.50)$$

folgt

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} + \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)} \pm \sqrt{(\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)})^2 + 4|\mathbf{V}_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}^2|} \right] \quad (5.51)$$

Genau am Entartungspunkt \vec{k} mit $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^{(0)}$ gibt es jetzt die zwei neuen Eigenenergien

$$\varepsilon^\pm(\vec{k}) = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_0}^{(0)} \pm |\mathbf{V}_{\vec{G}_0-\vec{G}_1}| \quad (5.52)$$

Die Entartung wird also durch die Anwesenheit des periodischen Potentials aufgehoben. Die Korrektur an Entartungspunkten ist in Abb. 5.3 gezeigt.

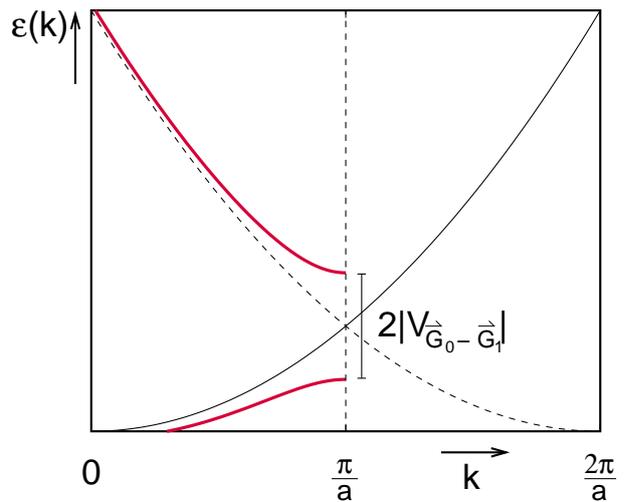


Abbildung 5.3: Korrekturen zu den freien Elektronenbändern am Rand der 1. Brillouinzone in Anwesenheit eines kleinen periodischen Potentials.

Bislang haben wir eindimensionale Beispiele für Bandstrukturen betrachtet. Als Beispiel für eine freie Elektronendispersionskurve in 3 Dimensionen

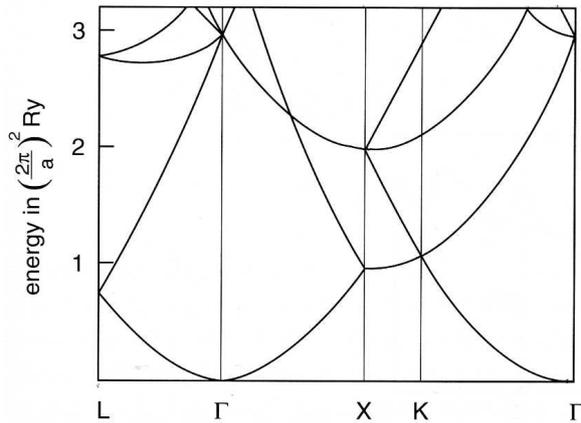


Abbildung 5.4: Freie Elektronenbänder in einem kubisch flächenzentrierten Gitter.

Quelle: Rössler, Solid State Theory

ist in Abbildung 5.4 die Dispersion in einem fcc-Gitter gezeigt. Die Dispersion, die am Γ -Punkt beginnt, ist an den Zonenrändern zurückgefaltet; alternativ kann man die zurückgefalteten Zweige auffassen als Parabeln, die an Γ -Punkten anderer Brillouinzone an den reziproken Gittervektoren \vec{G} beginnen. Einige dieser Zweige sind entartet. Ein schwaches periodisches Potential ändert dieses Bild, indem es einige Entartungen aufhebt und einige Bandlücken öffnet; Aluminium ist ein gutes Beispiel für eine solche Bandstruktur, die man auf die Näherung fast freier Elektronen zurückführen kann (siehe Abb. 5.5). Dadurch weicht auch die Zustandsdichte (siehe Abb. 5.6) kaum von dem Quadratwurzelverhalten ab, das man für freie Elektronen erwartet.

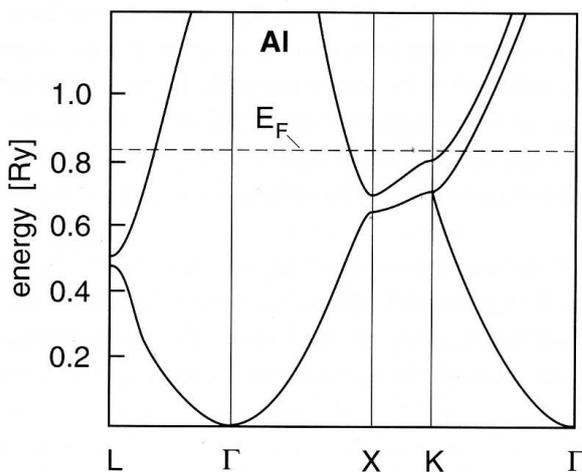
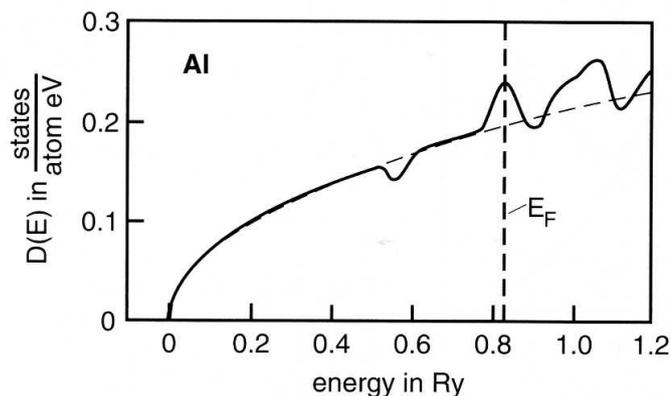


Abbildung 5.5: Bandstruktur von fcc Aluminium.

Quelle: Rössler, Solid State Theory

Abbildung 5.6:
Zustandsdichte von fcc Aluminium.

Quelle: Rössler, Solid State Theory



5.3 Tight-Binding-Modell

Das Modell der fast freien Elektronen liefert zwar ein qualitatives Verständnis für die Bildung von Energie-Bändern und Bandlücken sowie für das grundsätzliche Aussehen von Bandstrukturen für bestimmte Bravaisgitter, aber es ist nicht für quantitative Bandstrukturberechnungen geeignet. In der Regel ist nämlich das periodische Potential, das die Voraussetzung für eine Störungsrechnung ist, nicht schwach. Das Potential ist im Grunde stark, und das bildet den Ausgangspunkt für eine alternative Methode, die vom Grenzfall der stark gebundenen, lokalisierten Elektronen ausgeht. Man startet mit isolierten Atomen, nimmt an, dass deren Eigenzustände und -energien bekannt sind und betrachtet die Modifikation dieser Zustände, wenn man die Atome nahe zusammenbringt.

Wir setzen also das Problem eines isolierten Atoms am Ort \vec{R}

$$H_{\vec{R}}^{\text{atom}} \varphi_{\mathbf{n}}(\vec{r} - \vec{R}) = E_{\mathbf{n}} \varphi_{\mathbf{n}}(\vec{r} - \vec{R}) \quad \text{mit} \quad H_{\vec{R}}^{\text{atom}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.53)$$

als gelöst voraus. $v(\vec{r} - \vec{R})$ ist das in der Regel attraktive Potential, das ein Elektron durch ein Atom (oder mehrere) am Ort \vec{R} erfährt. Die Quantenzahl \mathbf{n} bezeichnet einen vollständigen Satz von atomaren Quantenzahlen, z.B. $\mathbf{n} = (\bar{n}, \mathbf{l}, \mathbf{m}, \sigma)$ mit Hauptquantenzahl \bar{n} , Bahndrehimpulsquantenzahlen (\mathbf{l}, \mathbf{m}) und Spinquantenzahl $\sigma = \pm \frac{1}{2}$. Die Spinartung würde erst durch Spin-Bahn-Wechselwirkung oder Coulomb-Wechselwirkung aufgehoben. Wir müssen jetzt herausfinden, wie dieses atomare Problem modifiziert wird, wenn das Atom nicht mehr isoliert, sondern in einem Kristall

von gleichartigen Atomen umgeben ist. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}) = \mathbf{H}_{\vec{R}}^{\text{atom}} + \Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}') \quad (5.54)$$

$\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r})$ ist also das Potential aller anderen Atome außer dem am Ort \vec{R} , und es soll hier als Störung betrachtet werden. Die Idee dahinter kommt von der elementaren Theorie der chemischen Bindung: Wenn man zwei Atome zusammenbringt, dann spalten je zwei atomare Niveaus in einen bindenden und einen antibindenden Zustand auf; genauso sind von drei Atomen drei Niveaus und von N Atomen n Niveaus zu erwarten. Wenn nun N wie im Festkörper sehr groß ist, dann liegen die N Zustände praktisch dicht und bilden ein Kontinuum von Zuständen in einem Energieintervall, d.h. ein Energieband.

Nun brauchen wir einen geeigneten Ansatz für die Wellenfunktion des vollen Festkörper-Hamiltonoperators \mathbf{H} . Zunächst einmal werden die Zustände noch nicht aufgespalten, wenn die atomaren Wellenfunktionen so schnell abfallen (d.h. so stark lokalisiert sind), dass sie in dem Bereich, in dem $\Delta V_{\vec{R}}(\vec{r})$ von Null verschieden ist, bereits verschwinden. Dann sind die $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R})$ auch Eigenzustände von \mathbf{H} :

$$\mathbf{H}\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) = (\mathbf{H}_{\vec{R}}^{\text{atom}} + \Delta V_{\vec{R}}(\vec{r}))\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) = E_n\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.55)$$

Sie sind dann allerdings noch nicht in der Form von Blochzuständen, aber ein Blochzustand läßt sich sofort konstruieren:

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.56)$$

Das so definierte $\psi_{nk}(\vec{r})$ erfüllt die Bedingung für eine Blochfunktion

$$\psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{nk}(\vec{r}) \quad (5.57)$$

denn

$$\begin{aligned} \psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} \psi_n(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}') = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left[\sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \psi_n(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})) \right] \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left[\sum_{\vec{\tilde{R}}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\tilde{R}}} \psi_n(\vec{r} - \vec{\tilde{R}}) \right] = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{nk}(\vec{r}) \end{aligned}$$

(5.58)

wobei wir benutzt haben, dass wir wegen der periodischen Randbedingungen die Summation über \vec{R}' durch die Summation über $\vec{R}' - \vec{R}$ ersetzen können. Außerdem gilt

$$H\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}).$$

Die atomaren Niveaus bleiben also auch im Festkörper Eigenenergien; sie bilden dispersionslose, \vec{k} -unabhängige Bänder. Allerdings trifft die Annahme (sehr rascher Abfall) nur für Rumpfstände zu, nicht für Valenzelektronen, deren Wellenfunktionen gerade durch Überlapp Bindungen ausbilden. Trotzdem können wir Gleichung (5.56) auch in diesem Fall als Ansatz verwenden, nur dass diese Blochfunktionen keine exakten Eigenzustände für den Kristall darstellen. Die $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ sind nicht normiert; es gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n'\vec{k}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{i\vec{k}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2) \varphi_{n'}(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ &= \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{n'}(\vec{r}) = \delta_{nn'} + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{-i\vec{k}\vec{R}} \alpha_{nn'}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (5.59)$$

wobei wir in der Integration über den Raum $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}_1$ ersetzt haben, und $\sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} \rightarrow N \sum_{\vec{R}}$ wegen der Abhängigkeit nur von $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$. Dabei haben wir eingeführt

$$\alpha_{nn'}(\vec{R}) = \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{n'}(\vec{r}) \quad (5.60)$$

d.h. den Überlapp der an den Gitterplätzen 0 und \vec{R} lokalisierten atomaren Funktionen $\varphi_n, \varphi_{n'}$. Nach dem Ritzschen Variationsverfahren ist die beste Näherung für die Energieeigenwerte im Rahmen des Ansatzes

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_{n\vec{k}} | H | \psi_{n\vec{k}} \rangle}{\langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle} \quad (5.61)$$

Wir müssen noch das Matrixelement im Zähler auswerten:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{n}\vec{k}} | H | \psi_{\vec{n}\vec{k}} \rangle &= E_n \langle \psi_{\vec{n}\vec{k}} | \psi_{\vec{n}\vec{k}} \rangle \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{i\vec{k}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2) \underbrace{\sum_{\vec{R}_3 \neq \vec{R}_1} v(\vec{r} - \vec{R}_3) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1)}_{=\Delta V_{\vec{R}_1}(\vec{r})} \end{aligned} \quad (5.62)$$

Das Integral läuft über ein Produkt von drei Funktionen $\varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2)$, $v(\vec{r} - \vec{R}_3)$ und $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1)$, wobei jeder der drei Faktoren eine um \vec{R}_i lokalisierte Funktion darstellt, also nur in der Umgebung des jeweiligen Zentrums \vec{R}_i deutlich von 0 verschieden ist. Wenn also alle drei Positionen $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$ paarweise verschieden sind, dann sind in allen Raumbereichen mindestens zwei der drei Faktoren klein; wenn aber zwei \vec{R}_i gleich und nur vom dritten verschieden sind, dann gibt es einen Integrationsbereich, in dem der Integrand nicht so klein ist. Die drei Fälle sind:

1) $\vec{R}_1 = \vec{R}_2 \neq \vec{R}_3$

$$\beta : = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \Delta V_{\vec{R}_1}(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1) = \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \Delta V_0(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) \quad (5.63)$$

Das entspricht den Erwartungswert des Potentials aller anderen Atome im atomaren Zustand eines Atoms an einem festen Gitterplatz, den man einfach zu 0 wählen kann. Dabei handelt es sich also um eine konstante Energieverschiebung gegenüber dem atomaren Energieniveau.

2) $\vec{R}_2 = \vec{R}_3 \neq \vec{R}_1$

Dann ist

$$\begin{aligned} &\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2} e^{i\vec{k}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_2) v(\vec{r} - \vec{R}_2) \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ &= \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r} - \vec{R}) v(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_n(\vec{r}) \equiv \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \lambda(\vec{R}) \end{aligned} \quad (5.64)$$

3) $\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2 \neq \vec{R}_3 \neq \vec{R}_1$

Das ist der Fall der Dreizentrenintegrale, bei denen in allen Integrationsbereichen mindestens zwei der drei Faktoren klein sind; diese Beiträge

vernachlässigen wir:

$$\int d^3\mathbf{r} \varphi_n^*(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}_2) v(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}_3) \varphi_n(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}_1) \approx 0 \quad (5.65)$$

Das ergibt zusammengenommen bereits die Bandstruktur in der **Tight-Binding-Näherung**:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\vec{\mathbf{k}}) &= E_n + \frac{\beta + \sum_{\vec{\mathbf{R}} \neq 0} e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} \lambda(\vec{\mathbf{R}})}{1 + \sum_{\vec{\mathbf{R}} \neq 0} e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} \alpha(\vec{\mathbf{R}})} \\ \text{mit } \beta &= \int d^3\mathbf{r} \varphi_n^*(\vec{\mathbf{r}}) \sum_{\vec{\mathbf{R}} \neq 0} v(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) \\ \lambda(\vec{\mathbf{R}}) &= \int d^3\mathbf{r} \varphi_n^*(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) v(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) \\ \alpha(\vec{\mathbf{R}}) &= \int d^3\mathbf{r} \varphi_n^*(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) \varphi_n(\vec{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (5.66)$$

Zusätzlich wird in der Regel noch angenommen, dass die auftretenden $\vec{\mathbf{R}}$ -Summen auf nächste oder übernächste Nachbarn beschränkt werden können; das ist gerechtfertigt, weil durch die Lokalisierung der atomaren Wellenfunktionen $\varphi_n(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}})$ der Überlapp mit zunehmendem Abstand der Atome schnell klein werden sollte.

5.4 Wannierfunktionen

In der Tight-Binding-Methode werden die Blochfunktionen aus lokalisierten atomaren Wellenfunktionen $\varphi_n(\vec{\mathbf{r}})$ konstruiert. Die Bandstruktur $\varepsilon(\vec{\mathbf{k}})$ ergibt sich dann aus Matrixelementen des atomaren Potentials bezüglich solcher lokalisierter Zustände. Alternativ kann man eine Basis von lokalisierten Zuständen wählen, die orthonormal ist; dies sind die Wannierzustände. Sie sind definiert durch

$$w_n(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{\mathbf{k}} \in 1.\text{BZ}} e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{R}}} \psi_{n\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}) \quad (5.67)$$

mit Blochfunktionen $\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$. Die Orthonormalität folgt aus

$$\begin{aligned} \int d^3r w_n^*(\vec{r} - \vec{R}_1) w_l(\vec{r} - \vec{R}_2) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_1 - \vec{k}' \cdot \vec{R}_2)} \int d^3r \psi_{\vec{n}\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{l}\vec{k}'}(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{nl} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \delta_{nl} = \delta_{\vec{R}_1 \vec{R}_2} \delta_{nl} \end{aligned} \quad (5.68)$$

Die \vec{k} -Summen sind auf die erste Brillouinzone beschränkt. Umgekehrt kann man auch Blochfunktionen als Linearkombination von Wannier-Zustände darstellen:

$$\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} w_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.69)$$

Wenn man bei der Überlagerung lokalisierter Zustände in Gleichung (5.67) von Wannier-funktionen statt von atomaren Wellenfunktionen ausgeht, verschwindet das Überlappmatrixelement $\alpha(\vec{r})$ und man bekommt die Dispersionsrelation

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\vec{k}) &= \tilde{E}_n + \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \tilde{\lambda}(\vec{R}) \\ \text{mit } \tilde{E}_n &= \int d^3r w_n^*(\vec{r}) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} v(\vec{r} - \vec{R}) \right) w_n(\vec{r}) \\ \text{und } \tilde{\lambda}(\vec{R}) &= \int d^3r w_n^*(\vec{r} - \vec{R}) v(\vec{r} - \vec{R}) w_n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.70)$$

Wie vorher sind dabei Dreizentrenbeiträge vernachlässigt. Auch hier wird oft angenommen, dass sich die $\tilde{\lambda}(\vec{R})$ nur für wenige Nachbarn von 0 unterscheiden; die einfachste Version ist

$$\tilde{\lambda}(\vec{R}) = \begin{cases} t & \text{für Nächster-Nachbar-Vektor} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.71)$$

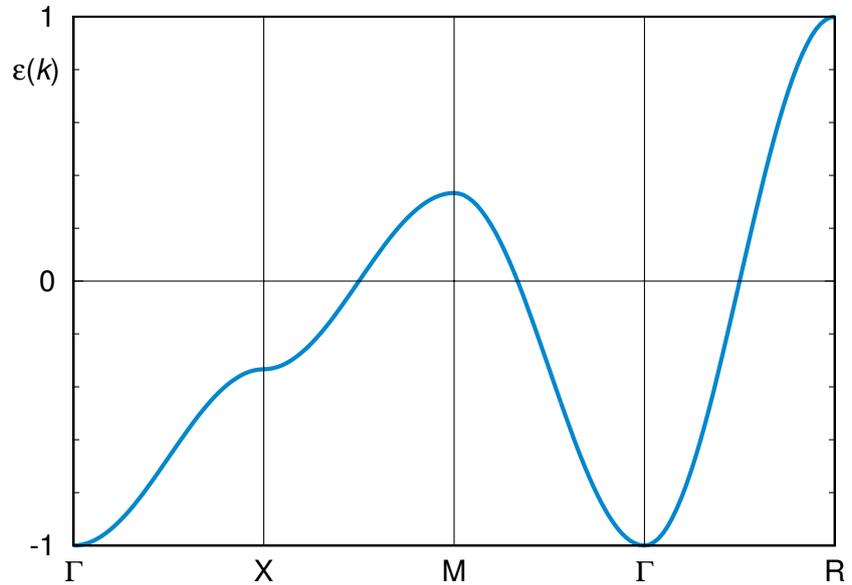
Den Parameter t nennt man Hopping-Matrixelement, weil er mit der Wahrscheinlichkeit zusammenhängt, dass ein Elektron von einem Gitterplatz zum nächsten übergeht und damit delokalisiert wird. Für eine eindimensionale lineare Kette erhält man damit die Dispersion

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 - 2t \cos(\mathbf{k}\mathbf{a}) \quad (5.72)$$

für Gitterkonstante \mathbf{a} . Für ein dreidimensionales kubisches System gilt entsprechend

$$\varepsilon(\vec{\mathbf{k}}) = \varepsilon_0 - 2t(\cos(\mathbf{k}_x \mathbf{a}) + \cos(\mathbf{k}_y \mathbf{a}) + \cos(\mathbf{k}_z \mathbf{a})) \quad (5.73)$$

Abbildung 5.7:
Verlauf der 3-
dimensionalen
einfach-kubischen
Tight-Binding-
Dispersion
entlang der
Hauptsymmetrie-
richtungen.



In der Abbildung 5.7 ist die Tight-Binding-Bandstruktur für $6|t| = 1$ aufgetragen; man erhält ein Band, das um ε_0 zentriert ist (ε_0 ist der Erwartungswert des Hamiltonoperators \mathbf{H} in Wannierzustand), von der Breite $12|t|$. Das Hoppingmatrixelement t kann im Allgemeinen positive oder negative Werte annehmen. Hier haben wir s-artige, räumlich isotrope Wannierzustände vorausgesetzt, die zu gleichen t in allen Richtungen führen. Man kann sich klarmachen, dass es sich bei den durch Gleichung (5.67) definierten Wannierfunktionen um räumlich lokalisierte Zustände handelt, sozusagen um eine Verallgemeinerung von Wellenpaketen für den Fall eines periodischen Potentials. In einer Dimension ist das Volumen V einfach die Länge $L = N\mathbf{a}$ des Gitters; $\mathbf{k} \in [-\frac{\pi}{\mathbf{a}}, \frac{\pi}{\mathbf{a}}]$, der 1. Brillouinzone des 1D-Gitters. Um die Wannierfunktionen explizit auszurechnen, benötigen wir die Blochfunktion. Diese kennen wir für den Fall verschwindenden Gitterpotentials $V(\vec{\mathbf{r}}) = 0$. Dann ist nach Gleichung (5.41), spezialisiert auf eine Dimension

$$\psi_{\vec{\mathbf{k}}} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(\mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{\mathbf{a}})\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u}_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \mathbf{u}_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{2\pi\mathbf{n}}{\mathbf{a}}\mathbf{r}}, \mathbf{n} \in \mathbb{Z} \quad (5.74)$$

Wegen $\mathbf{n} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ nimmt $\mathbf{k}_{\text{eff}} = \mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{\mathbf{a}}$ alle Werte an. Die Gestalt

der Wannierfunktionen ist dann

$$\begin{aligned}
w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{NL}} \sum_{\mathbf{k} \in 1.\text{BZ}} e^{i(\mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{a})(\mathbf{r} - \mathbf{R})} = \frac{1}{\sqrt{NL}} \frac{L}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk e^{i(\mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{a})(\mathbf{r} - \mathbf{R})} \\
&= \frac{\sqrt{a}}{2\pi} \left[\frac{1}{i(\mathbf{r} - \mathbf{R})} e^{i(\mathbf{k} + \frac{2\pi\mathbf{n}}{a})(\mathbf{r} - \mathbf{R})} \right]_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} = \frac{\sqrt{a}}{\pi} \frac{\sin \frac{\pi}{a}(\mathbf{r} - \mathbf{R})}{\mathbf{r} - \mathbf{R}} e^{i\frac{2\pi\mathbf{n}}{a}(\mathbf{r} - \mathbf{R})}
\end{aligned} \tag{5.75}$$

Die Wannierfunktionen sind also im Gegenteil zu den Blochfunktionen lokalisiert. In diesem Beispiel gehen die Wannierfunktionen algebraisch gegen 0; wenn es in der Bandstruktur Energielücken gibt, wird der Abfall sogar exponentiell. Man kann allerdings auch auf die Kenntnis der genauen Gestalt der Wannierfunktionen verzichten und die Hoppingmatrixelemente $\tilde{\lambda}(\vec{\mathbf{R}})$ als effektive Parameter benutzen, auch als Fitparameter zum Anpassen an experimentelle Daten. Wenn die Hopping-Matrixelemente als Parameter vorgegeben sind, dann arbeitet man mit einem Modell-Hamiltonoperator, der in Matrixdarstellung bezüglich der Wannierbasis folgende Gestalt hat:

$$\mathbf{H} = \sum_{\vec{\mathbf{nR}}} \tilde{E}_n |\vec{\mathbf{nR}}\rangle \langle \vec{\mathbf{nR}}| + \sum_{\vec{\mathbf{nR}} \vec{\mathbf{R}}'} t_{\vec{\mathbf{R}} \vec{\mathbf{R}}'} |\vec{\mathbf{nR}}\rangle \langle \vec{\mathbf{nR}}'| \tag{5.76}$$

Hierbei ist in Ortsdarstellung $w_n(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) = \langle \vec{\mathbf{r}} | \vec{\mathbf{nR}} \rangle$.

5.5 Geschwindigkeit und effektive Masse

Gruppen-Geschwindigkeit

Wir fragen nun für ein beliebiges (freies) Blochelektron nach dem Erwartungswert der Geschwindigkeit

$$\vec{v} := \langle \psi_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}} | \frac{\vec{\mathbf{p}}}{m} | \psi_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}} \rangle, \quad \psi_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}) = e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \mathbf{u}_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}). \tag{5.77}$$

Für $|\mathbf{u}_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}}\rangle$ schreiben wir kurz $|\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}\rangle$ und erhalten

$$\begin{aligned}
\vec{v} &= \langle \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} | e^{-i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \frac{\hbar}{mi} \nabla e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} | \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} \rangle = \langle \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} | \vec{\mathbf{p}} | \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} \rangle + \langle \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} | \frac{\hbar\vec{\mathbf{k}}}{m} | \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} \rangle \\
&= \langle \mathbf{u}_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}} | \frac{\vec{\mathbf{p}} + \hbar\vec{\mathbf{k}}}{m} | \mathbf{u}_{\vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}}} \rangle = \langle \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} | \frac{\vec{\mathbf{p}} + \hbar\vec{\mathbf{k}}}{m} | \vec{\mathbf{n}}\vec{\mathbf{k}} \rangle.
\end{aligned} \tag{5.78}$$

Diese Größe wollen wir durch $\varepsilon(\vec{k})$ (ohne explizite Kenntnis von $|\vec{k}\rangle$) ausdrücken:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \langle \vec{k} | H | \vec{k} \rangle, \quad H = \frac{(\vec{p} + \hbar \vec{k})^2}{2m} + V, \quad (5.79)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} &= \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \right) H | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | H \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \right) + \langle \vec{k} | \frac{\partial H}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \\ &= \hbar \left\langle \vec{k} \left| \frac{\vec{p} + \hbar \vec{k}}{m} \right| \vec{k} \right\rangle = \hbar \vec{v}, \end{aligned} \quad (5.80)$$

denn aus $\langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 1$ folgt $\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 0$ und

$$\left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \right) H | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | H \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \right) = \varepsilon(\vec{k}) \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 0. \quad (5.81)$$

Also folgt

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

und es gilt:

- $\vec{v}(\vec{k})$ ist eine stetige Funktion von \vec{k} .
- $\vec{v}(\vec{k})$ ist der Erwartungswert der Geschwindigkeit und entspricht der Gruppengeschwindigkeit des Bloch-Elektrons.

Massen-Tensor

Den effektiven Massen-Tensor definieren wir durch die zweiten Ableitungen von $\varepsilon(\vec{k})$

$$\left(\frac{1}{m_n^*} \right)_{ij}(\vec{k}) \equiv \frac{\partial}{\partial k_i} \frac{\partial}{\partial k_j} \frac{\varepsilon_n(\vec{k})}{\hbar^2}$$

Zur Berechnung der effektiven Masse am Γ -Punkt (bei $\vec{k} = 0$) gehen wir von der reduzierten Schrödinger-Gleichung (5.22) für die Blochfaktoren aus:

$$\left[\frac{(\vec{p} + \hbar \vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.82)$$

Diese kann man umschreiben:

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \right] \mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \left(\varepsilon_n(\vec{k}) - \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \right) \mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.83)$$

Die Störungstheorie 2. Ordnung nach $\vec{k} \cdot \vec{p}$ liefert

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(0) &+ \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} \cdot \langle n0 | \vec{p} | n0 \rangle \\ &+ \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\langle n0 | \vec{k} \cdot \vec{p} | n'0 \rangle \langle n'0 | \vec{k} \cdot \vec{p} | n0 \rangle}{\varepsilon_n(0) - \varepsilon_{n'}(0)}, \end{aligned} \quad (5.84)$$

da die $|n\vec{k}\rangle$ den Gitterimpuls erhalten und \vec{k} in der 1.BZ liegt. Dabei wurde wieder quantenmechanische Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung in der Störung $\vec{k} \cdot \vec{p}$ verwendet; Voraussetzung dafür ist Nicht-Entartung der Bänder am Γ -Punkt. Für die Blochfaktoren schreiben wir $\mathbf{u}_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \mathbf{r} | n\vec{k} \rangle$.

Folglich gilt für den effektiven Massentensor am Γ -Punkt

$$\left(\frac{1}{m_n^*} \right)_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_j | n0 \rangle}{\varepsilon_n(0) - \varepsilon_{n'}(0)} \quad (5.85)$$

Meistens genügen nur wenige n' zur Berechnung von m_n^* . Im Falle von Inversionssymmetrie gilt $\langle \vec{p} \rangle = 0$, sodass in der Entwicklung

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(0) + \left(\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \right)_{ij} k_i k_j + O(k^4) \quad (5.86)$$

Terme ungerader Ordnung fehlen.

In der Umgebung des Γ -Punktes ist also an jedem Band für kleine k eine quadratische Abhängigkeit von k zu erwarten, wenn das Potential inversionssymmetrisch ist, wie bei freien Elektronen. Allerdings kann die effektive Masse m^* erheblich von der freien Elektronenmasse m verschieden sein. Wenn m^* diagonal und isotrop ist, hat man wieder die freie Elektronendispersion vorliegen (mit modifizierter Masse m^*).

Die $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Störungsrechnung kann man auch für $\vec{k}_0 \neq 0$ durchführen und findet dann die Verallgemeinerung von (5.84):

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(\vec{k}_0 + \vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k}_0) &+ \frac{\hbar \vec{k}}{m} \langle \psi_{n\vec{k}_0} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}_0} \rangle + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ &+ \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle \psi_{n\vec{k}_0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | \psi_{n'\vec{k}_0} \rangle \langle \psi_{n'\vec{k}_0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | \psi_{n\vec{k}_0} \rangle}{\varepsilon_n(\vec{k}_0) - \varepsilon_{n'}(\vec{k}_0)} \end{aligned}$$

(5.87)

Damit gilt wie oben

$$\nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{m} \langle \psi_{n\vec{k}} | \vec{p} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \quad (5.88)$$

die Verallgemeinerung der Relation $\langle \vec{k} | \vec{p} | \vec{k} \rangle = \hbar \vec{k}$ von freien Elektronen auf das Gitter.

Bemerkungen

- m^* kann auch negativ werden; dies ist sogar generell am Rand der Brillouin-Zone der Fall. Man spricht hier von Löchern.
- Bei kubischer Symmetrie gilt

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{m^*} \delta_{ij}, \quad \leadsto \quad \varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(0) + \frac{(\hbar k)^2}{2m^*} + O(k^4).$$

- Für Alkalimetalle hat man bcc-Gitter und

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs
Band	2s	3s	4s	5s	6s
m^*/m	1.33	0.96	0.86	0.78	0.73

Im allgemeinen sind also die effektiven Massen m^* von der Größenordnung der freien Elektronenmassen m .

- In manchen 4f und 5f Verbindungen (seltene Erden) wie z.B. CeRu₂Si₂, CeCu₆, UPt₃, CeAl₃ und anderen ist m^*/m anormal groß. Werte von $m^*/m \sim 100 - 1000$ können vorkommen. Man spricht von sogenannten schweren Fermionen. Der Grund für dieses anormale Verhalten liegt in einem Zusammenbruch der Hartree-Näherung; lokalisierte 4f oder 5f Momente wechselwirken stark mit den Leitungselektronen.

5.6 Elektronische Klassifikation von Festkörpern

Die elektronischen Einteilchenzustände im Festkörper sind durch die drei Quantenzahlen (l, \vec{k}, σ) charakterisiert, mit Bandindex l , Wellenvektor \vec{k} und Spin σ . Elektronen sind Fermionen und unterliegen dem Pauli-Prinzip; jeder Einteilchenzustand kann also nur einmal besetzt werden. Im Einteilchenbild kann der Eigenzustand für N_e Elektronen durch Angabe der

Besetzungszahlen $\{n_{\vec{l}\vec{k}\sigma}\}$ mit $n_{\vec{l}\vec{k}\sigma} \in \{0, 1\}$ beschrieben werden, und es gilt

$$H|n_{\vec{l}\vec{k}\sigma}\rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} v(\vec{r}_i - \vec{R}) \right) |n_{\vec{l}\vec{k}\sigma}\rangle = \sum_{\vec{l}\vec{k}\sigma} n_{\vec{l}\vec{k}\sigma} \varepsilon_l(\vec{k}) |n_{\vec{l}\vec{k}\sigma}\rangle \quad (5.89)$$

Im Grundzustand werden die energetisch am niedrigsten liegenden Einteilchenzustände besetzt, bis alle N_e Elektronen untergebracht sind. Die Energie, die zwischen den höchsten besetzten und den niedrigsten unbesetzten Zustand liegt, heißt **Fermi-Energie** E_F . Man bestimmt sie durch

$$\sum_{\substack{\vec{l}\vec{k}\sigma \\ |\varepsilon_l(\vec{k})| < E_F}} 1 = 2 \sum_{\substack{\vec{l}\vec{k} \\ |\varepsilon_l(\vec{k})| < E_F}} 1 = N_e \quad (5.90)$$

Die Grundzustandsenergie ist gegeben durch

$$E_0 = 2 \sum_{\substack{\vec{l}\vec{k} \\ |\varepsilon_l(\vec{k})| < E_F}} \varepsilon_l(\vec{k}) \quad (5.91)$$

In jedem Band l gibt es genau N verschiedene \vec{k} -Werte und daher $2N$ verschiedene Einteilchenzustände (2 wegen Spin), wenn N die Zahl der Elementarzellen ist. Bei $T = 0$ werden diese Zustände von unten aufgefüllt, bis alle Elektronen untergebracht sind. Es gibt zwei Möglichkeiten:

1. **Halbleiter/Isolatoren:** Ein Band ist ganz gefüllt, das darüberliegende Band ganz leer. Die Fermienergie fällt dann in die **Bandlücke (Energie-lücke)** zwischen oberstem gefüllten und unterstem leeren Band. Das oberste gefüllte Band heißt dann **Valenzband**. Es sind nur Anregungen aus dem Grundzustand möglich, wenn mindestens die Energie der Bandlücke aufgebracht wird.
2. **Metalle:** Die Fermienergie liegt innerhalb eines Bandes, das noch nicht ganz gefüllt ist. Ein solches bei $T = 0$ nicht vollständig gefülltes (oder sogar ganz leeres) Band nennt man **Leitungsband**. Da der Abstand zwischen oberstem besetzten und unterstem unbesetzten Niveau vernachlässigbar klein ist, sind Anregungen mit beliebig kleinem Energieaufwand möglich.

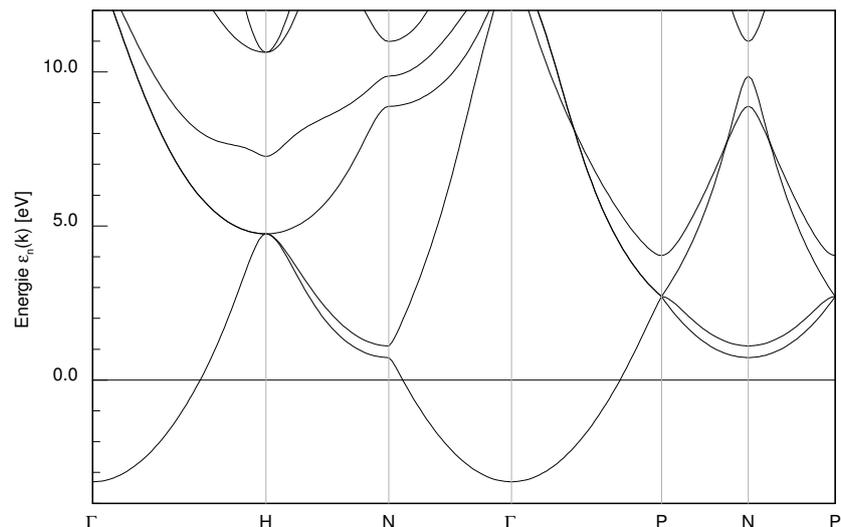
Information aus Bandstrukturen

Wir betrachten Elementarzellen mit Z_e Elektronen, also Systeme mit insgesamt $N_e = NZ_e$ Elektronen. Wenn Z_e ungerade ist und kein Bandüberlapp existiert, dann werden $\frac{Z_e-1}{2}$ Bänder ganz aufgefüllt und das $\frac{Z_e+1}{2}$ -te Band bleibt halbgefüllt. Nach dieser einfachen Überlegung ist immer ein Metall zu erwarten, wenn Z_e ungeradzahlig ist, und das trifft auch oft zu. Wenn jedoch Z_e gerade ist und kein Bandüberlapp existiert, dann werden die untersten $\frac{Z_e}{2}$ Bänder ganz gefüllt und man erwartet einen Halbleiter oder Isolator. Das ist weniger gut erfüllt, denn die Voraussetzung der nicht überlappenden Bänder gilt oft nicht. Bei der Diskussion kann man jedoch die abgeschlossenen Schalen, die Edelgaskonfigurationen entsprechen, außer Acht lassen und nur die äußeren, nicht vollständig gefüllten Schalen betrachten; die Zahl dieser äußeren Elektronen nennen wir Z'_e .

- $Z'_e = 1$: Das gilt für Alkalimetalle (Li, K, Na, Rb, Cs) und Edelmetalle (Cu, Ag, Au). Man erwartet ein halbgefülltes s-Band als Leitungsband und daher gute Metalle (vgl. Abb. 5.8).

Abbildung 5.8: Bandstruktur von bcc Na. Das Leitungsband ist hervorgehoben. Als Energienullpunkt ist E_F gewählt.

Berechnet mit FPLO.



- $Z'_e = 3$: Al, Ga, In, Tl: die Fermienergie sollte in den p-Bändern liegen und man erwartet Metalle.
- $Z'_e = 2$: Erdalkalimetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Trotz gerader Elektronenzahl sind das Metalle, da s- und p-Bänder überlappen.
- Übergangsmetalle Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn mit Elektronenkonfiguration $3d^n 4s^2$ oder $3d^{n+1} 4s^1$; die 3d- und 4s-Bänder überlappen; dabei sind die 4s-Elektronen stärker delokalisiert und bilden ein breites Band; die 3d-Elektronen sind lokalisiert und bilden

schmale Bänder; beide Bandsorten hybridisieren und kreuzen einander; die Bandstruktur von Cu in Abb. 5.9 ist ein gutes Beispiel.

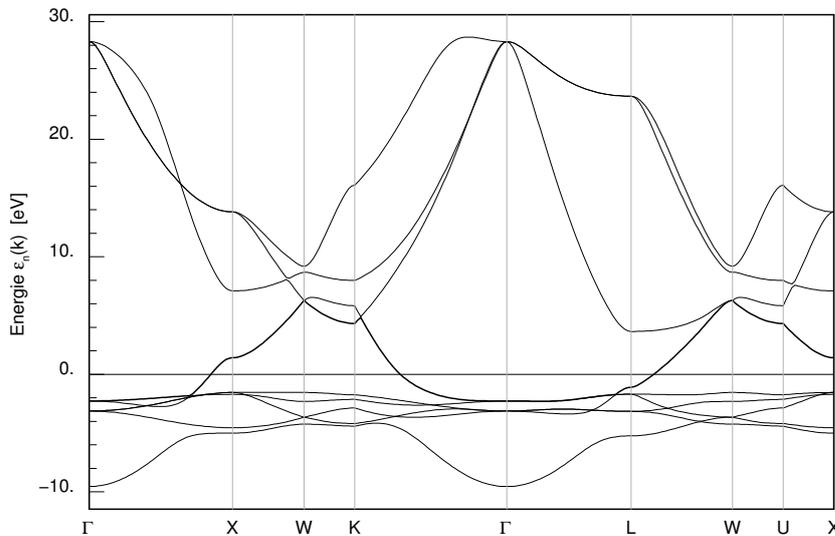


Abbildung 5.9: Bandstruktur von fcc Cu. Die fünf voll besetzten 3d-Bänder mit sehr geringer Dispersion verlaufen quer durch das sehr breite 4s-Band. Berechnet mit FPLO.

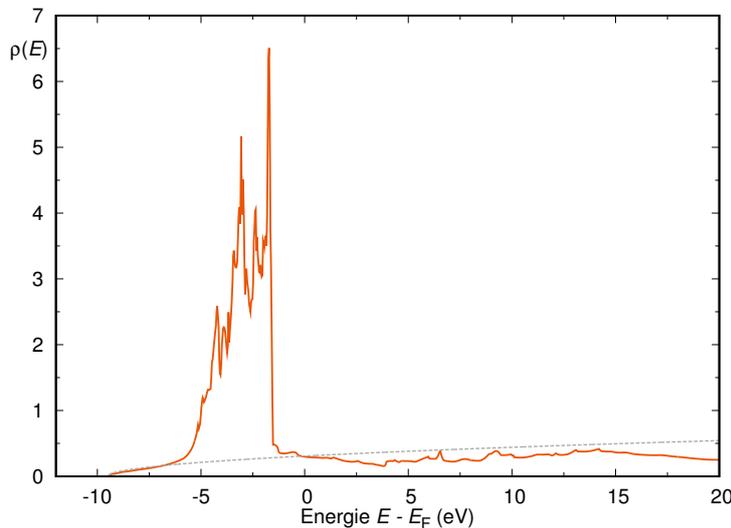


Abbildung 5.10: Zustandsdichte von fcc Cu. Die schmalen 3d-Bänder entsprechen den starken Peaks unterhalb von E_F . Die übrige Zustandsdichte von 4s zeigt näherungsweise \sqrt{E} -Verhalten (gestrichelte Linie).

- 4. Hauptgruppe: C, Si, Ge. Diese Elemente kristallisieren in der Diamantenstruktur mit zwei Atomen in der Basis, d.h. $Z'_e = 8$ pro Elementarzelle. Aus atomaren s- und p-Orbitalen werden pro Atom $4sp^3$ -Hybridorbitale gebildet, die tetraedrisch ausgerichtet sind. Pro Zelle gibt es also 8 orbitale die 8 Bänder bilden, die spinentartet sind; es bilden sich (gefüllte) 4 Valenzbänder und 4 (leere) Leitungsbänder, die durch eine Bandlücke getrennt sind (siehe Abb. 5.11).
- III - V und II - VI-Halbleiter: In diesen Systemen wie GaAs, InSb, ZnSe, ZnS ist die Situation ähnlich wie beim Si, nur dass es sich um zwei verschiedene Atome pro Elementarzelle handelt (Beispiel in Abb. 5.12).

Abbildung 5.11:
Bandstruktur von Si. Die Bandlücke ist indirekt.

Berechnet mit FPLO.

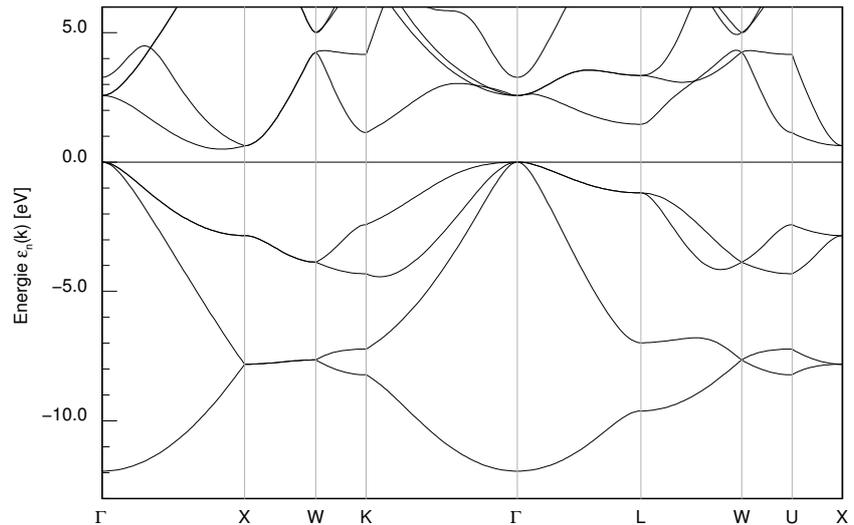
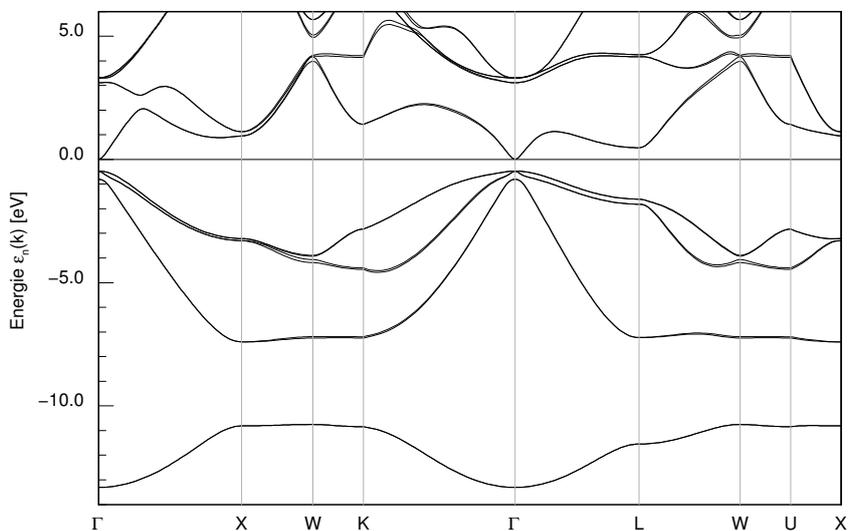


Abbildung 5.12:
Bandstruktur von GaAs. Die Bandlücke ist direkt. E_F ist an der Unterkante des Leitungsbands eingezeichnet.

Berechnet mit FPLO.



- 5.Hauptgruppe: Sb, As, Bi haben 5 Valenzelektronen, kristallisieren aber in Strukturen mit 2 Atomen pro Einheitszelle, d.h. $Z'_e = 10$. Trotzdem liegt in der Regel Bandüberlapp vor, sodass es sich um Halbmetalle statt um Halbleiter handelt.
- Ionenkristalle aus 1. und 7. Hauptgruppe: NaCl, KBr, NaI kristallisieren in NaCl- oder CsCl-Struktur mit 2 Atomen pro Elementarzelle, d.h. $Z'_e = 8$; wie zu erwarten handelt es sich um Isolatoren.

5.7 Elektronische Zustandsdichte und Fermifläche

Wie bei den Phononen enthält die volle Bandstruktur $\varepsilon_n(\vec{k})$ für viele Fragestellungen mehr Information als nötig. Wenn es genügt, zu wissen, in welchen Energiebereichen Zustände liegen und wie viele, verwendet man

die **elektronische Zustandsdichte**:

$$\rho(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}\vec{k}\sigma} \delta(E - \varepsilon_n(\vec{k})) \quad (5.92)$$

$\rho(E) \cdot \Delta E$ ist die Zahl der elektronischen Einteilchenzustände mit Energie zwischen E und $E + \Delta E$ pro Einheitszelle. Die Fermienergie ist festgelegt durch

$$\int_{-\infty}^{E_F} dE \rho(E) = Z_e \quad (5.93)$$

mit der Gesamtzahl der Elektronen pro Einheitszelle Z_e . Man kann die Zustandsdichte wieder durch ein Oberflächenintegral über eine Fläche konstanter Energie $S(E)$ im \vec{k} -Raum ausdrücken:

$$\rho(E) = \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \sum_n \int_{S(E)} \frac{ds}{|\vec{v}_{n\vec{k}}|} \quad (5.94)$$

mit der Gruppengeschwindigkeit des n -ten Bandes

$$\vec{v}_{n\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \quad (5.95)$$

Eine weitere Möglichkeit ist wieder

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(E + i0^+) = -\frac{1}{\pi} \frac{1}{N} \text{Im} \sum_{\vec{n}\vec{k}\sigma} \frac{1}{E + i0^+ - \varepsilon_n(\vec{k})} \quad (5.96)$$

Besonders einfach wird die Zustandsdichte bei freien Elektronen; diese haben die Dispersionsrelation $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$, also $\nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}}{m}$, $\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$, $\vec{k} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. Dann gilt

$$\rho(E) = \frac{V}{N} \frac{1}{2\pi^3 \hbar} \int_{S(E)} \frac{ds}{\hbar k/m} = \frac{V}{N} \frac{4\pi k^2 m}{4\pi^3 \hbar^2 k} = \frac{V m k}{N \pi^2 \hbar^2} = \frac{V \sqrt{2m^3}}{N \pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (5.97)$$

Ebenso findet man, dass die Zustandsdichte freier Elektronen in zwei Dimensionen $\rho_{2D}(E) = \text{const}$ ist und in einer Dimension $\rho_{1D}(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$. Die Form der Zustandsdichte ist also sehr stark von der Dimension des Problems abhängig.

Die Zustandsdichte für freie Elektronen kann man auch aus der Definition $\rho(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}, \vec{k}, \sigma} \delta(E - \varepsilon_n(\vec{k}))$ gewinnen:

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \sigma} \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) = \frac{V}{N(2\pi)^3} \int d^3k \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V}{8\pi^3 N} 4\pi \underbrace{\int dk k^2 \delta\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)}_{:=I} = \frac{V}{\pi^2 N} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E} \quad (5.98) \end{aligned}$$

wegen $\delta(g(x)) = \sum_{i=1}^n \frac{\delta(x-x_i)}{|g'(x_i)|}$ mit einfachen Nullstellen x_i von $g(x)$:

$$\begin{aligned} g(k) &= E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad g'(k) = -\frac{\hbar^2 k}{m}; \quad g(k) = 0 \leftrightarrow k_{1,2} = \pm \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \\ I &= \frac{m}{\hbar \sqrt{2mE}} \int dk k^2 \left[\delta\left(k - \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) + \delta\left(k + \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) \right] \\ &= \frac{m}{\hbar \sqrt{2mE}} \left\{ \frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \right\} = \frac{2m\sqrt{2mE}}{\hbar^3} \quad (5.99) \end{aligned}$$

Eine Wurzelsingularität an der Bandkante ist charakteristisch für dreidimensionale Zustandsdichten; ebenso findet man, dass die Zustandsdichte für 2D-Systeme an der Bandkante einen Sprung macht und für 1D-Systeme tritt eine $1/\sqrt{E}$ -Singularität auf. Diese dimensionsabhängigen Charakteristika von Zustandsdichten findet man auch in den einfach kubischen Tight-Binding-Zustandsdichten wieder, die für eine, zwei und drei Dimensionen in den Abb. 5.13-5.15 gezeigt sind.

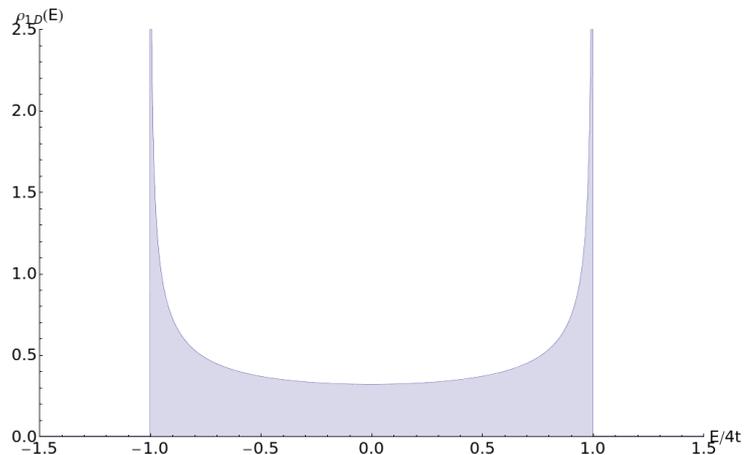


Abbildung 5.13:
1D Tight Binding
Zustandsdichte.

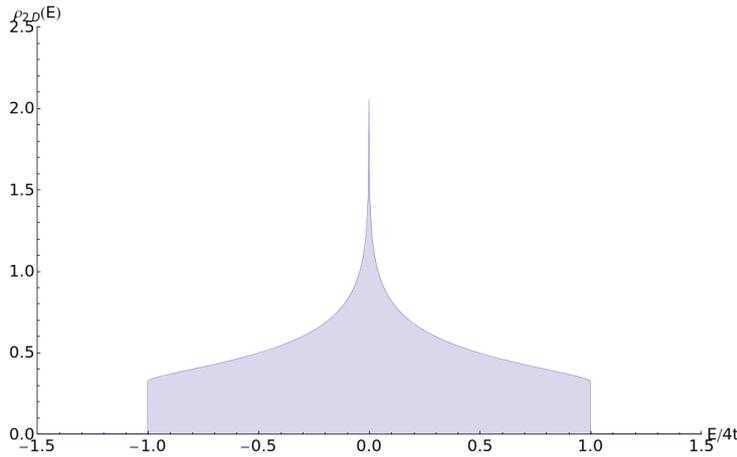


Abbildung 5.14:
2D Tight Binding
Zustandsdichte.

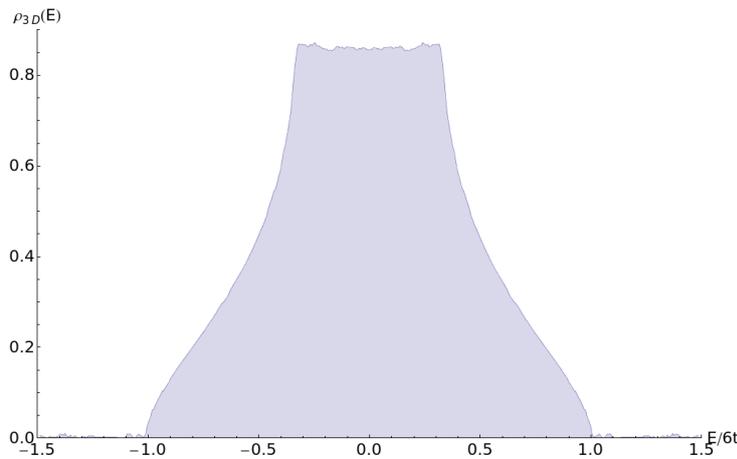


Abbildung 5.15:
3D Tight Binding
Zustandsdichte.

Eine besonders wichtige Fläche konstanter Energie $S(E)$ definiert durch $\varepsilon_n(\vec{k}) = E$ im \vec{k} -Raum ist die **Fermi-Fläche** $S(E_F)$, die im Grundzustand die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt. Für freie Elektronen ist die Fermifläche eine Kugeloberfläche; im Allgemeinen ist die Form kompliziert und ist charakteristisch für Materialien und Kristallstrukturen.

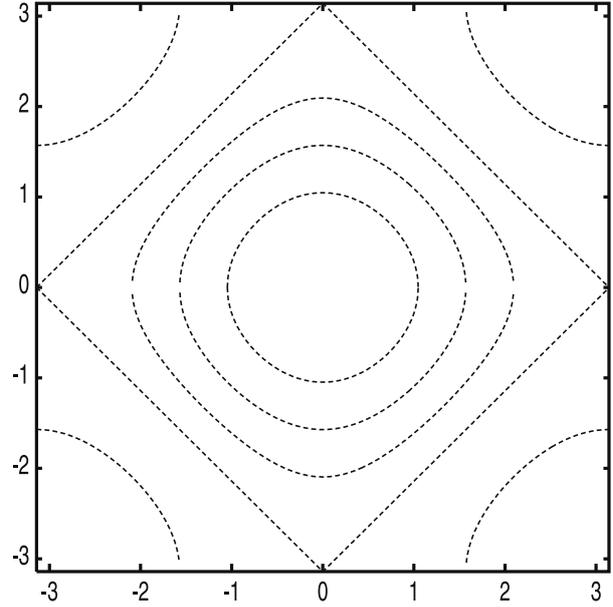
Bemerkungen zur Fermifläche

In Abb. 5.16 sind Flächen konstanter Energie $S(E)$ für ein zweidimensionales Tight-Binding-Modell auf einem quadratischen Gitter gezeigt. Je nach Füllung können diese Flächen $S(E)$ zu Fermiflächen werden. Gebrochenzahlige Füllungen treten insbesondere bei Dotierung auf. Bei kleiner Füllung hat man annähernd eine "Fermikugel", bei halber Füllung wird die Fermifläche flach, der Fermikörper ein Quadrat, bei mehr als halber Füllung schneiden die Fermilinen die Grenzen der Brillouinzone; die Fermifläche ist dann innerhalb der 1. Brillouinzone nicht mehr einfach zusammenhängend. Im ausgedehnten Zonenschema in zwei Dimensionen liegt aber doch wieder eine geschlossene Fläche vor, die ein leeres, unbesetztes

Gebiet des \vec{k} -Raums einschließt. Die Fermifläche wird also wieder eine "Kugel", die aber nicht Elektronenzustände, sondern Lochzustände einschließt.

Abbildung 5.16: Flächen konstanter Energie $S(E)$ für das zweidimensionale Tight-Binding-Modell.

Quelle: Czycholl, Theoretische Festkörperphysik.



5.8 Quantenstatistik und Thermodynamik für Festkörperelektronen

Die Vielteilchenzustände eines Elektronensystems lassen sich in der Besetzungsdarstellung durch $|\mathbf{n}_{\vec{k}\sigma}\rangle$ ausdrücken, wobei für die Besetzungszahlen bei Fermionen nur 0 und 1 in Betracht kommen. Für das wechselwirkungsfreie System sind diese Zustände Eigenzustände des Hamiltonoperators bezüglich der Einteilchen-Blochzustände

$$H|\mathbf{n}_{\vec{k}\sigma}\rangle = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_l(\vec{k}) |\mathbf{n}_{\vec{k}\sigma}\rangle \quad (5.100)$$

mit $N_e = \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma}$ wegen der Teilchenzahlerhaltung. Bei endlichen Temperaturen sind auch angeregte Zustände besetzt, und eine Beschreibung im großkanonischen Ensemble ist sinnvoll, weil die Teilchenzahl N_e vorgegeben ist. Dabei tritt die **großkanonische Zustandssumme** auf:

$$\begin{aligned} Z_{\text{gk}} &= \sum_{\{\vec{k}\sigma\}} e^{-\beta \sum_{\vec{k}\sigma} (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu) n_{\vec{k}\sigma}} = \sum_{\{\vec{k}\sigma\}} \prod_{\vec{k}\sigma} e^{-\beta (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu) n_{\vec{k}\sigma}} \\ &= \prod_{\vec{k}\sigma} \left(1 + e^{-\beta (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu)} \right) \quad \text{wegen} \quad \sum_{n_{\vec{k}\sigma}=0}^1 e^{-\beta (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu) n_{\vec{k}\sigma}} = 1 + e^{-\beta (\varepsilon_l(\vec{k}) - \mu)} \end{aligned}$$

$$(5.101)$$

mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Dabei muss das chemische Potential μ so bestimmt werden, dass die mittlere Teilchenzahl gerade die vorgegebene Teilchenzahl N_e ist:

$$\langle N_e \rangle = \sum_{\vec{l}k\sigma} \langle n_{\vec{l}k\sigma} \rangle = N_e \quad (5.102)$$

Dabei gilt für die mittlere Besetzungszahl des Einteilchenzustandes $\vec{l}k\sigma$

$$\begin{aligned} \langle n_{\vec{l}k\sigma} \rangle &= \frac{1}{Z_g} \sum_{n'_{\vec{l}'k'\sigma'}} n_{\vec{l}k\sigma} e^{(-\beta \sum_{\vec{l}'k'\sigma'} (\varepsilon_{\vec{l}'}(\vec{k}') - \mu) n'_{\vec{l}'k'\sigma'})} \\ &= \frac{1}{Z_g} \prod_{(\vec{l}'k'\sigma') \neq (\vec{l}k\sigma)} \left(1 + e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}'}(\vec{k}') - \mu)} \right) e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)} \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{erweitern mit } \frac{1+e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)}}{1+e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)}}} \\ &= \frac{e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)}}{1 + e^{-\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta (\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k}) - \mu)} + 1} = f(\varepsilon_{\vec{l}}(\vec{k})) \end{aligned} \quad (5.103)$$

d.h. die Besetzungszahl ist durch die **Fermifunktion**

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu)} + 1} \quad (5.104)$$

gegeben. Im Grenzwert kleiner Temperaturen $T \rightarrow 0$ wird diese Funktion zu einer Stufenfunktion

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{für } E < \mu \\ 0 & \text{für } E > \mu \end{cases} \quad (5.105)$$

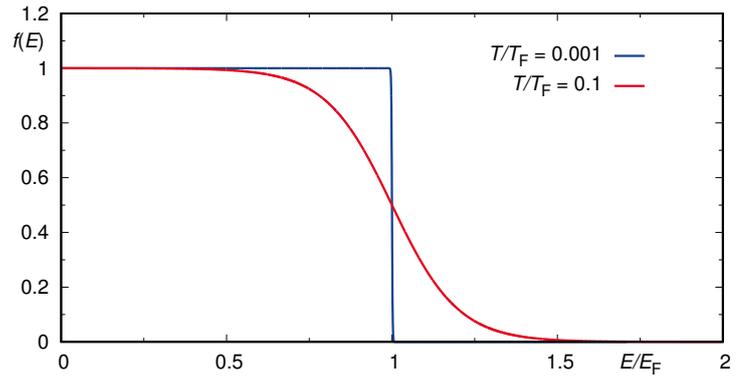
In diesem Grenzwert $T \rightarrow 0$ geht das chemische Potential in die Fermienergie über:

$$\mu(T = 0) = E_F \quad (5.106)$$

Die Fermifunktion ist für zwei verschiedene Temperaturen in Abb. 5.17 gezeigt.

Mit der mittleren Besetzung $\langle n_{\vec{l}k\sigma} \rangle$ der Einteilchenzustände als Funktion der Temperatur können wir jetzt Größen wie die innere Energie des

Abbildung 5.17:
Fermifunktion $f(E)$; die
Energie wird in Einhei-
ten der Fermienergie E_F
gemessen.



Elektronensystems betrachten:

$$\mathbf{U} = \sum_{\vec{k}\sigma} \langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle \varepsilon_l(\vec{k}) = N \int dE f(E) \rho(E) E \quad (5.107)$$

mit der elektronischen Zustandsdichte $\rho(E)$ pro Einheitszelle. Auch die Bedingung für die Teilchenzahl lässt sich so ausdrücken:

$$N_e = \sum_{\vec{k}\sigma} \langle n_{\vec{k}\sigma} \rangle = N \int dE \rho(E) f(E) \quad (5.108)$$

Die hier auftretenden Integrale vom Typ

$$\int dE H(E) f(E) \quad (5.109)$$

kann man mit der **Sommerfeld-Entwicklung** behandeln. Sie ist anwendbar unter der Voraussetzung, dass $H(E)$ mehrfach stetig differenzierbar und integrierbar ist und für $E \rightarrow -\infty$ verschwindet; dann gilt (durch partielle Integration)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE H(E) f(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE K(E) \left(-\frac{df}{dE} \right) + \underbrace{[K(E) f(E)]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} \quad (5.110)$$

wobei

$$K(E) = \int_{-\infty}^E dE' H(E') \quad (5.111)$$

die Stammfunktion von $H(E)$ ist. Explizit ist die negative Ableitung der Fermifunktion

$$-\frac{df}{dE} = \frac{1}{k_b T} \frac{1}{(e^{\beta(E-\mu)} + 1)(e^{-\beta(E-\mu)} + 1)}. \quad (5.112)$$

Sie ist symmetrisch um das chemische Potential μ und fällt nach beiden Seiten hin exponentiell ab. Für $T \rightarrow 0$ geht die Ableitung in eine δ -Funktion über. Bei endlichen Temperaturen ist sie nur in einem Bereich, der etwa linear in T größer wird, von 0 verschieden. Man muss das Energieintegral also nur auf ein kleines Intervall um μ erstrecken und entwickelt daher die Funktion $K(E)$ in eine Taylorreihe um μ :

$$K(E) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (E - \mu)^n \left. \frac{d^n K(E)}{dE^n} \right|_{E=\mu} \quad (5.113)$$

Wenn man das in das zu berechnende Integral einsetzt, ergibt sich

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE H(E) f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dE H(E) + \sum_{n=1}^{\infty} \left. \frac{d^{n-1} H(E)}{dE^{n-1}} \right|_{E=\mu} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{(E - \mu)^n}{n!} \left(- \frac{df}{dE} \right)$$

wegen $\int_{-\infty}^{\infty} dE \left(- \frac{df}{dE} \right) K(\mu) = [-f(E)K(\mu)]_{-\infty}^{\infty} = K(\mu)$

$$(5.114)$$

In die Reihe gehen also nur Ableitungen der zu integrierenden Funktion am chemischen Potential μ ein sowie von $H(E)$ unabhängige Integrale. Weil $-\frac{df}{dE}$ um μ symmetrisch ist, entfallen Integrale über ungerade Potenzen von $(E - \mu)$. Mit der Substitution $x = \beta(E - \mu)$ folgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE H(E) f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dE H(E) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_b T)^{2n} \left. \frac{d^{2n-1} H(E)}{dE^{2n-1}} \right|_{E=\mu}$$

mit $a_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^{2n}}{(2n)! (e^x + 1)(e^{-x} + 1)}$

$$(5.115)$$

Die a_n können analytisch berechnet werden:

$$a_n = \left(2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}} \right) \zeta(2n) \quad (5.116)$$

mit der **Riemannschen Zetafunktion**

$$\zeta(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^x} = 1 + \frac{1}{2^x} + \frac{1}{3^x} + \dots$$

Speziell ist

$$a_1 = \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad a_2 = \frac{7}{4} \zeta(4) = \frac{7\pi^4}{4 \cdot 90} = \frac{7\pi^4}{360}$$

Unter Verwendung der Sommerfeld-Entwicklung findet man

$$Z_e = \frac{N_e}{N} = \int dE \rho(E) f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dE \rho(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(\mu) + \mathcal{O}(T^4)$$

$$n = \frac{U}{N} = \int dE f(E) \rho(E) E = \int_{-\infty}^{\mu} dE \rho(E) E + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mu \rho'(\mu) + \rho(\mu)) + \mathcal{O}(T^4)$$
(5.117)

Für tiefe Temperaturen $k_B T \ll E_F$ (bei vielen Metallen also auch bei Raumtemperatur) ist $\mu(T)$ nur um kleine Werte von der Ordnung $(k_B T)^2$ von E_F verschieden. Daher gilt

$$\int_{-\infty}^{\mu(T)} dE \rho(E) = \int_{-\infty}^{E_F} dE \rho(E) + (\mu - E_F) \rho(E_F) = Z_e + (\mu - E_F) \rho(E_F)$$
(5.118)

Damit folgt aus (5.117):

$$Z_e = Z_e + (\mu - E_F) \rho(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho'(E_F)$$

Also ist die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials bei tiefen Temperaturen

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{\rho'(E_F)}{\rho(E_F)} (k_B T)^2$$
(5.119)

Für die innere Energie ergibt sich für tiefe Temperaturen

$$u(T) = \int_{-\infty}^{E_F} dE \rho(E) E + (\mu - E_F) E_F \rho(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (E_F \rho'(E_F) + \rho(E_F))$$

$$= u_0 + \frac{\pi^2}{6} \rho(E_F) (k_B T)^2$$
(5.120)

Damit ist die spezifische Wärme pro Einheitszelle

$$c_v = \frac{\pi^2}{3} \rho(E_F) k_B^2 T$$
(5.121)

also ein lineares Temperatugesetz, bedingt durch die Elektronen. Wenn man die Beiträge für Phononen und Elektronen zur spezifischen Wärme zusammennimmt, findet man pro Einheitszelle

$$c_v(T) = \gamma T + A T^3 \quad \text{mit } \gamma = \frac{\pi^2}{3} \rho(E_F) k_B^2 \quad \text{und } A = \frac{12\pi^4}{5} k_B \frac{1}{\theta_D^3}$$
(5.122)

Dieses Gesetz ist gut bestätigt. Speziell für die freie Elektronen bzw. quasifreie Elektronen mit effektiver Masse m^* ist die Zustandsdichte

$$\rho(E) = \frac{V}{N} \frac{\sqrt{2^3 m^{*3}}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (5.123)$$

Mit Z_e Elektronen in diesem Leitungsband folgt die Fermienergie aus

$$Z_e = \int_0^{E_F} dE \rho(E) = \frac{V}{N} \frac{\sqrt{2^3 m^{*3}}}{3\pi^2 \hbar^3} E_F^{3/2} \quad (5.124)$$

und damit

$$E_F = \left(3Z_e \frac{N}{V} \pi^2 \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m^*} = \frac{3}{2} \frac{Z_e}{\rho(E_F)} \quad (5.125)$$

Also ist

$$\rho(E_F) = \frac{3Z_e}{2E_F} = \frac{3Z_e}{\hbar^2 \left(3Z_e \frac{N}{V} \pi^2 \right)^{2/3}} m^* \quad (5.126)$$

d.h. die Zustandsdichte an der Fermikante ist direkt proportional zur effektiven Masse.

5.9 Statistik von Elektronen und Löchern in Halbleitern

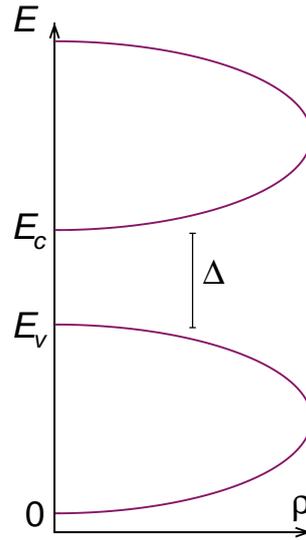
Nachdem wir im vorigen Abschnitt thermische Eigenschaften von Metallen betrachtet haben (nur bei endlichem ρE_F ist die Sommerfeldentwicklung anwendbar) gehen wir hier auf Halbleiter ein. Das einfachste Modell für Halbleiter besteht aus zwei Bändern, einen Valenz- und einen Leitungsband, die durch eine Energielücke Δ getrennt sind (vgl. Abb. 5.18). Wir wählen die Unterkante der Valenzbandzustandsdichte $\rho_v(E)$ zu 0, die Oberkante zu E_v . Die Unterkante E_c der Leitungsbandzustandsdichte $\rho_c(E)$ liegt dann oberhalb E_v :

$$E_c - E_v = \Delta > 0 \quad (5.127)$$

Die Gesamtzustandsdichte ist $\rho(E) = \rho_v(E) + \rho_c(E)$. Die Fermienergie E_f liegt in der Bandlücke, die von der Größenordnung von einigen Elektronenvolt ist. Damit ist $k_B T \ll \Delta$ für die relevanten Temperaturen T . Bei $T = 0$ gibt es nur Valenzelektronen, und es ist

$$Z_e = \int_0^{E_v} dE \rho_v(E) = \int_0^{E_F} dE \rho(E). \quad (5.128)$$

Abbildung 5.18:
Einfaches Modell für die Zustandsdichte eines Halbleiters.



Für endliche Temperaturen $T > 0$ ist

$$Z_e = \int_0^{\infty} dE f(E) \rho(E) = \int_0^{E_v} dE f(E) \rho_v(E) + \int_{E_c}^{\infty} dE f(E) \rho_c(E). \quad (5.129)$$

Damit folgt

$$\int_0^{E_v} dE (1 - f(E)) \rho_v(E) = \int_{E_c}^{\infty} dE f(E) \rho_c(E). \quad (5.130)$$

Also ist die Zahl der thermisch angeregten Elektronen im Leitungsband

$$n_e(T) = \int_{E_c}^{\infty} dE f(E) \rho_c(E) \quad (5.131)$$

gleich der Zahl der unbesetzten Zustände im Valenzband

$$n_h(T) = \int_0^{E_v} dE (1 - f(E)) \rho_v(E) \quad (5.132)$$

Diese Elektronenfehlstellen im Valenzband interpretiert man als **Löcher**; sie tragen positive Ladung. Bei undotierten, sogenannten intrinsischen Halbleitern ist also

$$n_e(T) = n_h(T) \quad (5.133)$$

Das chemische Potential liegt in der Bandlücke, und der genaue Ort hängt von effektiven Massen, also den Zustandsdichten $\rho_c(E)$ und $\rho_v(E)$ im Leitungs- und Valenzband ab. An der Umformung

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \frac{e^{\beta(E-\mu)} + 1 - 1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \frac{1}{e^{-\beta(E-\mu)} + 1} \quad (5.134)$$

kann man sehen, dass auch für die Löcher eine Fermiverteilung gilt, allerdings zu negativen Energien; die Energie wird von der Fermienergie aus nach unten gemessen.

Nun ist $E_v < \mu < E_c$, $E_c - \mu \gg k_B T$ und $\mu - E_v \gg k_B T$. Daher gilt für $E > E_c$ innerhalb des Leitungsbandes

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} = \frac{e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}}} \approx e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}} \quad (5.135)$$

und für $E < E_v$ innerhalb des Valenzbandes

$$1 - f(E) = \frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{\mu-E}{k_B T}} \quad (5.136)$$

d.h. wenn die Energielücke gegenüber thermischen Energien groß ist, kann die Fermiverteilung in Bereichen nichtverschwindender Zustandsdichte durch klassische Boltzmannverteilungen ersetzt werden. Damit vereinfachen sich Elektronen- und Lochdichten zu

$$\begin{aligned} n_e(T) &= e^{-\frac{E_c-\mu}{k_B T}} \int_{E_c}^{\infty} dE \rho_c(E) e^{-\frac{E-E_c}{k_B T}} \quad \text{wegen } E - \mu = E - E_c + E_c - \mu \\ n_h(T) &= e^{-\frac{\mu-E_v}{k_B T}} \int_0^{E_v} dE \rho_v(E) e^{-\frac{E_v-E}{k_B T}} \end{aligned} \quad (5.137)$$

In der Nähe der Bandkanten kann man für Valenz- und Leitungselektronen Zustandsdichten von quasifreien Elektronen ansetzen:

$$\begin{aligned} \rho_c(E) &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_e)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \\ \rho_v(E) &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_h)^{3/2} \sqrt{E_v - E} \end{aligned} \quad (5.138)$$

Das entspricht einer parabolischen Näherung für die Bänder, die wegen der Exponentialfaktoren in den Integralen nur für einen Bereich der Größe $k_B T$ gültig sein muss; diese Näherung ist in der Regel sehr gut. Damit folgt für Elektronen- und Lochdichten mit Substitutionen $x^2 = \frac{E-E_c}{k_B T}$ bzw.

$$x^2 = \frac{E_v-E}{k_B T}, \quad \sqrt{\frac{E_v}{k_B T}} \approx \infty, \quad \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}.$$

$$\begin{aligned} n_e(T) &= \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 N} (2m_e)^{3/2} e^{-\frac{E_c-\mu}{k_B T}} (k_B T)^{3/2} 2 \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-x^2} \\ &= 2 \frac{V}{N} \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c-\mu}{k_B T}} \end{aligned} \quad (5.139)$$

und entsprechend

$$n_h(T) = 2 \frac{V}{N} \left(\frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu - E_v}{k_B T}} \quad (5.140)$$

Aus der Bedingung $n_e = n_h$ folgt dann für das chemische Potential

$$m_e^{3/2} e^{-\frac{E_c - \mu}{k_B T}} = m_h^{3/2} e^{-\frac{\mu - E_v}{k_B T}}; \quad e^{-\frac{E_c - \mu}{k_B T} + \frac{\mu - E_v}{k_B T}} = \left(\frac{m_h}{m_e} \right)^{3/2};$$

$$\frac{2\mu - E_c - E_v}{k_B T} = \frac{3}{2} \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (5.141)$$

und damit

$$\mu(T) = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (5.142)$$

Also liegt das chemische Potential bei $T = 0$ in der Mitte der Bandlücke und verschiebt sich linear mit der Temperatur, wobei die Richtung von Elektronen- und Lochmassen abhängt (vgl. Abb. 5.19).

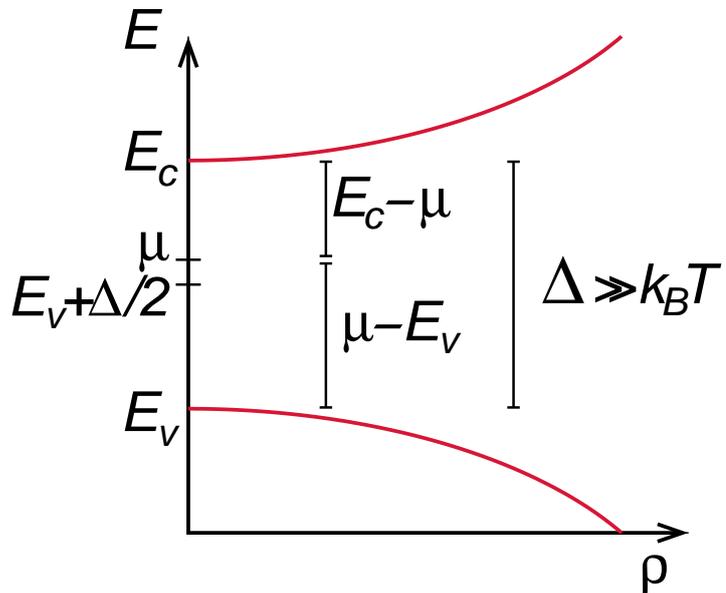


Abbildung 5.19:
Bandlücke eines
Halbleiters.

Die spezifische Wärme von Halbleitern kann wie die Ladungsträgerdichten berechnet werden. Ausgangspunkt ist

$$c_v = \frac{\partial n}{\partial T} = \int dE E \rho(E) \frac{\partial f}{\partial T} = \int_0^{E_v} dE E \rho_v(E) \frac{\partial f}{\partial T} + \int_{E_c}^{\infty} dE E \rho_c(E) \frac{\partial f}{\partial T} \quad (5.143)$$

und mit

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \left(-\frac{e^{\beta(E-\mu)}}{(e^{\beta(E-\mu)} + 1)^2} \right) \left(-\frac{E-\mu}{k_B T^2} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \quad (5.144)$$

ergibt sich, da die Integrale nur über Energien fern von μ laufen:

$$\begin{aligned} c_v = & e^{\beta(E_v-\mu)} \int_0^{E_v} dE E \left(\frac{E-\mu}{k_B T^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \rho_v(E) e^{\beta(E-E_v)} \\ & + e^{-\beta(E_c-\mu)} \int_{E_c}^{\infty} dE E \left(\frac{E-\mu}{k_B T^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \rho_c(E) e^{-\beta(E-E_c)} \end{aligned} \quad (5.145)$$

Für tiefe Temperaturen kann man die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ gegenüber $\frac{1}{k_B T^2}$ vernachlässigen, und $\mu = E_F = \frac{E_v + E_c}{2}$. Dann ist

$$c_v = \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{k_B T^2} \left(\int_0^{E_v} dE E (E-E_F) \rho_v(E) e^{-\beta(E_v-E)} + \int_{E_c}^{\infty} dE E (E-E_F) \rho_c(E) e^{-\beta(E-E_c)} \right) \quad (5.146)$$

Mit denselben Annahmen wie bei $n_e(T)$, $n_h(T)$ folgt

$$c_v = 2 \frac{V}{N} \frac{k_B}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} \frac{\Delta}{2} \left(m_e^{3/2} E_c - m_h^{3/2} E_v \right) \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{\sqrt{k_B T}} \quad (5.147)$$

und speziell für gleiche Massen in Valenz- und Leitungsband

$$c_v = 2 \frac{V}{N} k_B \left(\frac{m}{(2\pi\hbar^2)} \right)^{3/2} \frac{\Delta^2}{2} \frac{e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}}{\sqrt{k_B T}} \quad (5.148)$$

Die spezifische Wärme geht also für $T \rightarrow 0$ exponentiell gegen 0. Ein solches Verhalten $c_v \sim \frac{e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{(k_B T)^\alpha}$ ist charakteristisch für Systeme mit Lücke im Anregungsspektrum. Der Exponent α hängt jedoch von Details des Spektrums ab; $\alpha = \frac{1}{2}$ bei Halbleitern mit $\rho(E) \sim \sqrt{E}$, $\alpha = 2$ bei Einsteinphononen.

Extrinsische Halbleiter

Thermisch erreichbare Ladungsträgerdichten in hochreinen intrinsischen Halbleitern sind in der Regel zu niedrig für technische Anwendungen. Daher spielt die gezielte Dotierung mit Störstellenatomen, die zusätzliche Ladungsträger beisteuern, eine wichtige Rolle. solche Halbleiter heißen extrinsische Halbleiter. Dann sind Loch- und Elektronendichten nicht mehr

notwendig gleich groß:

$$n_e - n_h = \Delta n \neq 0 \quad (5.149)$$

Im intrinsischen Halbleitern kann man n_i für n_e und n_h schreiben, und es gilt $n_e n_h = n_i^2$. Die Abweichung davon im Fall eines extrinsischen Halbleiters ergibt sich daraus zu

$$n_c = \frac{1}{2}(\sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} + \Delta n), \quad n_h = \frac{1}{2}(\sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} - \Delta n) \quad (5.150)$$

Die Größe $\frac{\Delta n}{n_i}$ gibt die relative Bedeutung der Störstellen als Ladungsträgerquelle an. Diese Gleichungen besagen, dass im Fall, dass Δn viel größer als n_i ist, die eine Ladungsträgerdichte etwa gleich Δn ist, während die andere um den Faktor $(\frac{n_i}{\Delta n})^2$ kleiner ist. Daher wird eine Ladungsträgersorte dominant, wenn Störstellen die meisten Ladungsträger liefern; je nachdem, ob Elektronen oder Löcher die dominanten Ladungsträger sind, wird ein extrinsischer Halbleiter zu einem **n-Halbleiter** oder einem **p-Halbleiter**. Die Störstellen, die in den Halbleiter dotiert werden, heißen **Donatoren**, wenn sie zusätzliche Elektronen zum Leitungsband beitragen, oder **Akzeptoren**, wenn sie zusätzliche Löcher zum Valenzband beitragen, d.h. wenn sie Elektronen aus den Valenzband einfangen.

Beispiel: Silizium als Halbleiter aus der 4. Hauptgruppe wird mit Phosphor aus der 5. Hauptgruppe dotiert; dann ist das Si-Ion 4-fach positiv geladen und trägt 4 Valenzelektronen bei, und das P-Ion ist 5-fach positiv geladen und trägt 5 Valenzelektronen bei. Da die Ionen ähnliche Größe haben, ist die Veränderung in erster Näherung nur eine positive Ladung $+e$ am P-Platz sowie ein zusätzliches Elektron. Die positive Ladung kann jetzt das Elektron binden, aber die Bindungsenergie ist nicht wie im freien Atom viele Elektronenvolt (Ionisationspotential), sondern nur 0.044 eV bei P in Si. Dadurch liegt das zusätzliche Energieniveau E_d , das durch den Donator eingeführt wird, nur wenig unterhalb von E_c , und das Niveau des Akzeptors E_a liegt nur wenig oberhalb von E_v (siehe Abb. 5.20).

Im Fall des Akzeptors ist das Modell eine am Ort des Akzeptoratoms fixierte Ladung $-e$, zusammen mit dem Fehlen eines Elektrons im Kristall. Das fehlende Elektron führt zu einem Loch, das an die zusätzliche negative Ladung gebunden ist; die Bindungsenergie im Kristall ist wieder gering, z.B. 0.046 eV im Fall von Bor-Dotierung von Si. Der entscheidende Punkt

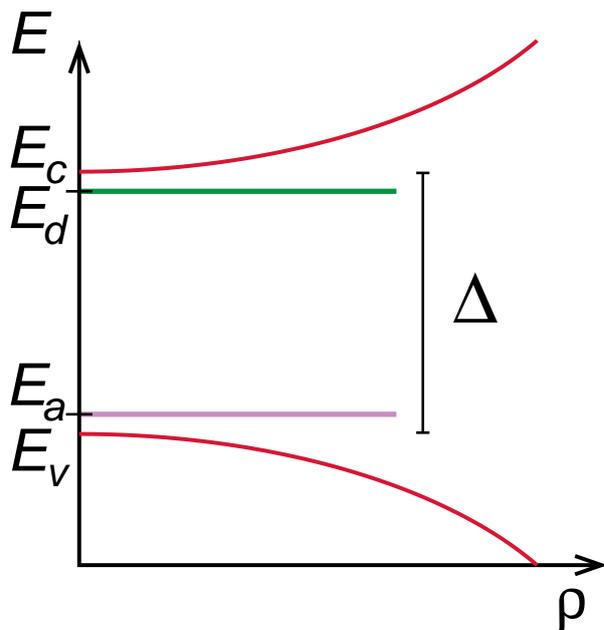


Abbildung 5.20:
Störstellenniveaus von Donatoren
und Akzeptoren in der Bandlücke
eines Halbleiters.

ist die Nähe des Donatorenniveaus zum Leitungsband oder des Akzeptorenniveaus zum Valenzband. Thermisch lässt sich ein Elektron viel leichter vom Donatorenniveau ins Leitungsband anregen als aus dem Valenzband. Daher sind n- und p-Störstellen eine viel wichtigere Ladungsträgerquelle als der intrinsische Mechanismus, die Anregung eines Elektrons über die Energielücke Δ .

