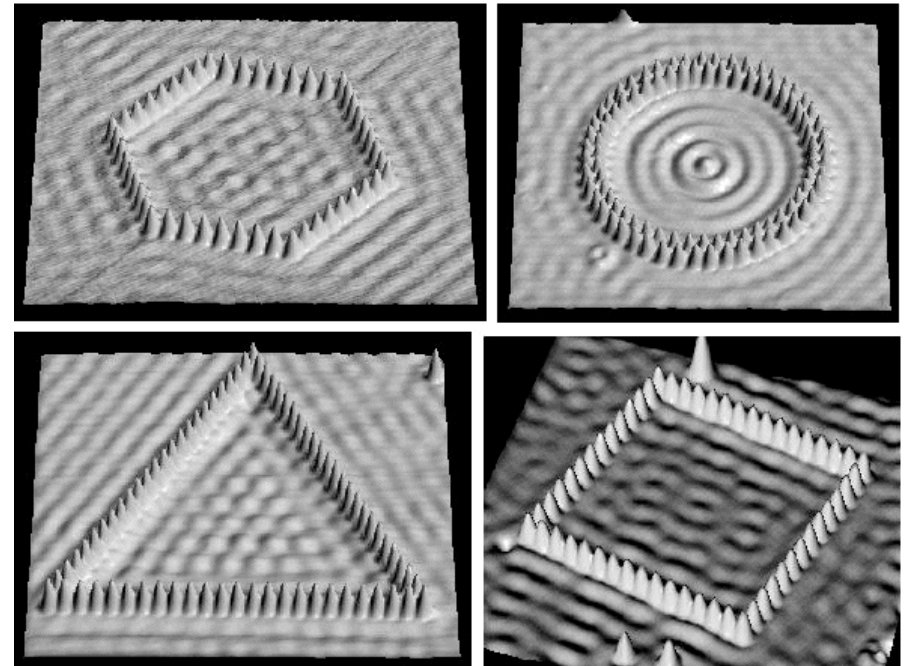


Physik der Kondensierten Materie I&II

Christian Schönberger

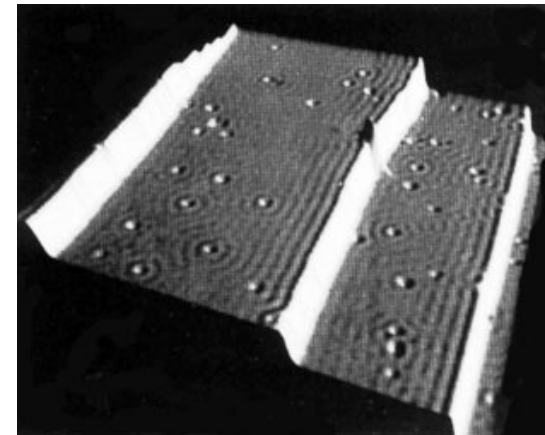
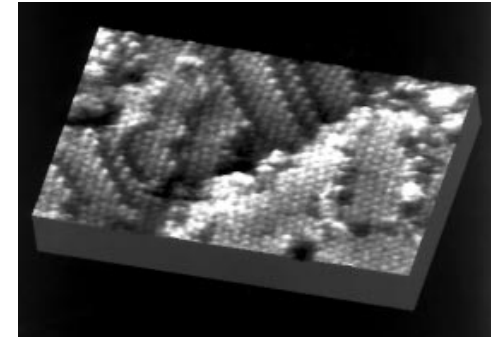
März 1998



0. Einführung

Inhaltsübersicht

0. Einführung
1. Die Struktur kondensierter Materie
2. Strukturbestimmung durch Streuung
3. Gitterschwingungen (Phononen)
4. Freie Elektronen
5. Energien und chemische Bindungen im Festkörper
6. Elektronen im periodischen Potential



Kurze Übersicht

Elementarteilchen: Quarks, Leptonen, γ

Kernphysik: 1. Generation: **Quarks** --> p,n, Mesonen
2. Generation: **Kerne** ist ein Vielteilchenproblem
"kondensierte p,n-Materie"

Atomphysik: Kern + Elektronen --> Atome
Kerne irrelevant
Chemie, Reaktivität durch Elektronen
bestimmt

Viele Atome: Gase, keine Wechselwirkung der einzelnen Atomen
untereinander mit Ausnahme statistischer WW
(Entropie)

Kondensat: wenn Wechselwirkung über Entropie
gewinnt, Phasenübergang gas -> flüssig

Kondensat von Atomen == Physik der Kondensierten Materie

Flüssigkeiten
Kristalle
amorphe Festkörper

Die Physik der Kondensierten Materie ist das Studium von Kollektiv-Eigenschaften einer beinahe unendlich grossen Anzahl ($10^{22}/\text{cm}^3$) von stark chemisch und elektrisch wechselwirkenden Atomen. Die Aufgabe besteht darin, das Vielkörperproblem in ein sehr viel einfacheres Problem zu zerlegen. Kollektive Parameter spielen darin eine ausgezeichnete Rolle.

Kollektive Phänomene sind z.B. der Ferromagnetismus, die Supraleitung und Plasmaschwingungen.

Einteilung:**A: Nach Struktur**

Idealkristall Streng periodische Anordnung von Atomen
unendlich ausgedehnt, daher
Fernordnung
Gedankenmodell

Realkristall Gitterfehler
Defekte, Verunreinigungen
Endliche Temperatur (kinetische Bewegung)
Oberflächen
Grenzflächen

Nichtperiodische Anordnungen
amorphe Stoffe
Flüssigkeiten

B: Nach Eigenschaften

Optische Eigenschaften: durchsichtig / undurchsichtig,
glänzend

Elektrische Eigenschaften: Isolator / Leiter / Supraleiter
Halbleiter

Thermische Eigenschaften: Wärmeleiter, ja oder nein

Magnetische Eigenschaften: dia-, para- oder ferromagnetisch

C: Ursächlich (Eigenschaften / Wechselwirkungen)

- 1.) Grundzustand des Vielteilchenproblems
der Dimension $3 \cdot N \cdot (Z+1)$, d.h. für N Atome mit Kernladungszahl Z

Lösung gibt Kohäsionsenergie (Bindungsenergie)

- 2.) Elementare (kollektive) Anregungen:

Schwingungen der Atomrümpfe (Phononen)
Elektrische Anregungen (Elektronen, Löcher)
Magnonen (magnetische Anregung Spin)
Photon (speziell: Anregung der Umgebung)
Plasmonen (Plasmaschwingung der Elektronen)
Polaron (Phonon mit Dipolmoment)

- 3) Wechselwirkungen elementarer Anregungen:

Elektron-Elektron Streuung (Transport)
Elektron-Phonon Streuung
Elektron-Elektron (Magnetismus)
Elektron-Loch Paare (Exitonen)
Polaron-Photon WW (Polariton)
Elektron-Phonon-Elektron (Cooper pairs)
...

- 1873 van der Waals: Phasenübergang Gas-Flüssigkeit
1895 P. Curie: Paramagnetismus
1900 P. Drude: Theorie der metallischen Leitfähigkeit
1905 P. Langevin: Para- und Diamagnetismus
1907 P. Weiss: Ferromagnetismus
1910 P. Debye: Spezifische Wärme des Festkörpers
1911 H. Kamerlingh-Onnes: Supraleitung
1912 M. Born und T. von Karman: Gitterschwingungen
1912 M. von Laue: Kristallstruktur mit Röntgenstrahlen
1912 W.H. und W.L. Bragg: gleiches Thema
1924 Bose-Einstein-Statistik für Bosonen (Phononen)
1926 Fermi-Dirac-Statistik für Fermionen (Elektronen)
1926 W. Pauli: Paramagnetismus der Leitungselektronen
1927 W. Heitler und F. London: Chemische Bindung (H₂-Mol.)
1928 F. Bloch: Elektron im periodischen Potential
1928 W. Heisenberg und J. Frenkel: Ferromagnetismus
1930 J. Frenkel: Vakuumtunnelstrom
1934 F. und H. London: Phän. Theorie Supraleitung
1935 L. Landau und E. Lifschitz: Theorie Phasenübergänge
1948 W. Shockley, J. Bardeen und W. Brattain: Transistor
1950 W.L. Ginsburg und L. Landau: Phän. Theorie SL
1957 J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer: BCS-Theorie
1958 R. Mössbauer: Mössbauer-Effekt

Neuere Entwicklungen: Die folgenden Jahrzehnte haben dann zum Gesamtgebiet der Physik der kondensierten Materie durch nachfolgende Themen entscheidend beigetragen und das eigentliche Gebiet begründet.

1960 bis 1970

- Entdeckung hoher kritischer Magnetfelder, Stromdichten in SL
- Josephson-Effekt
- Inelastische Elektronen-Tunnel-Spektroskopie
- Neutronenstreuung
- Fermiflächen-Effekte
- Pseudopotential
- Elektrischer Widerstand flüssiger Metalle
- Dichtefunktional-Methoden für Elektronenstruktur
- Elektronenspektroskopie z.B. UPS, XPS, AES etc.

1970 bis 1980

- Molekularstrahlepitaxie (MBE) und Übergitter
- Effekte der reduzierten Dimensionalität
- Ladungs- und Spindichtewellen
- Unordnungsphänomene und amorphe Materialien
- Gemischte Valenzen und schwere Fermionen
- Supraflüssige Phase von ^3He
- Renormalisierungsgruppe-Methoden
- Chaotische Phänomene in Zeit und Raum
- Synchrotron-Strahlung für Röntgenbeugung zur Strukturbestimmung und Elektronenspektroskopie

ab 1980

- 1980 Quanten-Hall-Effekt, K. von Klitzing, Nobelpreis 1985
- 1981 Rastertunnelmikroskop, Scanning Tunneling Microscope, Binnig, H. Rohrer und Mitarbeiter, Nobelpreis 1986
- 1984 Quasikristalle, NIST in USA
- 1986 Rasterkraftmikroskop, Atomic Force Microscope, G. Binnig, C. Quate und Chr. Gerber,
- 1986 Hochtemperatur-Supraleiter, J.G. Bednorz und K.A. Müller, Nobelpreis 1987
- 1989 Metallischer Wasserstoff unter hohem Druck
- 1991 C₆₀-Fullerene eine neue Kohlenstoffmodifikation
- 1991 Nobelpreise an G. de Gennes und R. Ernst
Theorie Flüssige Kristalle und Polymere,
NMR- Nuclear Magnetic Resonance

Weitere neue Gebiete:

- neue Materialien
- Fraktale
- Mesoskopische Systeme
- Einzelelektronen-Effekte
- Nanowissenschaften und Nanotechnologie im Sinne von Atomtechnologie

Bedeutung der Phys. kond. Mat

1. Liefert die quantenmechanischen Grundlagen der klassischen Wissenschaften wie Mechanik, Hydromechanik, Thermodynamik, Elektronik, Optik, Metallurgie, Festkörperchemie.

2. Liefert Beiträge zu sogenannten HIGH-TECH Gebieten. Ausserordentliche technologische Innovationen möglich gemacht: Transistor, ICs, Supraleiternagnete, Speichermedien, Festkörperlaser, Strahlungsdetektoren, Katalysatoren, Verbundwerkstoffe, Solarzellen, optische Glasfasern und Sensoren. Auswirkung auf Computer, Telekommunikation, Optoelektronik, Sensoren, Automation, Robotik, Energie, Umwelt und Rohstoffe.

Literatur: **Begleitende Bücher**, jeweils neueste Auflage

- N.W. Ashcroft and H.D. Mermin, Solid State Physics, Holt.
- H. Ibach und H. Lüth, Festkörperphysik- Eine Einführung in die Grundlagen, Springer Verlag
- G. Burns, Solid State Physics, Academic Press

Einfacher

- C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R.Oldenbourg
- G. Busch und H. Schade, Vorlesungen Festkörperphys., Birkhäuser Verlag
- K. Kopitzki, Einfü. Festkörperphys., Teubner
- J.R. Christman, Festkörperphysik, Oldenburg

Schwieriger

- O. Madelung, Festkörpertheorie 1 bis 3 und Introduction to Solid-State Theory, Springer
- weiter die Bücher von Ziman, Harrison, Haken, Callaway, Slater, Mott usw.

Historisch

- J.C. Slater, Solid- State and Molecular Theory: A Scientific Biography, Wiley
- H. Queisser, Kristallene Krisen, Piper

Laufende Buchreihen

- Seitz, Ehrenreich, Turnbull, Solid State Physics,
- verschiedene Herausgeber , Festkörperprobleme,

Energien in der Festkörperphysik

kT thermische Energie bei 1K : 86 μeV
bei 300K: 26 meV

Phononen 10 meV

Van der Waals Bindung 100 meV

Thermische Neutronen 100 meV

Sichtbares Licht 2 eV

Chemische Bindung 5-10 eV

Fermienergie (für Metalle) 1-10 eV

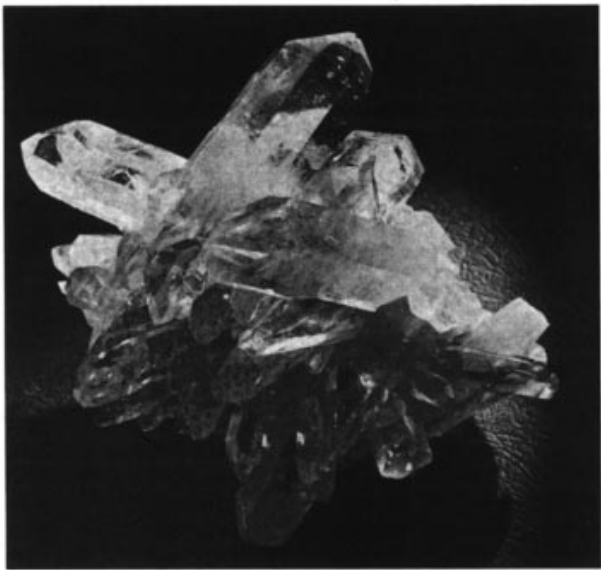
Plasmaenergie 5-10 eV

Physik der kondensierten Materie beschäftigt sich mit Eigenschaften im Energiebereich **1meV - 10 eV**

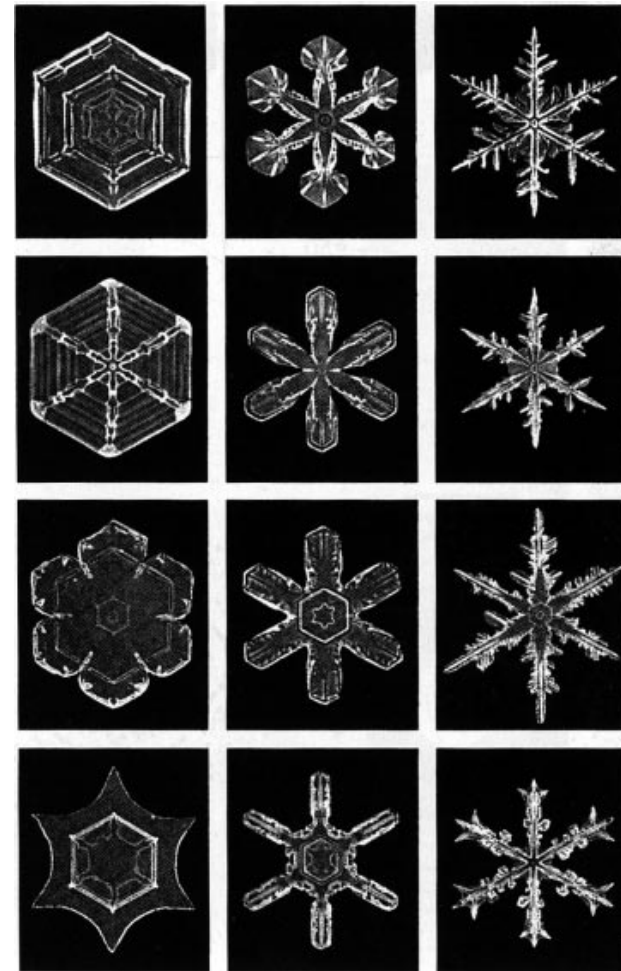
Elektronenstrahl zur Analyse 0.1-200 keV
Röntgenstrahl zur Analyse 10 keV

Dichte der Elektronen ca. 10^{22}cm^{-3} für Metalle
und 10^{14}cm^{-3} für Halbleiter

1. Struktur Kondensierter Materie



1. Struktur Kondensierter Materie



1 Die Struktur kondensierter Materie

1.1 Einführung

Unter den Begriff der kondensierten Materie fallen die Festkörper und die Flüssigkeiten. Die Festkörper können in Kristalle und amorphe Stoffe eingeteilt werden. Bei Kristallen formen die kleinsten Einheiten ein periodisches Gitter, amorphe Festkörper hingegen sind in ihrer Struktur den Flüssigkeiten ähnlich.

Die Theorie der kondensierten Materie befasst sich damit, physikalische Eigenschaften mit der Struktur in Zusammenhang zu bringen. Ordnung resp. Unordnung ist ein Charakteristikum der Struktur.

Ein *Idealkristall* besteht aus einer streng 3-dimensionalen periodischen Anordnung von Atomen oder Atomgruppen. Dabei sind zum Beispiel Cu, Ag, Au Metalle, während Si und Ge Halbleiter sind.

Ein Idealkristall besitzt ein Raumgitter und eine Elementarzelle, die periodisch über das Gitter fortgesetzt den Kristall ausmacht. Aus der Periodizität folgt, dass jeder Gitterpunkt dieselbe Anzahl von Nachbarn besitzt. Diese Zahl heisst *Koordinationszahl*. Allgemein können wir feststellen, dass die Umgebung eines bestimmten Atoms überall identisch ist. Das Röntgenbeugungsbild ist diskret, Fig. 1.1.

Ein *Parakristall* hat ein verzerrtes Raumgitter, d.h. jede Zelle ist leicht deformiert, aber das Volumen der Zellen bleibt erhalten. Die Koordinationszahl ist konstant.

Bei einem *amorphen Festkörper* bleiben die Bindungen im allgemeinen abgesättigt, die Anordnung ist aber regellos, weshalb ein grösseres Volumen eingenommen wird. Der amorphe Stoff besitzt keine Elementarzelle. Jeder Kristall kann im Prinzip durch Verflüssigen und schnelles Abkühlen amorph gemacht werden. Dieser Zustand ist metastabil: der energetisch günstigere Grundzustand ist kinetisch 'blockiert'. Amorphe Stoffe bezeichnet man auch als Stoffe im Glaszustand. Man erhält zum Beispiel durch Verflüssigen von Quarz und schnellem Abkühlen Quarzglas, Fig. 1.2. Man nennt deshalb amorphe Stoffe auch unterkühlte Schmelzen. Amorphe Stoffe haben optimale Oberflächen, kein Rosten. Man kann Metalle an der Oberfläche veredeln, indem man die Oberfläche partiell verflüssigt und in den amorphen Zustand überführt. Das Röntgenbeugungsbild gibt nur Informationen über die lokale Dichteverteilung der Atome.

Zwischen den Extremfällen *Idealkristall* und *Flüssigkeit* gibt es Zwischenphasen, die sog. *Mesophasen*.

Bei den kristallinen Mesophasen besitzt der Stoff ein Gitter und eine Elementarzelle bei

$T = 0$, d.h. bei genügend tiefer Temperatur liegt ein Idealkristall vor. Als Beispiel einer Mesophase kann man sich eine Atomgruppe mit elektrischem Dipolmoment in der Zelle vorstellen, Fig. 1.3. Oberhalb einer bestimmten Temperatur kann das Dipolmoment z.B. zwei mögliche Orientierungen einnehmen. Da die Dipolrichtung für jede Zelle willkürlich festgelegt ist, geht die exakte Periodizität verloren.

Wichtige Beispiele von flüssigen Mesophasen werden durch die sogenannten flüssigen Kristalle gegeben, Fig. 1.4. Diese Flüssigkeiten enthalten organische Makromoleküle, die eine Molekülachse aufweisen. In der *nematischen Phase* haben die Molekülachsen eine Vorzugsrichtung, während die Schwerpunkte statistisch verteilt sind. In der *smektischen Phase* ist letzteres nicht mehr richtig. Die Schwerpunkte liegen in äquidistanten Ebenen.

Die physikalischen Eigenschaften hängen im allgemeinen nicht sehr stark davon ab, ob der Stoff amorph oder kristallin vorliegt. Die Periodizität ist nicht notwendig zum Verständnis der Physik. Sie ist hingegen sehr bequem und erleichtert die Berechnung. Wir werden uns weitgehend auf periodische Systeme, also auf Idealkristalle, beschränken.

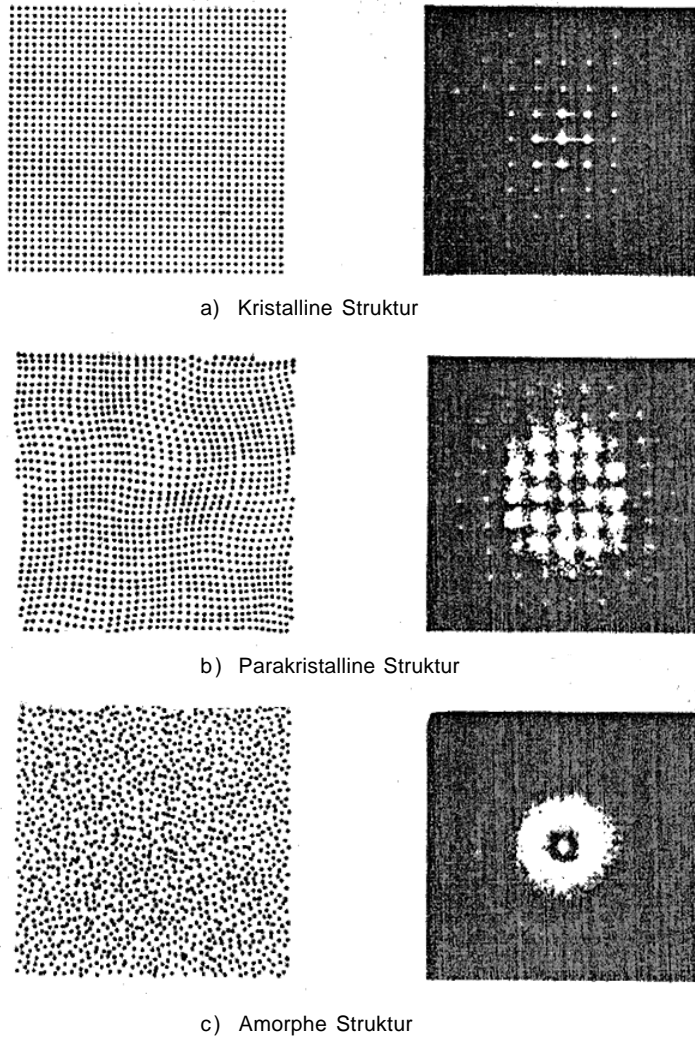


Fig. 1.1 Modelle und Beugungsbilder verschiedener Strukturen

Struktur von kristallinem und amorphem Quarz

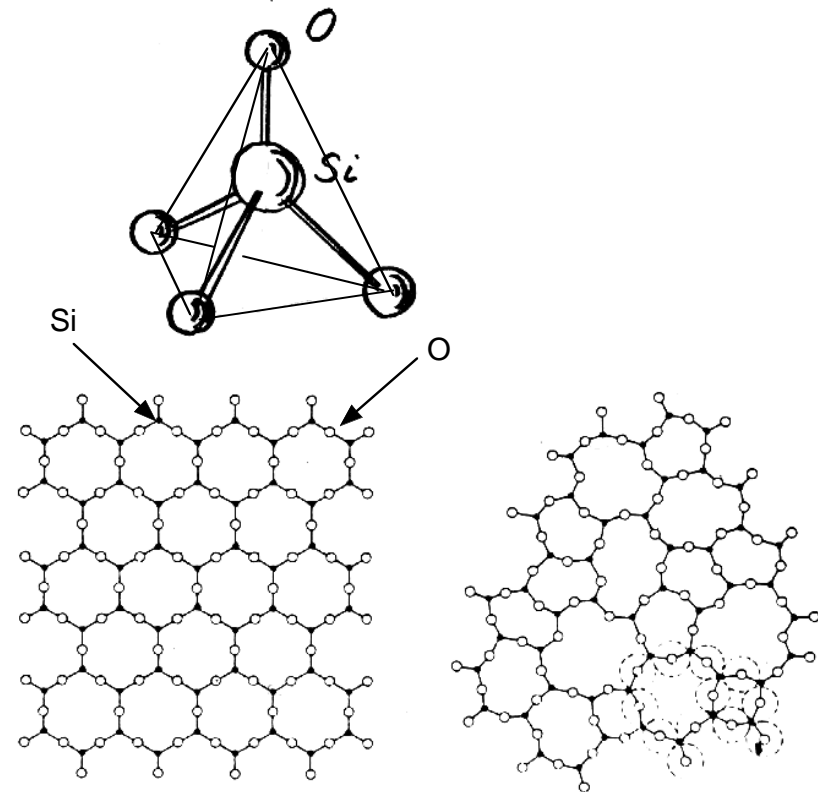
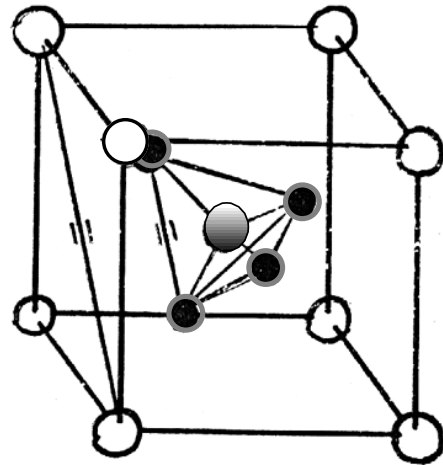
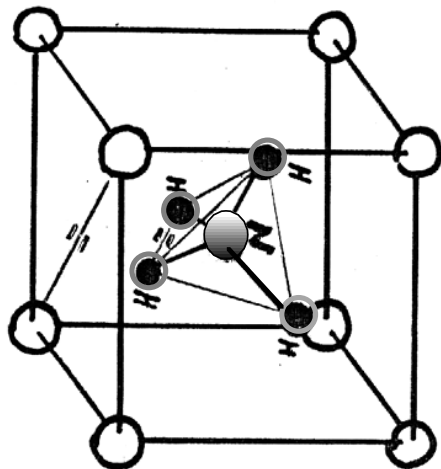


Fig. 1.2. Links: Regelmässige SiO_2 Struktur (Die vierten Valenzen der Si Atome ragen nach oben oder nach unten aus der Zeichenebene heraus. Rechts: Unregelmässiges Netzwerk.



Ammoniumchlorid



NH_4Cl^-

Fig. 1.3 Beispiel einer Mesophase

Flüssigkristalle

N-(*p*-methoxybenzylidim)-*p*-butylanzilin (MBA)

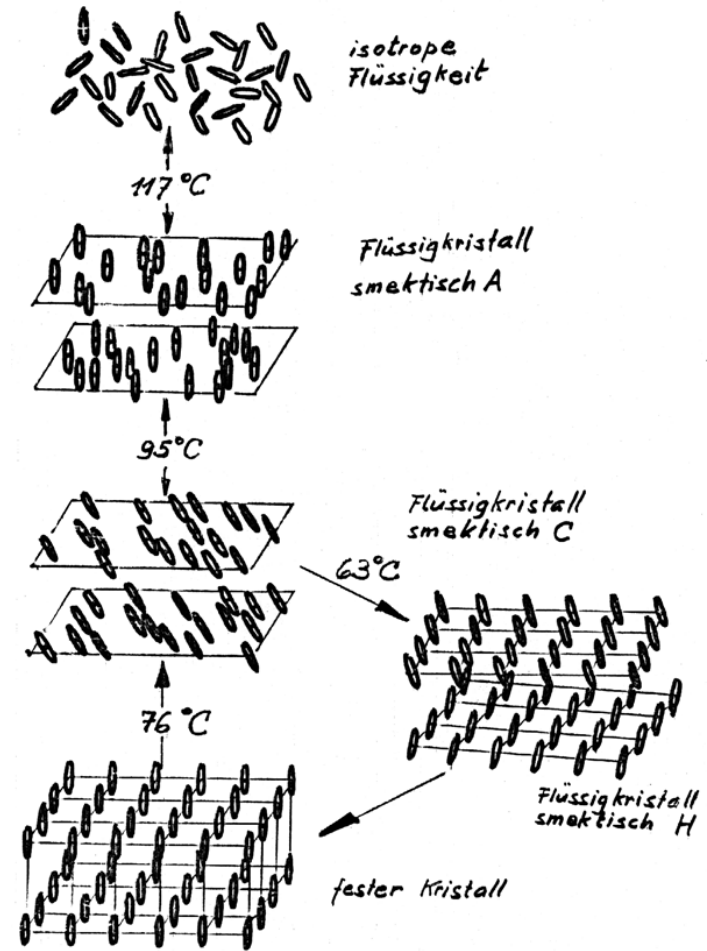
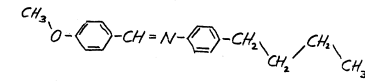


Fig. 1.4 Flüssige Kristalle als Beispiel von Mesophasen

1.2 Periodizität

Idealkristall = dreidimensionale periodische Anordnung von identischen und gleich orientierten ‘Komplexen’

periodische Anordnung \equiv Gitter

Gitterpunkt:

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i, \quad n_i \in Z \quad (1-1)$$

Gitter ist äquivalent der *Translationsgruppe TG* mit Basis $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$
 Translationsvektor

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1-2)$$

Erzeugende Basisvektoren nennt man *primitiv*, sie sind nicht eindeutig bestimmt (es gibt unendlich viele erzeugende Basisvektoren).
 Die Basisvektoren beschreiben eine Zelle, die sogenannte primitive Zelle. Sie enthält genau einen Gitterpunkt.

Gitter ist äquivalent der *Translationsgruppe TG*

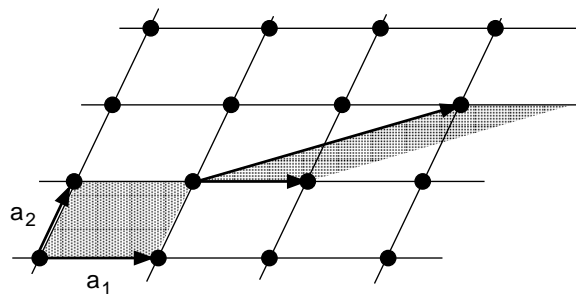


Fig 1.5 Basis eines einfachen zweidimensionalen Gitters

Aufbau des *Kristalles*:

Zu jedem Gitterpunkt wird ein und derselbe (gleiche Orientierung) Komplex (Molekül, Atomgruppe) zugeordnet

Komplex wird manchmal auch als Basis bezeichnet (verwirrend);
 alternativ: Motiv, Grundstruktur, Zellenstruktur

Kristall \equiv Gitter + Zellenstruktur

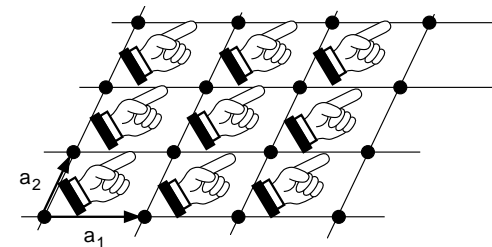


Fig 1.6 Modellkristall. Zelleninhalt wird beschrieben als $\vec{r} = \vec{r}_0 + x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3$ mit $0 \leq x_i \leq 1$

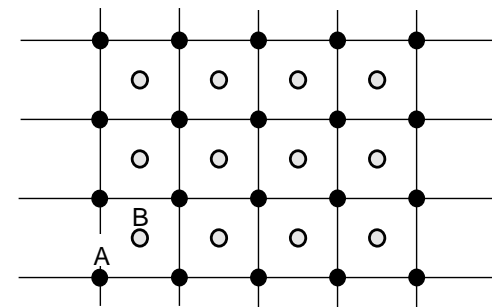


Fig 1.7 Beispiel einer zweiatomigen Zellenstruktur. Atom A und B haben die relativen Koordinaten $(x_1, x_2) = (0,0)$ und $(0,5,0,5)$

Zellen sind häufig aus praktischen Gründen **nicht-primitiv**

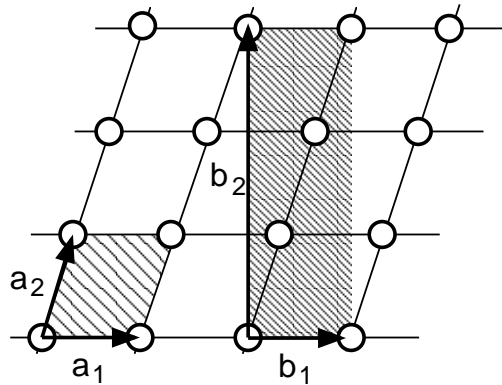


Fig 1.8 In der Figur ist eine primitive Zelle gezeichnet, sowie eine rechteckige, die pro Zelle drei Gitterpunkte enthält.

Die Vektoren (\vec{a}_1, \vec{a}_2) ergeben das Gitter \mathbf{G} , die Vektoren (\vec{b}_1, \vec{b}_2) das Gitter $\tilde{\mathbf{G}}$.

$\mathbf{G} = \tilde{\mathbf{G}} + \text{dreiatomige Zellenstruktur.}$

Sehr gebräuchlich sind zentrierte Zellen. Beispiele: zentriert rechteckig und die sogenannte Wigner-Seitz Zelle.

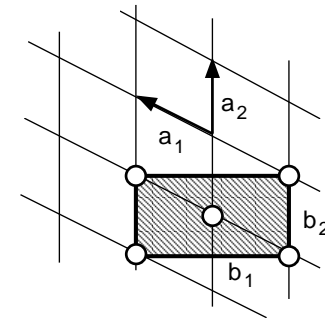


Fig 1.9 Zentrierte rechteckige Zelle mit zweiatomiger 'Basis'

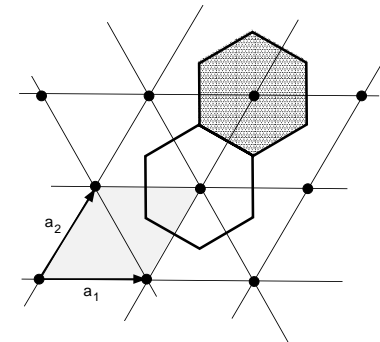


Fig 1.10 Wigner-Seitz Zelle: zentrierte (einatomige 'Basis') Gitterzelle

1.3 Symmetrien, Beispiele Kristalle

Symmetrie \equiv Invarianz unter einer Transformation, sog. Decktransformationen.

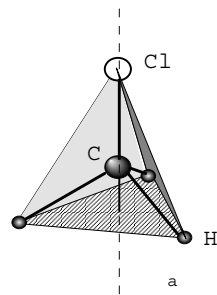
Transformationen sind langlen- und winkeltreu, affine Abbildungen auf \mathbf{R}^3 .

$f = T \circ R$ mit $R \in O(3)$ und $T \in$ Translationen.

Bezüglich einer orthonormierten Basis gilt:

$$f(\vec{x}) = R\vec{x} + \vec{a}, \text{ mit } R^T R = 1 \quad (1-3)$$

Symmetriegruppe \equiv Menge aller Decktransformationen einer bestimmten geometrischen Figur.



CH₃Cl besitzt :
3 Drehungen um je $2\pi/3$
3 Ebenenspiegelungen

Fig 1.11 Symmetrien des Moleküls Chlormethan

Die *Punktsymmetriegruppe* **P** einer Symmetriegruppe **S** ist die Untergruppe mit Fixpunkt 0.

Beispiel: R ist ein Punktsymmetrieelement zur Decktransformation $f(\vec{x}) = R\vec{x} + \vec{a}$, falls $\vec{a} \in \mathbf{TG}$.

Ein *Bravais-Gitter* ist ein Punktgitter gebildet aus den Eckpunkten einer Vektorgruppe **G** in \mathbf{R}^3 gemäss Gleichung 1-1.

Die Menge aller Punktsymmetrieeoperationen eines Bravais-Gitters bildet die Punktsymmetriegruppe des Gitters, die *Gitterpunktgruppe* **GP**.

Die Wigner-Seitz Zelle ist invariant unter **GP**. Sie liefert ein Bild der Gitter-Punktsymmetrien.

Die Gesamtheit aller Bravais-Gitter, die dieselbe Punktgruppe **GP** haben, bilden ein *Kristallsystem* (Kristall-Klassen).

Alle Untergruppen der Punktgruppe sind endlich mit der *Ordnung* 1, 2, 3, 4 und 6, **nicht 5!**

Konkret heisst das:

Drehungen mit Winkel 180° , 120° , 90° , und 60° .

Dies sind die Gruppen C_2 , C_3 , C_4 , C_6 .

Spiegelungen an einer Ebene: σ_h, σ_v

Punktspiegelung oder Inversion: $P (\vec{x} \rightarrow -\vec{x})$

Die Inversion und Ebenenspiegelung ändert die Chiralität einer Struktur.

Drehinversion: $f = P \circ C_n$

Drehspiegelungen: $f = \sigma \circ C_n$

Die obigen Gruppen sind zyklisch, sie werden durch ein Element erzeugt.

Nomenklatur			
Ordnung	erzeugendes Element	Gruppenbezeichnung international Schoenflies	
1	1 (Identität)	1	<i>i</i>
2	R_2 (180°)	2	C_2
3	R_3 (120°)	3	C_3
4	R_4 (90°)	4	C_4
6	R_6 (60°)	6	C_6
2	$P = \sigma_h \circ R_2$	$\bar{2}$	-
2	$\sigma_h = P \circ R_2$	<i>m</i>	σ_h
6	$P \circ R_6 = \sigma_h \circ R_3$	$\bar{6}$	S_3
4	$P \circ R_4 = \sigma_h \circ R_4$	$\bar{4}$	S_4
6	$P \circ R_3 = \sigma_h \circ R_6$	$\bar{3}$	S_6

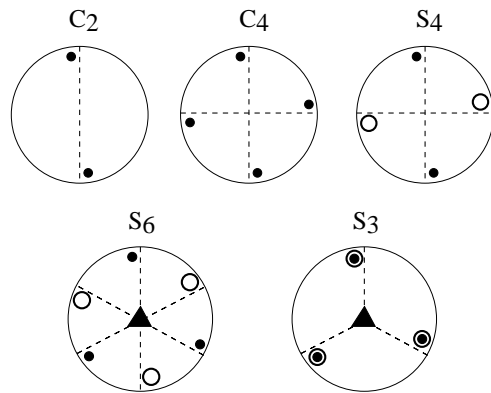


Fig 1.12 Darstellung einfacher Punktgruppen (stereographische Projektion). Beachte: $\sigma_h \notin S_4$ und S_6 , aber $\sigma_h \in S_3, S_4$ und S_6 kann zu einer Struktur mit Chiralität gehören.

Beispiel einer Symmetriegruppe: d-Elektronen-Orbital

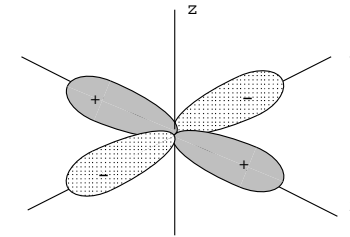


Fig 1.13 Symmetrieoperationen für d-Orbital. Gruppe D_{2h}

Die Gruppe D_{2h} enthält die Elemente $\{i = E, 3 \times C_2, 2 \times \sigma_v, \sigma_h, P\}$.

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion, die Elektronendichte, hat die Symmetrie:

$D_{4h} = \{i = E, C_4, 4 \times C_2, 4 \times \sigma_v, \sigma_h, \sigma_h R_4, \sigma_h R_4^3, P\}$.

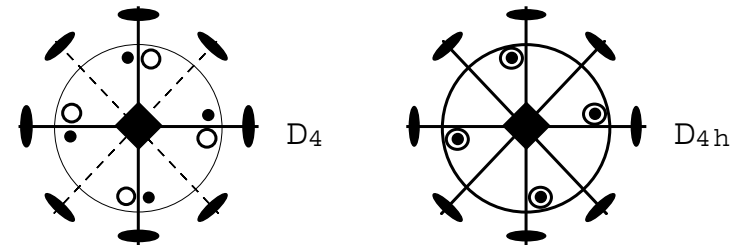


Fig 1.14 Die Gruppen D_4 und D_{4h}

Weitere wichtige Symmetriegruppen sind: **T** Tetraedergruppe
O Oktaedergruppe
Y Ikosaedergruppe

Die **Raumgruppe RG** besteht aus allen Transformationen, die einen ideal aufgebauten Kristall invariant lassen. (230 Elemente in 3-D)

Die **RG** enthält Translationen, Drehungen, Spiegelungen, Drehspiegelungen, und ferner *Schraubungen* und *Gleitspiegelungen*.

Die Menge aller Decktransformationen eines idealen Kristalls mit Fixpunkt 0 heisst Kristallpunktgruppe **KP**. Untergruppe von **RG**.

$$g \in RG \Rightarrow g(\vec{x}) = R\vec{x} + \vec{a} = \{R|\vec{a}\}\vec{x}$$

Eine weitere wichtige Gruppe wird durch eine Abbildung definiert:

$$F : RG \rightarrow KG, F(\{R|\vec{a}\}) = \{R|\vec{0}\} \quad (1-4)$$

F ist ein Gruppenhomomorphismus mit:

$$\begin{aligned} \text{kern}(F) &= \mathbf{TG} \quad \text{und} \\ \text{im}(F) &= \mathbf{KG} \\ \mathbf{KG} &\simeq \mathbf{RG}/\mathbf{TG} \end{aligned}$$

Die Gruppe **KG** heisst *kristallographische Gruppe*, crystallographic point-group (32 Gruppen in 3-D).

Sie wird meistens zur Klassifizierung in der Kristallographie benutzt.

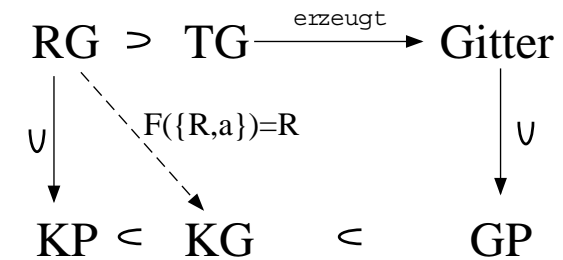


Fig 1.15 Beziehungen zwischen den Gruppen

Beachte:

$\mathbf{KP} \subset \mathbf{RG}$, aber $\mathbf{KG} \not\subset \mathbf{RG}$

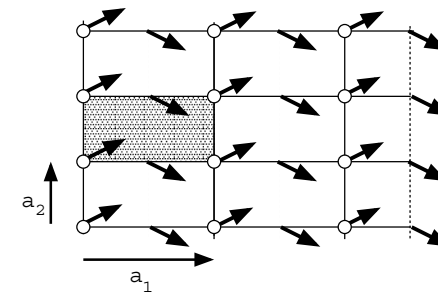


Fig 1.16 Kristall mit Gleitspiegelung

Es gilt:

$$\begin{aligned} T_{\vec{a}_1/2} \circ \sigma_v &\in \mathbf{RG} \Rightarrow \\ \sigma_v &\in \mathbf{KG}, \text{ aber } \sigma_v \notin \mathbf{RG}, \text{ d.h.} \\ \mathbf{KG} &\not\subset \mathbf{RG}, \text{ aber} \\ \mathbf{KG} &\subset \mathbf{GP} \end{aligned}$$

Falls *keine* Schraubungen und Gleitspiegelungen vorhanden sind, gilt $\mathbf{KP} = \mathbf{KG}$.

Die Punktsymmetriegruppe des Gitters **GP** bestimmt das Kristallsystem. Es gibt deren 7.

Merke: Es sind die *Symmetrieelemente*, die dem Gitter seine spezielle Form aufzwingen.

Kristallsysteme der Ebene (Es gibt deren 4)

- 1) 1 erzeugt das **schiefe** Gitter: $a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$
- 2) σ erzeugt das **rechtwinklige** Gitter: $a = b, \gamma \neq 90^\circ$, oder $a \neq b, \gamma = 90^\circ$
- 3) C_3 erzeugt das **hexagonal** Gitter: $a = b, \gamma = 120^\circ$
- 4) C_4 erzeugt das **quadratische** Gitter: $a = b, \gamma = 90^\circ$

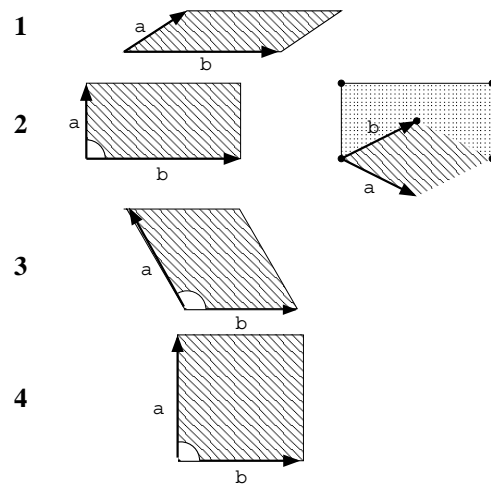


Fig 1.17 Kristallklassen (Bravais-Gitter) der Ebene

Die sieben Kristallsysteme in 3D

- 1) C_1 erzeugt das **trikline** System:
 $a \neq b \neq c, \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$
- 2) C_2 erzeugt das **monokline** System:
 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
- 3) $2 \times C_2$ erzeugt das **orthorombische** System:
 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- 4) C_3 erzeugt das **trigonale** System:
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$
- 5) C_4 erzeugt das **tetragonale** System:
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- 6) C_6 erzeugt das **hexagonale** System:
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
- 7) $4 \times C_3$ erzeugt das **kubische** System:
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Die 14 Bravais Gitter

Man verwendet auch nichtprimitive Zellen, um die Symmetrieelemente besser zum Ausdruck zu bringen. Es gibt z.B. drei kubische Systeme (mit mehratomiger 'Basis').

Beachte: Die primitive Elementarzelle des kubisch raumzentrierten Systems (bcc) besitzt immer noch die Symmetrieelemente $3 \times C_3$.

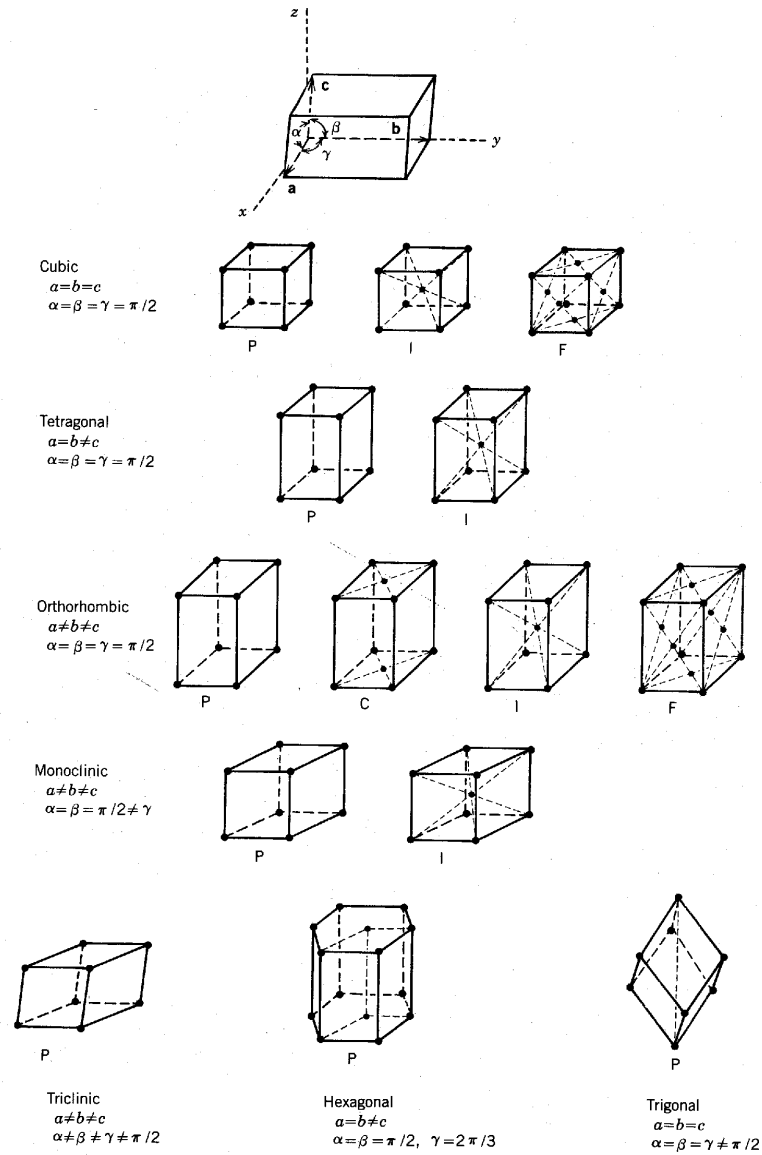


FIGURE 1.18 The 7 three-dimensional lattice systems and 14 Bravais lattices. Additional conditions on edge lengths and angles are described in the text.

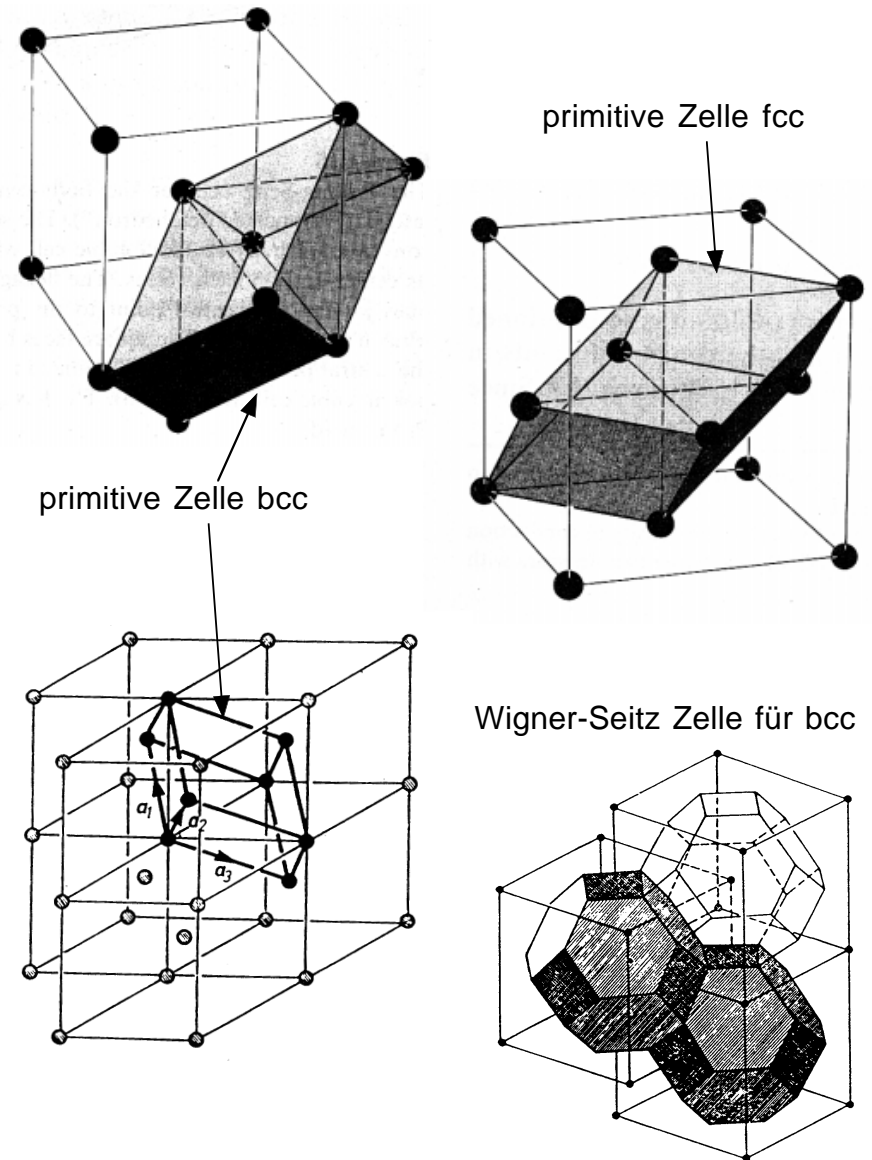


Fig. 1.19 Kubische Gitter

Eigenschaften kubischer Systeme			
	einfach	bcc	fcc
Volumen	a^3	a^3	a^3
Gitterpunkte/Zelle	1	2	4
Vol. primitive Zelle	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
Anzahl nächster Nachbarn	6	8	12
Abstand nächster Nachbarn	a	$\sqrt{3}a/2$	$a/\sqrt{2}$
Kugeln Packungsverhältnis	$\pi/6 = 0.524$	$\pi\sqrt{3}/8 = 0.68$	$\pi\sqrt{2}/6 = 0.74$

Dichteste Kugelpackung

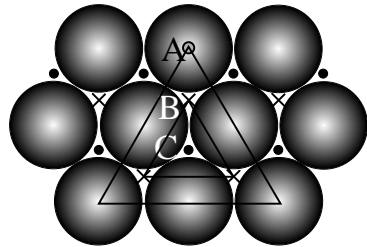


Fig 1.20 Stapelung von Kugeln in der Folge A-B-C-A...

Die Stapelung A-B-C-A-B-C... führt zum fcc System. Um das einzusehen, muss man längs der Körperdiagonal schauen.

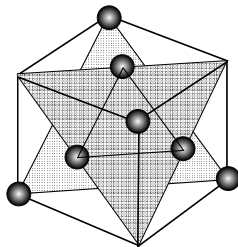


Fig 1.21 fcc lattice

Stapelung A-B-A-B-... \Rightarrow hcp (hexagonal closed-packed).

hcp = hexagonal mit zweiatomiger 'Basis'

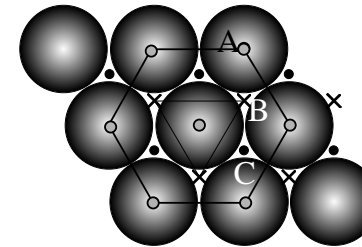


Fig 1.22 Hexagonal Stapelung von Kugeln in der Folge A-B-A-B

Basiskoordinaten sind $(2/3, 1/3, 1/2)$, sowie natürlich $(0, 0, 0)$

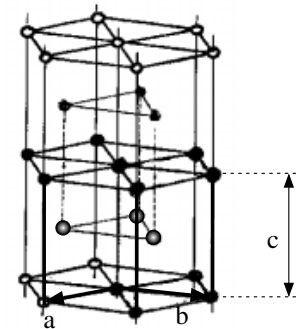


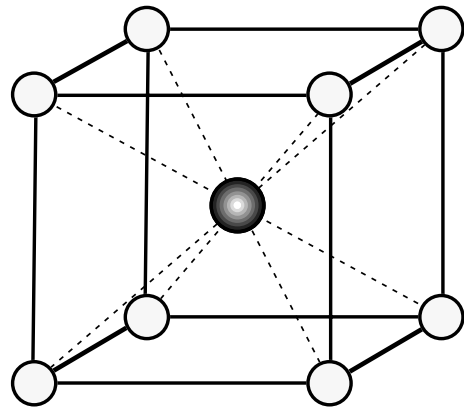
Fig 1.23 hcp Gitter

Beispiele von einkomponentigen Materialien:

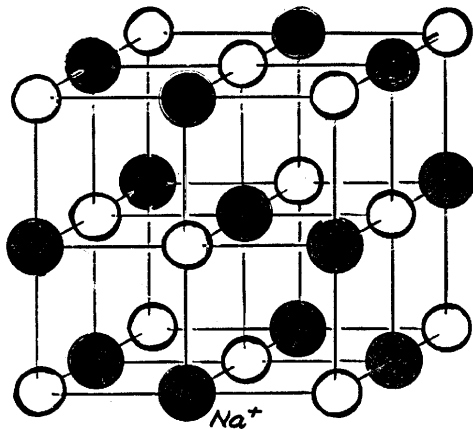
fcc : Al, Cr, Ni, Fe, Au, Ag, Pt

hcp : He, Mg, Ti, Zn, Cd

bcc : Fe, V, Nb, Mo

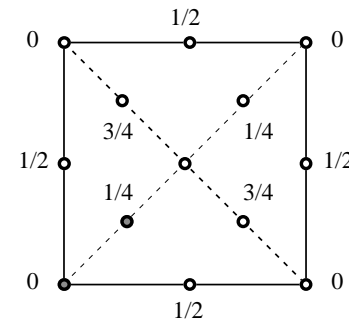
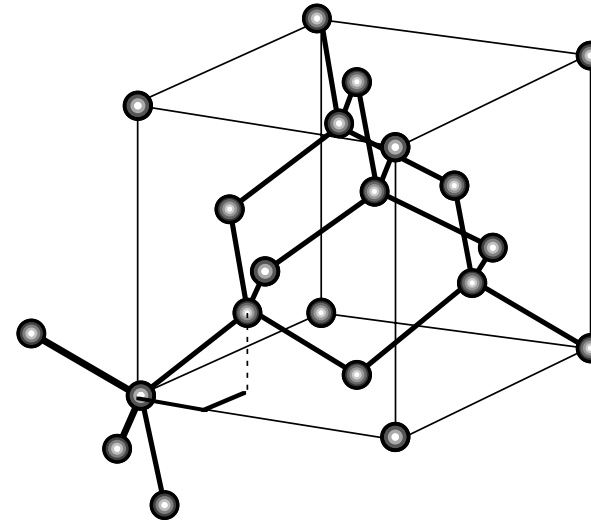


CsCl-Struktur



NaCl-Struktur

Fig. 1.24 Beispiele zweier Salzkristalle (Ionenkristalle)



Angabe von z in Projektion

Si ist fcc mit zweiatomiger Basis: $(0,0,0)$ und $(1/4,1/4,1/4)$. Die Struktur besitzt ein Inversionszentrum.

Jedes Atom hat **4** nächste Nachbarn und sitzt im Zentrum eines regulären Tetraeders.

Fig. 1.25 Silizium Kristall

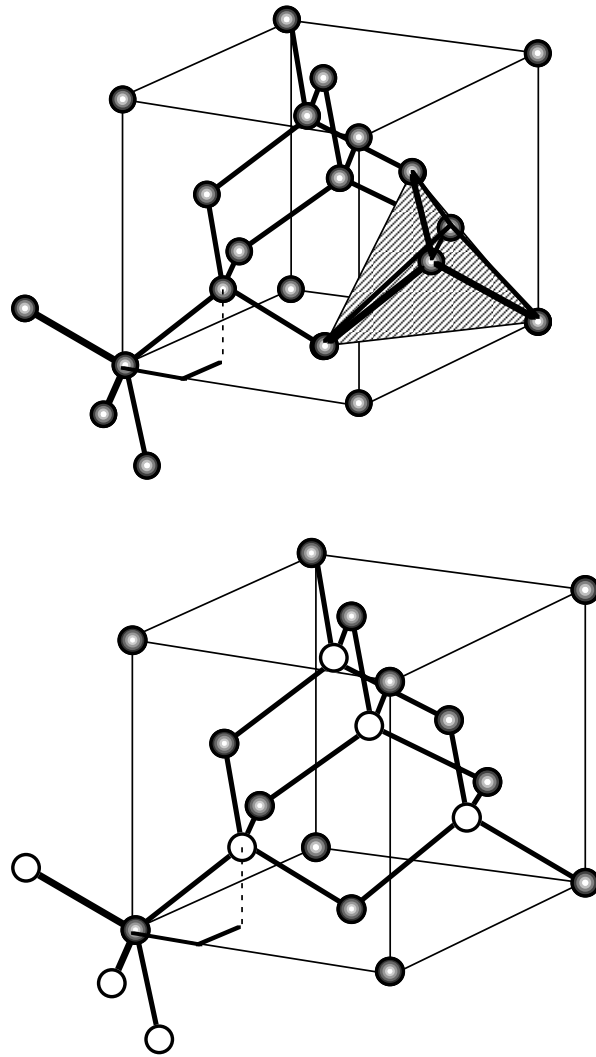
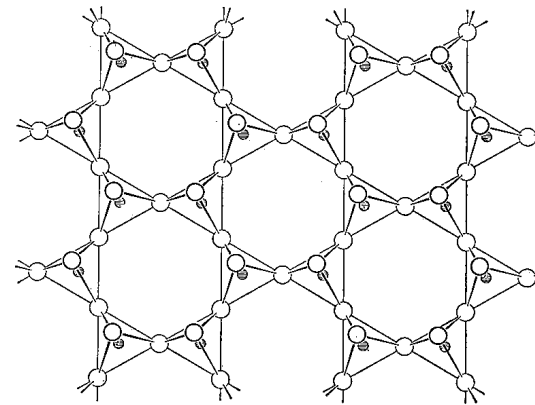
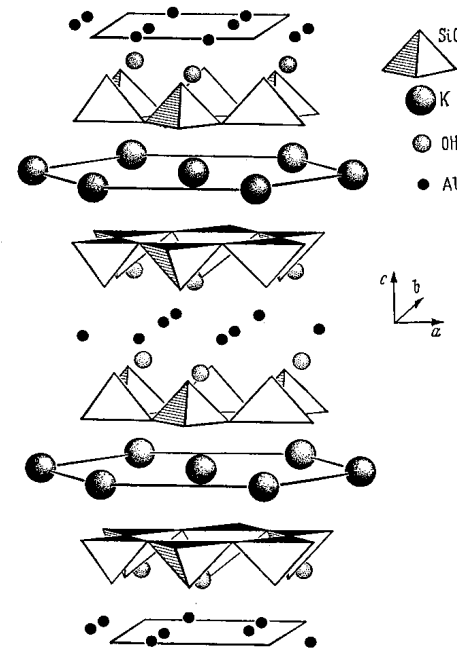


Fig. 1.26 Si, Ge, Diamant (oben) und Zinkblende ZnS (unten)



Die Struktur von Mica (Glimmer)



1.4 Das reziproke Gitter

Periodische Funktionen in 1D

z.B. Elektronendichte $\rho(f)$ eines eindimensionalen Gitters, d.h. Kette von Gitterpunkten im Abstand a

$$f(x + na) = f(x), \forall n \in \mathbf{Z}$$

Fourierreihe

$$f(x) = \sum_k A_k e^{2\pi i k x / a} = \sum_k A_k e^{i q_k x} \quad (1-5)$$

mit

$$A_q = \frac{1}{a} \int_{Zelle} e^{-i q x} f(x) dx \quad (1-6)$$

$q_k := k(2\pi/a)$, $k \in \mathbf{Z}$ heisst *reziproker Gittervektor*

Die Menge $\{q_k, k \in \mathbf{Z}\}$ ist das *reziproke Gitter*.

Der fundamentale Gitterabstand ist $2\pi/a$

Es gilt: $f(x + na) = f(x)$, da:

$$e^{i q \tau} = 1, \forall \tau \in \mathbf{TG}, \forall q \in \mathbf{rez-TG} = \mathbf{TG}^* \quad (1-7)$$

Verallgemeinerung auf 3D

Für ein Gitter mit drei rechtwinkligen Achsen trivial:

$$f(\vec{x}) = \sum_{\vec{q}} A_{\vec{q}} e^{i \vec{q} \cdot \vec{x}} \quad (1-8)$$

wobei für \vec{q} gilt:

$$\vec{q} = 2\pi(n_1/a_1, n_2/a_2, n_3/a_3), \quad n_i \in \mathbf{Z} \quad (1-9)$$

Auch hier gilt wie in Gleichung (1-7):

$$e^{i \vec{q} \cdot \vec{\tau}} = 1, \forall \vec{\tau} \in \mathbf{TG}, \forall \vec{q} \in \mathbf{rez-TG} \quad (1-10)$$

Bedingung (1-10) ist vollständig hinreichend zur Definition des reziproken Gitters.

Allgemeiner Fall

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2, \vec{b}_3 \text{ zyklisch} \quad (1-11)$$

Es gilt:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1-12)$$

Jede **TG**-invariante Funktion im direkten Raum kann als Fourierreihe dargestellt werden:

$$f(\vec{x}) = \sum_{\vec{q}} A_{\vec{q}} e^{i \vec{q} \cdot \vec{x}} \quad (1-13)$$

wobei \vec{q} ein Element des reziproken Gitters ist, d.h.

$$\vec{q}_n = \sum_i n_i \vec{b}_i \quad (1-14)$$

und der Fourierkoeffizient $A_{\vec{q}}$ durch

$$A_{\vec{q}} = \frac{1}{V_Z} \int_{Z_{\text{elle}}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} f(\vec{x}) d^3x \quad (1-15)$$

gegeben ist.

$$\begin{aligned} \text{Volumen der reziproken Zelle } V_Z^* &= \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \wedge \vec{b}_3 \\ \text{Volumen der Zelle } V_Z &= \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3 \\ V_Z \cdot V_Z^* &= (2\pi)^3 \end{aligned}$$

Sei F die Abbildung, die das Gitter G in das reziproke Gitter G^* überführt. Es gilt:

$$F(G^*) = G, \text{ d.h. } F^2 \equiv 1$$

Beispiele (Übungen):

- das reziproke Gitter zum kubischen Gitter der Kantenlänge a ist kubisch mit der Länge $2\pi/a$
- das reziproke Gitter zum bcc Gitter der Kantenlänge a ist das fcc Gitter mit der Länge $4\pi/a$
- das reziproke Gitter zum fcc Gitter der Kantenlänge a ist bcc Gitter mit der Länge $4\pi/a$

Die Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Raum heisst **Brillouin-Zone**, die sogenannte 1. Brillouin Zone.

Die Brillouin Zone ist sehr wichtig, da die meistens physikalischen Eigenschaften im reziproken Raum gerechnet werden.

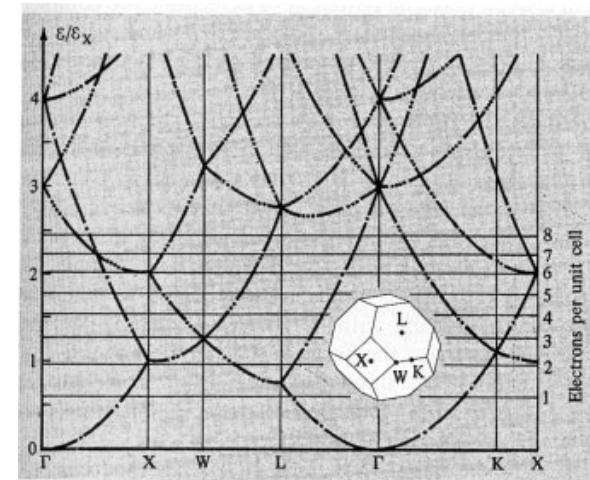


Fig 1.27 Freie Elektronenzustände für eine fcc Struktur

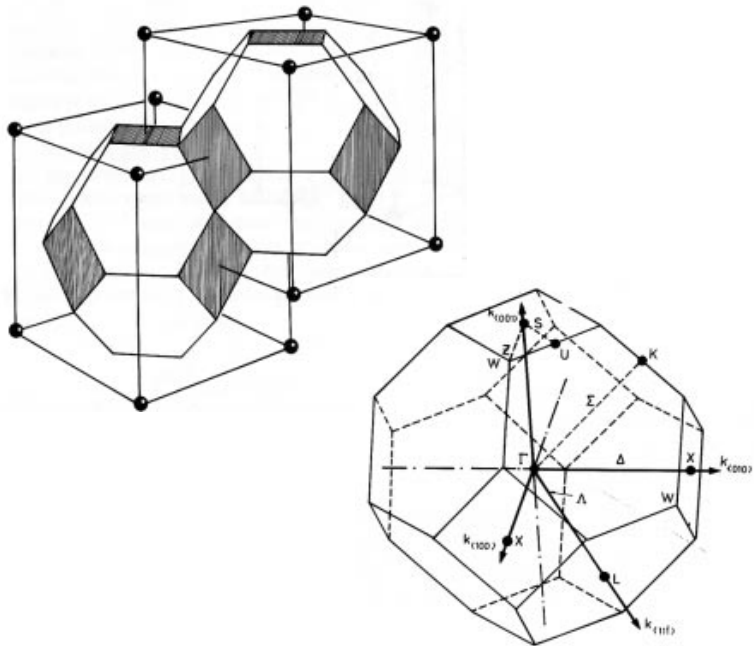


Fig 1.28 Brillouin Zone für fcc und Diamant-struktur

Symmetrien des reziproken Gitters

Formal ist folgende Funktion dem direkten Gitter $\mathbf{G} \equiv \mathbf{T}\mathbf{G}$ äquivalent:

$$g(\vec{x}) = V_z \sum_{\vec{\tau} \in G} \delta(\vec{x} - \vec{\tau}) \tag{1-16}$$

Die Fouriertransformierte von g , definiert durch:

$$\hat{g}(\vec{k}) := \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} g(\vec{x}) d^3x \tag{1-17}$$

lautet dann:

$$\hat{g}(\vec{k}) = V_z \sum_{\vec{\tau} \in G} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\tau}} \tag{1-18}$$

Andererseits ist $g(\vec{x})$ gitterperiodisch und kann als Fourierreihe gemäss Gleichung (1-8) dargestellt werden:

$$g(\vec{x}) = \sum_{\vec{q} \in G^*} A_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}}, \text{ mit: } A_{\vec{q}} = \frac{1}{V_z} \int_{\text{Zelle}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} g(\vec{x}) d^3x = 1. \tag{1-19}$$

Folglich lässt sich die Funktion g schreiben als:

$$g(\vec{x}) := V_z \sum_{\vec{\tau} \in G} \delta(\vec{x} - \vec{\tau}) \equiv \sum_{\vec{q} \in G^*} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} \tag{1-20}$$

Für die Fouriertransformierte von g ergibt sich aus dem zweiten Teil der Gleichung (1-20) eine zu (1-18) alternative Darstellung:

$$\hat{g}(\vec{k}) = \sum_{\vec{q} \in G^*} \int e^{-i\vec{x} \cdot (\vec{k} - \vec{q})} d^3x = \sum_{\vec{q} \in G^*} \delta(\vec{k} - \vec{q}) \tag{1-21}$$

Die zu (1-20) äquivalente Formel für die Darstellung des reziproken Gitters lautet also:

$$\hat{g}(\vec{k}) = \sum_{\vec{q} \in G^*} \delta(\vec{k} - \vec{q}) = V_z \sum_{\vec{r} \in G} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1-22)$$

Das reziproke Gitter kann als Fouriertransformierte des direkten Gitters interpretiert werden.

Folgerung: $R \in \mathbf{GP} \subset \mathbf{O}(3) \rightarrow g(R\vec{x}) \equiv g(\vec{x})$

$g_R(\vec{x}) := g(R\vec{x}) \rightarrow$

$$\hat{g}(\vec{k}) = \hat{g}_R(\vec{k}) = \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} g(R\vec{x}) d^3x = \int e^{-i(R\vec{k}, \vec{y})} g(\vec{y}) d^3y = \hat{g}(R\vec{k})$$

$$\hat{g}(R\vec{k}) = \hat{g}(\vec{k}), \quad \forall R \in \mathbf{GP} \quad (1-23)$$

Das reziproke Gitter besitzt exakt dieselbe Punktsymmetriegruppe wie das direkte Gitter.

1.5 Gitterebenen und Millersche Indizes

Eine Ebene durch Gitterpunkte habe die Koordinationsabschnitte α , β , und γ .

Millersche Indizes sind definiert gemäss:

$$(h, k, l)_M := (1/\alpha, 1/\beta, 1/\gamma) \cdot v, \quad \text{wobei: } v = KGV(\alpha, \beta, \gamma) \quad (1-24)$$

Richtungen werden mit eckiger Klammer angegeben:

$$[u, v, w]_M \quad \text{mit } u, v, w \in \mathbf{Z} \quad \text{und} \quad GGT(u, v, w) = 1 \quad (1-25)$$

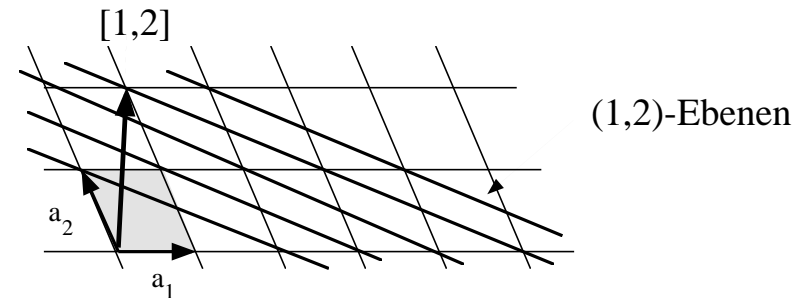


Fig 1.29 Beispiel von (1,2)-Ebenen

Der reziproke Gittervektor $\vec{q}_h = \sum_i h_i \vec{b}_i$ steht **senkrecht** auf den Netzebenen mit Miller'schen Index $(h_1, h_2, h_3)_M$.

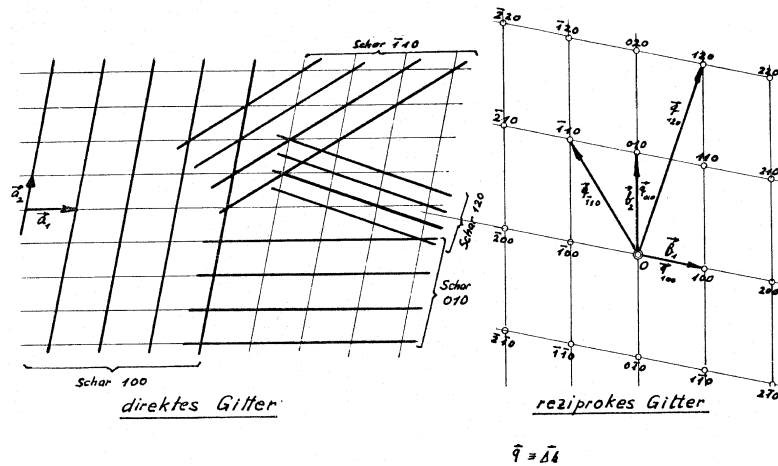


Fig 1.30 Ebenen im direkten Gitter und Richtungen im reziproken Gitter

Ebenenschar beschrieben durch: $\{\vec{x} | (\vec{x} - \vec{r}) \cdot \vec{q}_h = 0, \forall \vec{r} \in \mathbf{TG} \equiv \mathbf{G}\}$.

Für eine bestimmte Ebene gilt: $\vec{x} \cdot \vec{q}_h = \vec{r} \cdot \vec{q}_h = 2\pi z$, mit $z \in \mathbf{Z}$.

⇒ für Netzebenen:

$$\vec{q}_h \cdot \vec{x} = 2\pi z, \quad \text{mit } z \in \mathbf{Z} \quad (1-26)$$

Für den Abstand benachbarter Netzebenen gilt:

$$d_{\vec{q}_h} = \frac{2\pi}{|\vec{q}_h|}, \quad GGT(h_i) = 1 \quad (1-27)$$

Zwei Netzebenenscharen heissen *äquivalent*, wenn sie durch eine Punkt-symmetrieoperation des Gitters ineinander übergehen.

Die Äquivalenzklasse der Ebenen wird mit $\{h, k, l\}$ bezeichnet. Die der Richtungen mit $\langle h, k, l \rangle$.

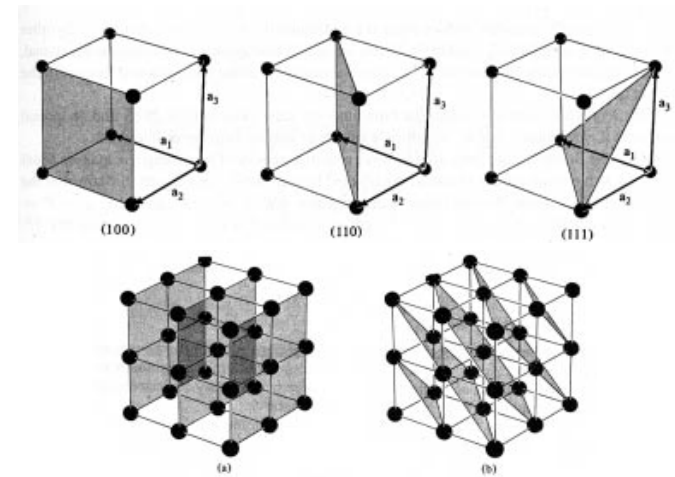
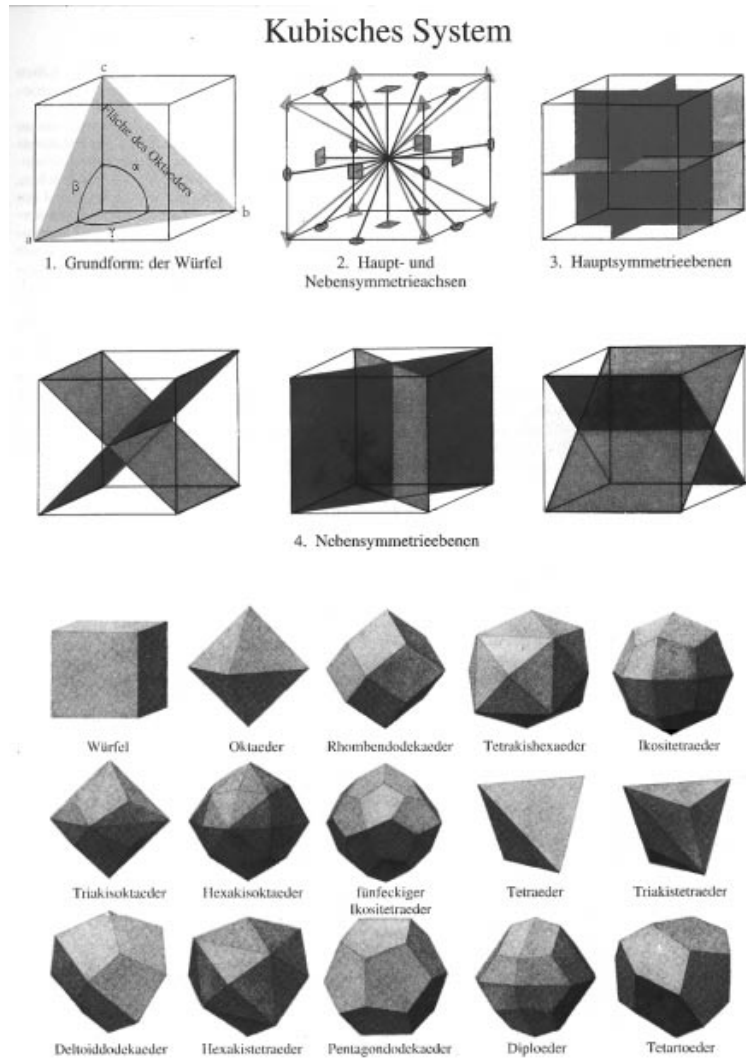
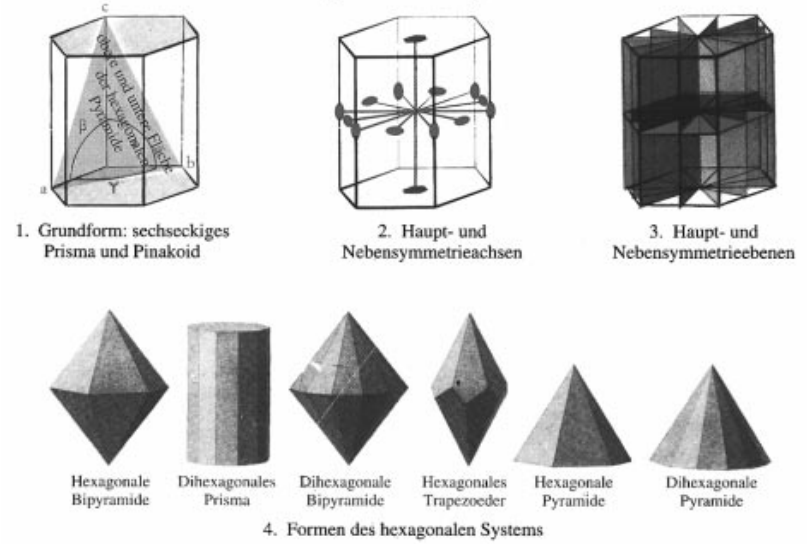


Fig 1.31 Gitterebenen, resp. Netzebenen

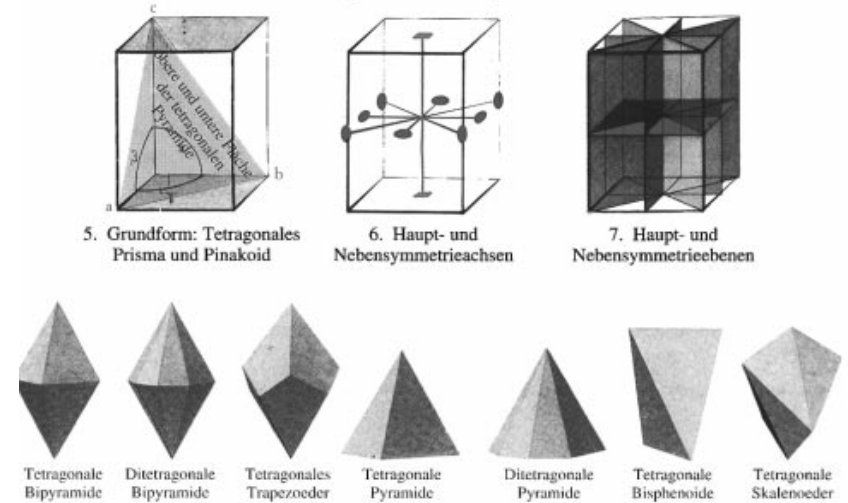
Die innere Struktur der Kristalle überträgt sich auf die äussere Form durch Ausbildung von „energetisch“ günstigen Flächen.
 --> **Mineralogie**

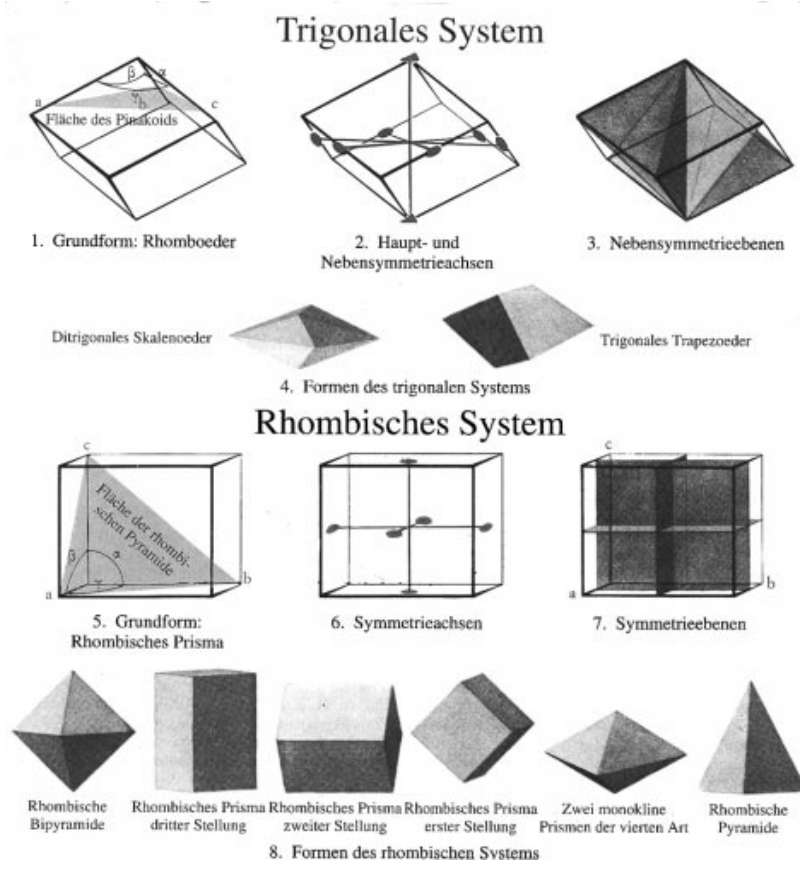


Hexagonales System

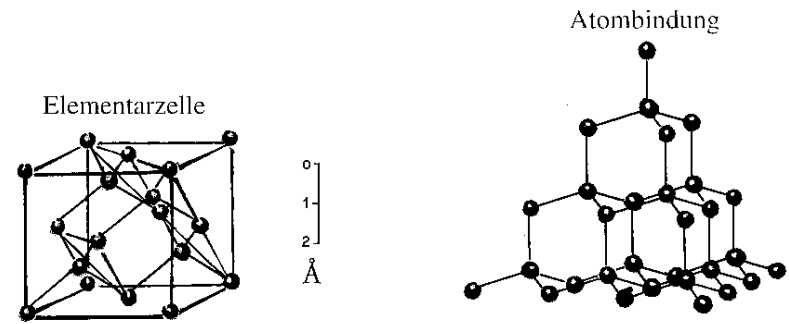


Tetragonales System

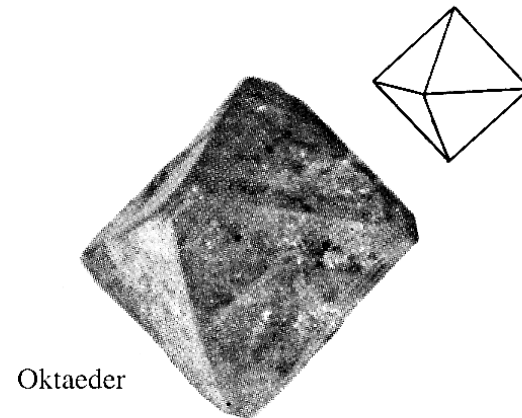




Diamant C, fcc mit 2-atomiger Basis

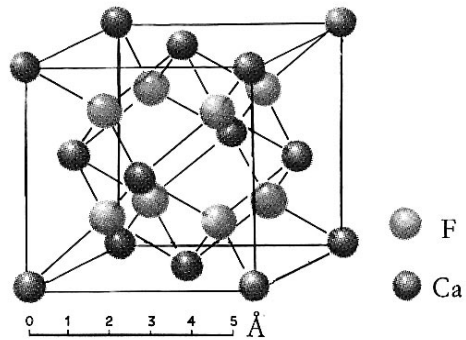


1. Struktur des Diamanten



2. Natürliche Diamanten

Fluorit CaF_2 , fcc mit 3-atomiger Basis

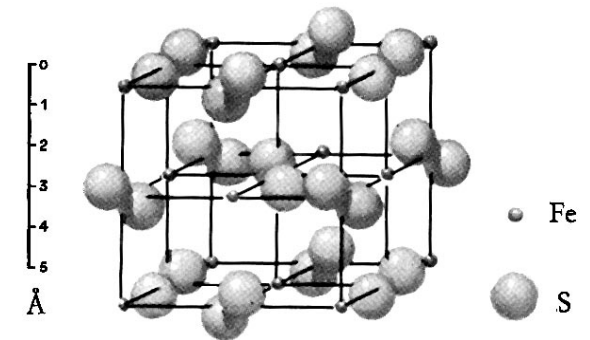


1. Kristallgitter von Fluorit



2. Fluorit

Pyrit FeS_2

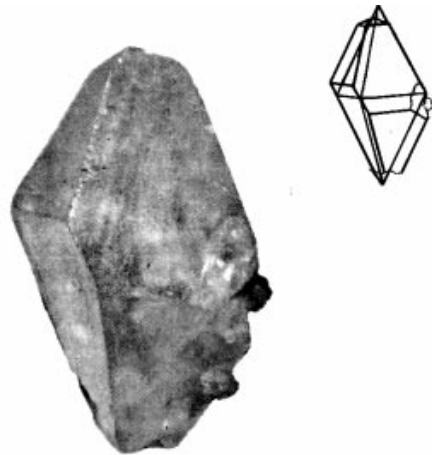
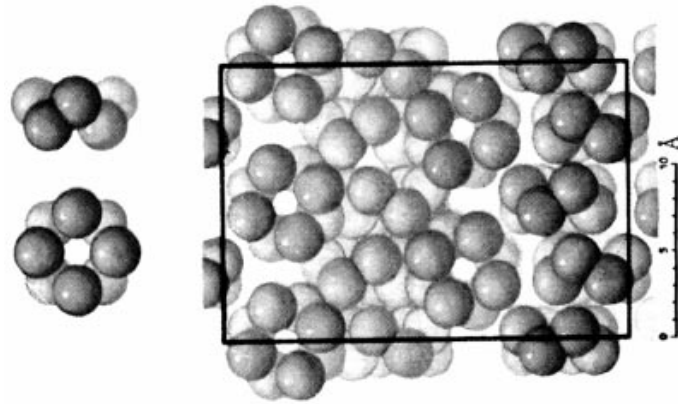


1. Kristallgitter des Pyrits



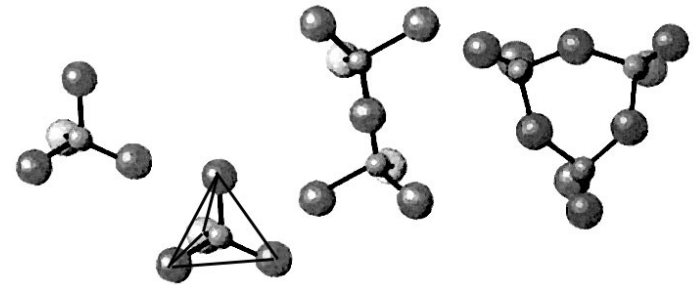
3. Pyrit: würflige Kristalle

Schwefel

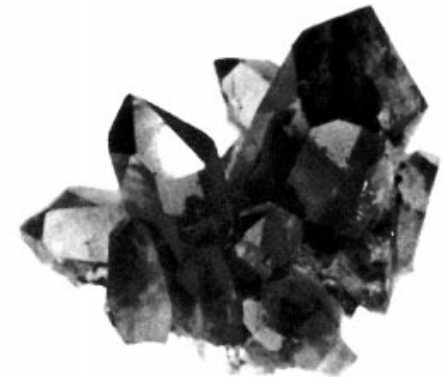


2. Schwefelkristall (rhombische Bipyramide)

Quarz, SiO₄

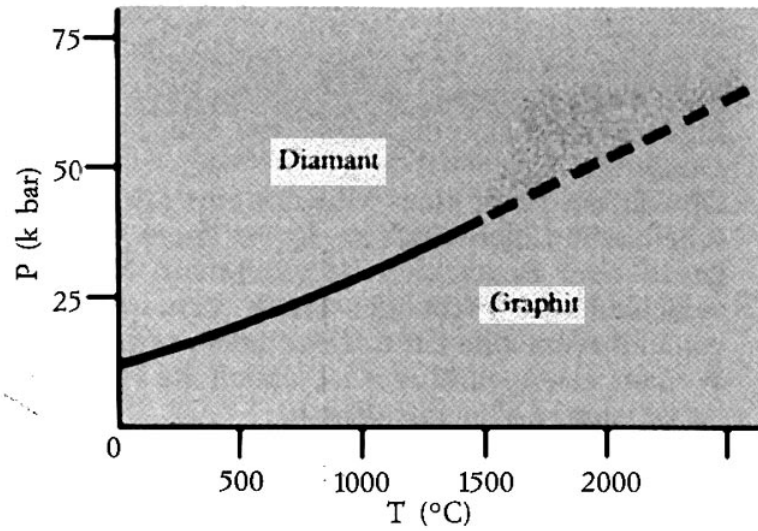


2. Quarz: Varietät Bergkristall

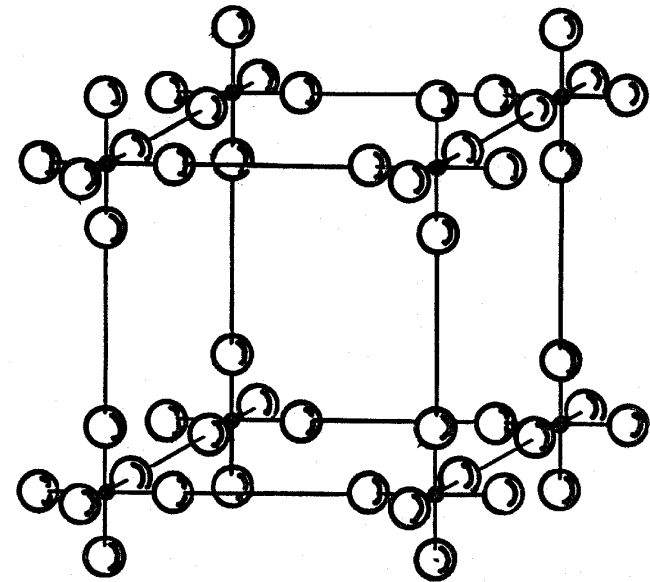
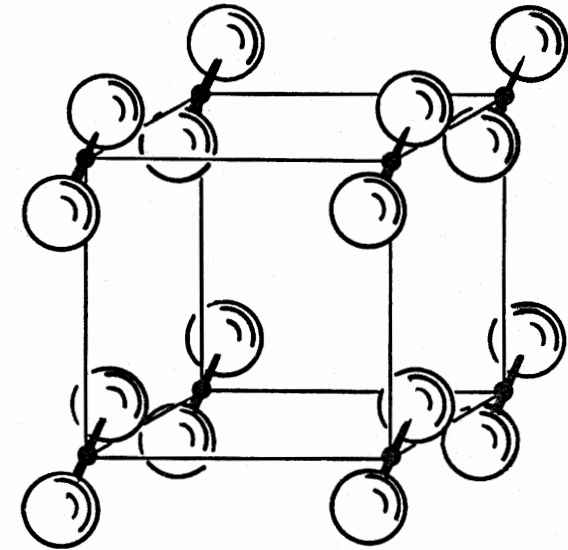


3. Rauchquarz (Morion)

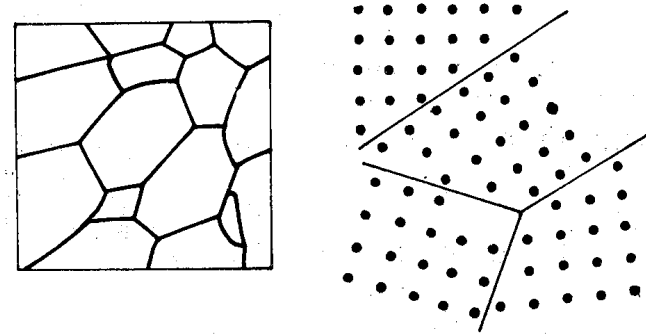
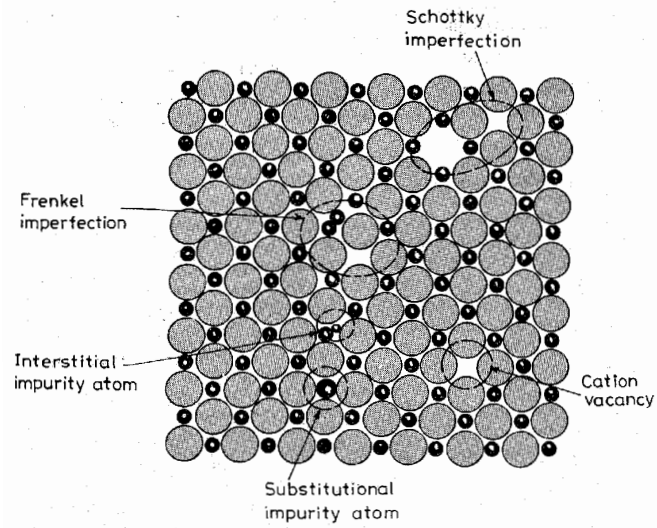
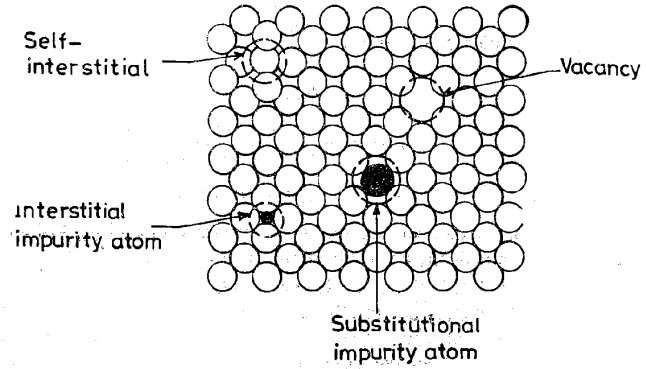
Polymorphie



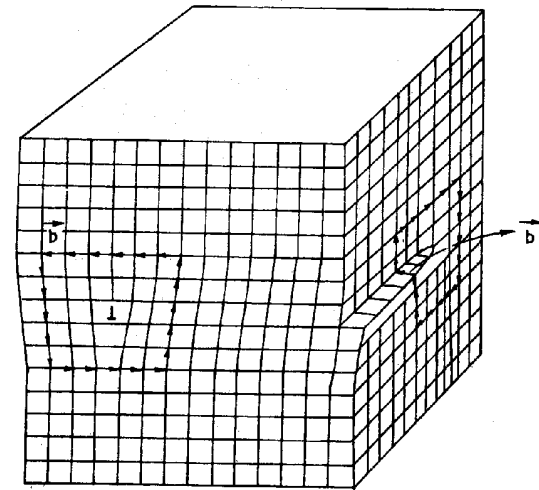
2. Felder der Stabilität von Diamant und Graphit



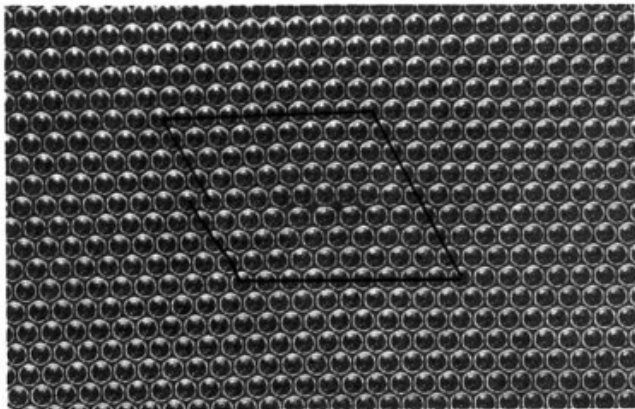
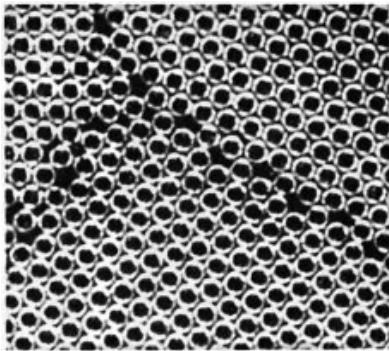
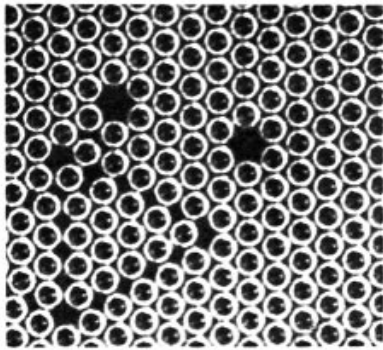
Defekte



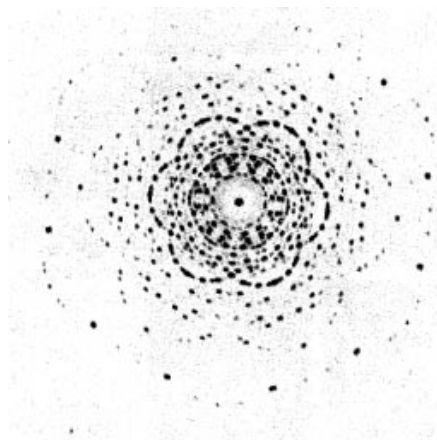
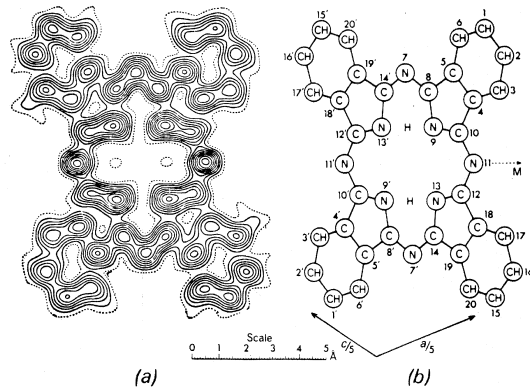
Wide-angle grain boundaries.



Two Burgers circuits drawn around different segments of the same edge dislocation.



2. Strukturbestimmung durch Streuung



2 Strukturbestimmung durch Streuung

2.1 Einleitung

Verwendete Strahlen

1. Röntgenstrahlen

$$E = \hbar\omega = hc/\lambda \rightarrow \lambda[\text{\AA}] = 12.4/E[\text{keV}]$$

Zur Strukturanalyse auf atomarer Skala: $\lambda \lesssim 1 \text{ \AA}$

$$\Leftrightarrow E \gtrsim 10 \text{ keV}$$

Röntgenstrahlen wechselwirken mit Elektronen viel stärker als mit der viel schwereren Kernmaterie.

2. Neutronenstrahlen

$$p = \sqrt{2mE_{kin}} = \hbar k = h/\lambda \rightarrow \lambda[\text{\AA}] = 0.24/\sqrt{E[\text{eV}]}$$

Für thermische Neutronen mit $E_{kin} = 3kT/2$ bei 300 K :

$$\lambda = 1.2 \text{ \AA}$$

magnetisches Moment

Kernwechselwirkung

3. Elektronenstrahlen

$$p = \sqrt{2mE_{kin}} = \hbar k = h/\lambda \rightarrow \lambda[\text{nm}] = 1.2/\sqrt{E[\text{eV}]}$$

Für ca. 100 eV Elektronen ist die Wellenlänge von atomarer Grösse. Die Eindringtiefe der Elektronen ist aber sehr klein, denn die Wechselwirkung der geladenen Elektronen mit Atomen ist sehr gross. \rightarrow

Oberflächenanalyse **LEED**.

Streuung kann *kohärent* oder *inkohärent* sein, *elastisch* oder *inelastisch*.

Die Streuung heisst **kohärent**, wenn das Streuvolumen als Ganzes das gestreute Wellenfeld bestimmt, d.h. der Streuprozess kann nicht lokalisiert werden.

Das Kohärenzvolumen kann durch den Streuprozess oder durch die Kohärenzlänge der Primärstrahlen begrenzt sein.

Bei kohärenter Streuung addieren die **Streuamplituden**, während bei inkohärenter Streuung Intensitäten addiert werden müssen.

Die Streuung heisst **elastisch**, wenn sich der innere Zustand des Streukörpers beim Streuprozess nicht ändert.

Inelastische Streuung ist im allgemeinen *inkohärent*.

Wir beschränken uns im wesentlichen auf kohärente elastische Streuung.

2.2 Bragg'sche Bedingung (Qualitativ)

Monochromatische Strahlen der Wellenlänge λ werden an Netzebenen 'reflektiert' (elastische Streuung $\lambda = \lambda'$)

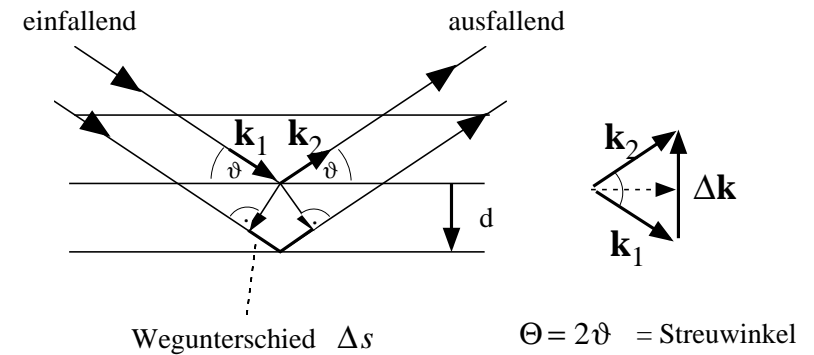


Fig 2.1 Streuung durch Reflexion an einer Schar von Netzebenen zum reziproken Gittervektor $\vec{q}_{hkl} = hb_1 + kb_2 + lb_3$

Konstruktive Interferenz: Wegunterschied Δs ist ein Vielfaches der Wellenlänge λ :

$$\text{Bragg Bedingung: } 2d \cdot \sin(\vartheta) = n\lambda, \quad n \in \mathbf{Z} \quad (2.1)$$

d ist hier der Netzebenenabstand zum reziproken Gittervektor \vec{q}_{hkl} mit Miller'schen Indices (hkl) .

Für den Streuvektor $\Delta \vec{k} = \vec{k}' \Leftrightarrow \vec{k}$ folgt mit

$$|\Delta \vec{k}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\vartheta) = \frac{2\pi}{d} n$$

und

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{q}_{hkl}|} \Leftrightarrow \quad (2.2)$$

$$\Delta \vec{k} = n \vec{q}_{hkl} \quad (2.3)$$

Dies ist das zentrale Resultat zur Streuung an einem (periodischen) Gitter.

Ein Streureflex ist nur möglich, wenn der Streuvektor ein Vektor des reziproken Raumes ist. Die Streuung erfolgt dann an den zu diesem reziproken Vektor gehörenden Netzebenen.

$n\lambda \leq 2d \rightarrow \lambda \leq 2d/n$, d.h. je höher die Ordnung n , um so kleiner sollte λ sein.

2.3 Streuformel (klassisch)

Klassische elastische Streuung von γ -Strahlen an einem 'quasifreien Elektron', d.h. $\omega \gg \omega_{Resonanzen}$

Einfallende ebene Welle polarisiert in z -Richtung:
(am Orte $\vec{x} = 0$) $\vec{E} = E_0 \vec{e}_z \exp(i\omega t)$.

Bewegungsgleichung fürs Elektron: $m\ddot{z} = \epsilon e E(t)$. Es liegt also ein Hertz'scher Dipol mit Moment $p(t) = \epsilon e z(t)$ vor.

Gemäss Elektrodynamik folgt für das Fernfeld:

$$E_\vartheta \propto E_0 \frac{\sin(\vartheta)}{r} e^{-i(\omega t - kr)}, \quad k = 2\pi/\lambda \quad (2.4)$$

Streuung an vielen Elektronen:

Die Streuamplitude am Orte \vec{x} ist proportional der lokalen *Elektronendichte* $\rho(\vec{x})$

Bornsche Approximation:

Die Streudichte resp. die Wechselwirkung ist so gering, dass die Primärwelle nur marginal geschwächt wird und Mehrfachstreuung vernachlässigt werden kann.

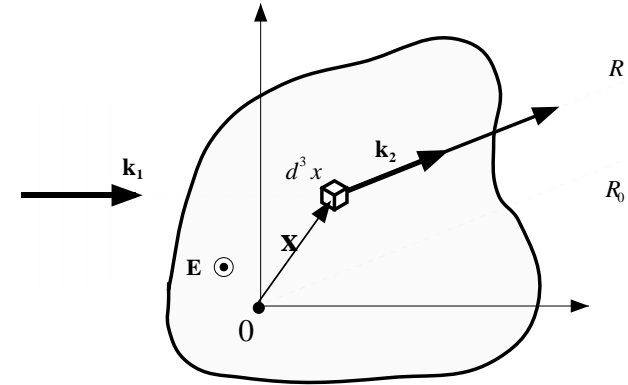


Fig 2.2 Streuanordnung

Sei R der Abstand zum Beobachter, $R \gg |\vec{x}|, \forall \vec{x} \in \text{Kristall}$. Für das Volumenelement d^3x gilt:

$$\text{einfallende Welle } \vec{E}_{in}(\vec{x}, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{x})}$$

Beim Beobachter gilt:

$$dE_{out} \propto \frac{E_0}{R} e^{-i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{x} - \vec{k}_2 \cdot \vec{R})} \cdot \rho(\vec{x}) d^3x$$

Da $R_0 = R + \vec{x} \cdot \vec{k}_2/k_2$, resp. $\vec{k}_2 \cdot \vec{R} = k_2 R_0 \Leftrightarrow \vec{x} \cdot \vec{k}_2$ folgt:

$$dE_{out} \propto \left\{ \frac{E_0}{R_0} e^{-i(\omega t - k R_0)} \right\} e^{-i\vec{x} \cdot (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)} \rho(\vec{x}) d^3x$$

Der erste Teil ist ‘unabhängig’ (bis auf Polarisierungseffekte) von x . Der zweite Teil ist die *partielle* Streuamplitude.

Die totale Streuamplitude folgt durch Integration:

$$A(\Delta\vec{k}) := \frac{1}{V} \int d^3x e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{x}} \rho(\vec{x}), \text{ wobei } \Delta\vec{k} = \vec{k}_2 \Leftrightarrow \vec{k}_1 \quad (2.5)$$

Die Streuamplitude $A(\vec{q})$ ist die Fouriertransformierte der Streudichteverteilung $\rho(\vec{x})$.

Beachte: Die Amplitude kann nicht gemessen werden. Bestimmt wird der Energiefluss in einen Detektor. Dieser Fluss ist proportional zu $\langle Re(E)Re(B) \rangle_t$. Da $B = E/c$, folgt, dass die Messintensität I proportional zu $|E|^2$ ist. Also,

$$I(\Delta\vec{k}) = |A(\Delta\vec{k})|^2 \quad (2.6)$$

Aus der Messung der Intensität alleine kann nicht mehr eindeutig auf die Struktur geschlossen werden.

Es wird zum Beispiel *immer* ein Inversionszentrum vorgetäuscht. Dies folgt aus der Tatsache, dass $\rho \in \mathbf{R}$ (Übung).

2.4 Streuformel (quantenmechanisch)

Falls Sie das folgende (noch) nicht verstehen, macht das auch nichts.

Potentialstreuung am Potential $V(r)$ mit $\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V(r) = 0$. Gesucht wird eine Lösung der Schrödingergleichung:

$$\left(\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{x})$$

zur in x-Richtung einlaufenden Welle $\phi_{\vec{k}_1} = \exp(ik_1x)$.

Die Streuung führt zu radial auslaufenden ‘Kugelwellen’, so dass asymptotisch für $r \rightarrow \infty$ gilt:

$$\psi_{\vec{k}} \simeq \phi_{\vec{k}}, \quad \Leftrightarrow E_{\vec{k}} = (\hbar\vec{k})^2/2m$$

Die Schrödingergleichung in der Form

$$(\Delta_{\vec{x}} + k^2)\psi(\vec{x}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{x})\psi(\vec{x})$$

löst man am einfachsten über die Green’sche Funktion G :

$$(\Delta + k^2)G_k(\vec{x}) = \frac{2m}{\hbar^2} \delta(\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}) \quad (2.7)$$

Die Wellenfunktion kann dann in einer impliziten Integralform geschrieben werden, die der Rekursion zugänglich ist:

$$\psi_k(\vec{x}) = \int G_k(\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}) V(\vec{y}) \psi_k(\vec{y}) d^3y$$

Die Gleichung (2.7) ist bis auf einen Faktor identisch zur Helmholtz Gleichung der Optik.

Setze $G := u(r)/r$ und beachte: $\Delta = \frac{1}{r} \partial_r^2 r$. Dann folgt $u \propto \exp(ikr)$:

$$G_k(\vec{x}) = \Leftrightarrow \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \left(\frac{e^{ik|\vec{x}|}}{4\pi|\vec{x}|} \right) \quad (2.8)$$

Folgende Gleichung ist daher eine asymptotische Lösung der Wellengleichung, die die Randbedingung erfüllt.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \phi_{\vec{k}} \Leftrightarrow \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3y \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{y}|}}{4\pi|\vec{x}-\vec{y}|} V(\vec{y}) \psi_{\vec{k}}(\vec{y})$$

In Born'scher Näherung (1. Ordnung Entwicklung) und für $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ folgt mit $|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}| = |\vec{x}| \leftrightarrow \vec{x} \cdot \vec{y}/|\vec{x}| + O(|\vec{y}|^2)$

$$\psi_{\vec{k}_1} = e^{i\vec{k}_1 \vec{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} \left\{ \left(\frac{\leftrightarrow m}{2\pi\hbar^2} \right) \int d^3y e^{-i\vec{y} \cdot (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)} V(\vec{k}) \right\}$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{ikx} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.9)$$

die Streuamplitude $f(k, \theta) \propto$ Fouriertransformierten des Streupotentials, analog zu (2.5)

Teilchenstrom:

$$\vec{j} = \frac{1}{m} \text{Re}(\psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \psi) \quad (2.10)$$

Für unser Problem:

$$\vec{j}_{Aus} = \frac{v|f|^2}{r^2} \vec{e}_r$$

$$\vec{j}_{Em} = v\vec{e}_x$$

Hieraus folgt für den differentiellen Streuquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2 \quad (2.11)$$

Gemessen wird nicht die Streuamplitude, sondern die Anzahl Teilchen, die pro Zeiteinheit zum Detektor gelangen \rightarrow Phasenproblem, siehe (2.6).

Beispiel:

Für das Yukawa Potential $V(r) = (e^2/r)e^{-\kappa r}$ folgt im Limes $\kappa \rightarrow 0$ die Streuformel von Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(2me^2)^2}{(\Delta p)^4}, \quad \Delta p = \text{Impulsübertrag} \quad (2.12)$$

2.5 Messmethoden

1. Laue Verfahren

Breitbandquelle mit $\lambda = 0.2 \leftrightarrow 2 \text{ \AA}$ auf Einkristall, siehe Bild Kapitelanfang.

2. Drehkristallmethode

Monochromatische Quelle.

3. Debye-Scherrer Methode (Pulver Methode)

Monochromatische Quelle.

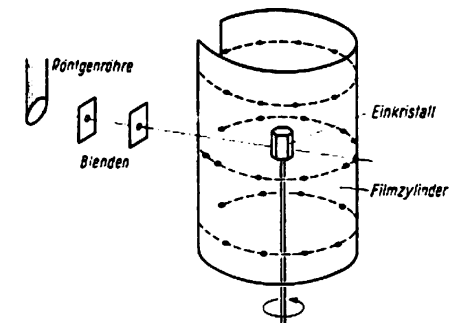


Fig 2.3 Strahlengang bei der Drehkristallmethode

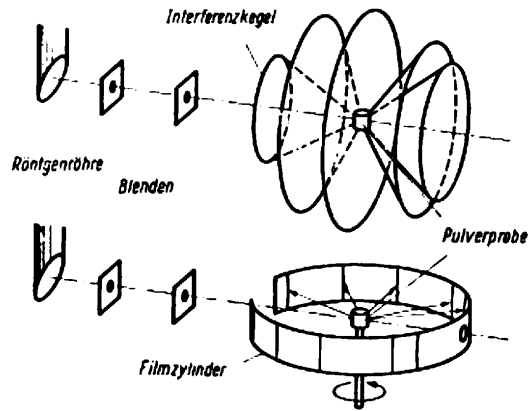


Fig 2.4 Strahlengang bei der Debye-Scherrer Methode

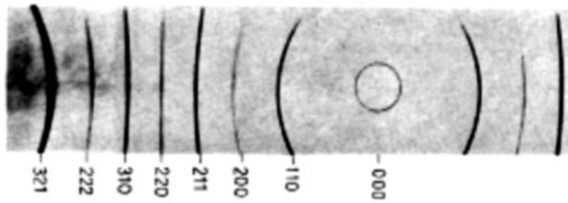


Fig 2.5 Debye-Scherrer Aufnahme von bcc-Wolfram.

2.6 Streuung an periodischen Strukturen

Da die Streudichte oder das Streupotential nun periodisch ist, d.h.

$$\rho(\vec{x} + \vec{\tau}) = \rho(\vec{x}), \quad \forall \vec{\tau} \in \mathbf{TG}, \mathbf{G},$$

gilt nach unserer Abhandlung über periodische Funktionen im Kapitel 1:

$$\rho(\vec{x}) = \sum_{\vec{k} \in G^*} A_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}, \quad \text{mit} \quad (2.13)$$

$$A_{\vec{k}} = \frac{1}{V_z} \int_{Zelle} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \rho(\vec{x}) d^3x \quad (2.14)$$

Gemäss Gleichung (2.5) ist die Streuamplitude zum Streuvektor \vec{q} die Fouriertransformierte von $\rho(\vec{x})$, d.h. mit (2.13):

$$A(\vec{q}) = \sum_{\vec{k} \in G^*} A_{\vec{k}} \frac{1}{V} \int d^3x e^{i(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{x}}$$

Für $V \rightarrow \infty$, folgt (wie nicht anders erwartet):

$$A(\vec{q}) = \sum_{\vec{q}_h \in G^*} A_{\vec{q}_h} \delta_{\vec{q}, \vec{q}_h}, \quad \vec{q} := \Delta \vec{k} \quad (2.15)$$

Die Streuamplitude ist immer identisch null mit Ausnahme diskreter Reflexe, für die gilt:

$$\Delta \vec{k} = \vec{q}_{(h)} \in \mathbf{G}^* \quad (2.16)$$

Der Streuvektor ist ein Vektor im reziproken Gitter.

Laue Bedingung

$$\Delta \vec{k} \cdot \vec{a}_j = 2\pi h_j, \quad h_j \in \mathbf{Z}, \quad \forall j \quad (2.17)$$

Folgt sofort aus $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_k = 2\pi \delta_{ik}$.

Ewald'sche Konstruktion

(von Bedeutung für die Drehkrallmethode)

Die Wellenlänge und die Einfallrichtung sind fest vorgegeben, d.h. \vec{k}_1 ist gegeben. Wir suchen mögliche \vec{k}_2 , die zu Streureflexen gehören.

$k_2 = k_1$ definiert eine Kugel, die Ewald'sche Kugel. Ein Reflex entsteht, falls ein Gitterpunkt mit der Kugeloberfläche zusammenfällt. Im allgemeinen gibt es keinen Reflex. Durch Drehen des Kristalles kann aber die Bedingung erfüllt werden.

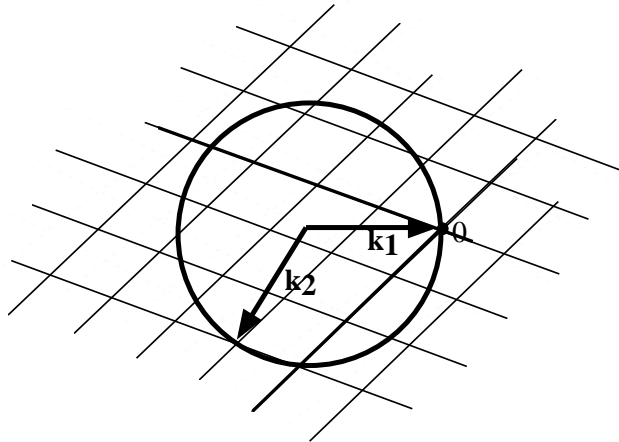


Fig 2.6 Zur Ewald'schen Konstruktion.

Beispiel in 2-Dimensionen (LEED)

An der Oberfläche (x, y) ist die Translationsinvarianz gebrochen. Dadurch kann nun k_z jeden beliebigen Wert annehmen.

Die Streubedingung lautet daher:

$$\Delta \vec{k} = (\Delta \vec{k}_{xy}, \Delta k_z), \quad \text{mit } \Delta \vec{k}_{xy} \in \mathbf{G}_{2D}^*, \quad \Delta k_z \in \mathbf{R} \quad (2.18)$$

Die Projektion des Streuvektors in die $x \leftrightarrow y$ -Ebene muss mit einem reziproken Gittervektor zusammenfallen, damit ein Streureflex auftritt.

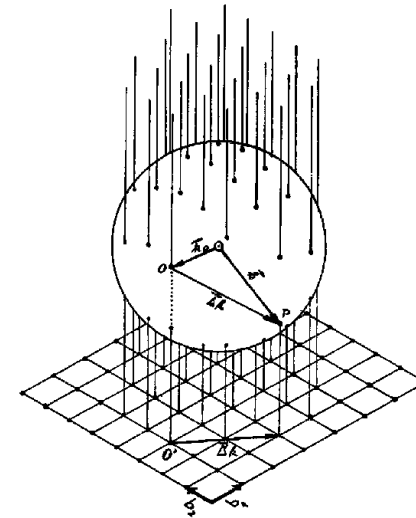


Fig 2.7 Ewald'sche Konstruktion in 2-D.

2.7 Brillouin Zonen

Beugungsbedingung:

$$\begin{aligned} \Delta \vec{k} = \vec{k}_2 \Leftrightarrow \vec{k}_1 = \vec{q}, \quad \text{mit } \vec{q} = \vec{q}_{hkl} \\ (\vec{q} + \vec{k}_1)^2 = \vec{q}^2 + k^2 + 2\vec{k}_1 \cdot \vec{q} = \vec{k}_2^2 = k^2 \Leftrightarrow \\ \vec{q}^2 = \Leftrightarrow 2\vec{k}_1 \cdot \vec{q} \Leftrightarrow \vec{q}^2 = 2\vec{k}_1 \cdot \vec{q} \end{aligned}$$

$$\vec{k}_1 \cdot \vec{q} = \frac{1}{2} \vec{q}^2 \quad (2.19)$$

In dieser Gleichung ist \vec{k}_2 eliminiert. Dieselbe Gleichung erhält man, wenn \vec{k}_1 ersetzt wird.

Für einen vorgegebenen reziproken Gittervektor (Streuvektor) \vec{q} beschreibt diese Gleichung eine Ebene im reziproken Raum, die senkrecht auf \vec{q} steht mit dem Abstand $|\vec{q}|/2$ vom Nullpunkt.

Diese Konstruktion liefert, wie wir bereits wissen, die Brillouin Zone(n) (Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Raum).

Die Menge

$$\partial B := \left\{ \vec{k} \mid \vec{k} \cdot \vec{q} = \vec{q}^2/2, \forall \vec{q} \in G^* \right\} \quad (2.20)$$

unterteilt den reziproken Raum in die Brillouin Zonen. ∂B sind die Zonenränder, die sogenannten Brillouin Flächen.

Die 'erste' Brillouin Zone ist die Wigner-Seitz Zelle des reziproken Raumes.

$$B_1 := \left\{ \vec{k} \mid \vec{k} \cdot \vec{q} \leq \vec{q}^2/2, \forall \vec{q} \in G^* \right\} \quad (2.21)$$

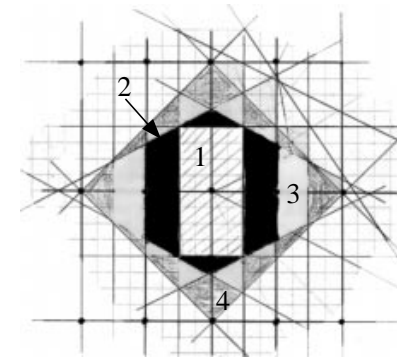


Fig 2.8 Konstruktion der Zoneneinteilung.

Bedeutung der Brillouin Flächen:

$\forall \vec{k} \in \partial B$ gibt es einen reziproken Gittervektor, so dass die Streubedingung erfüllt ist. Wir können auch sagen, dass für alle diese \vec{k} -Werte *konstruktive* Interferenz im Kristallgitter möglich ist.

Für Wellen zu einer bestimmten Energie (λ fest) im Kristall (z.B. Gitterschwingungen, Elektronenwellen) mit einem \vec{k} -Vektor $\in \partial B$ treten **stehende** Wellen auf. Dies ist wichtig für die Dispersionrelation in den später zu behandelnden Bandstrukturen. Stehende Wellen transportieren zum Beispiel keine Energie.

Übung: Brillouin Zonen für eine eindimensionale Kette.

2.8 Die Strukturfunktion, Strukturfaktor

Streudichte $\rho(\vec{x})$ ist **TG**-invariant.

Die Zelle kann jedoch mehr als ein Atom enthalten.

Basiskoordinaten der einzelnen Atome in der Elementarzelle:

$$\vec{x}_j = \sum_{k=1}^3 \xi_k^{(j)} \vec{a}_k, \text{ zum Atom } j \quad (2.22)$$

Streudichte:

$$\rho_Z(\vec{x}) = \sum_j \rho_j(\vec{x} \leftrightarrow \vec{x}_j), \quad \rho_j \text{ zum Atom } j \quad (2.23)$$

Mit Gleichung (2.14) für den Fourierkoeffizienten $A_{\vec{k}}$ folgt:

$$A_{\vec{k}} = \left(\sum_j e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}_j} f_j(\vec{k}) \right) =: S(\vec{k}) \quad (2.24)$$

$S(\vec{k})$ heisst *Strukturfaktor*, und

$$f_j = \frac{1}{V_z} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \rho_j(\vec{x}) d^3x \quad (2.25)$$

heisst *Atomformfaktor*

Wir können auch schreiben:

$$S(h) = \sum_j f_j(\vec{q}(h)) \left\{ e^{-2\pi i (\sum_{k=1}^3 h_k \xi_k^{(j)})} \right\} \quad (2.26)$$

Beispiel Strukturfaktor für fcc:

Der fcc Kristall kann als kubisch (Gitterkonstante a) mit ‘vieratomige’ Basis (Zellenstruktur) versatnden werden:

j	ξ_1^j	ξ_2^j	ξ_3^j
1	0	0	0
2	1/2	1/2	0
3	1/2	0	1/2
4	0	1/2	1/2

$$S(h) = const \cdot \left\{ 1 + e^{-i\pi(h_1+h_2)} + e^{-i\pi(h_1+h_3)} + e^{-i\pi(h_2+h_3)} \right\}$$

Es folgt:

$$S(h) \equiv 0, \text{ falls}$$

im Index-Triplet (h_1, h_2, h_3) gerade und ungerade Zahlen gleichzeitig vorkommen, z.B. 001, 212, 332 ...

Diese Bedingung eliminiert alle ‘Reflexe’, die nicht mit einem bcc Gitter verträglich sind!

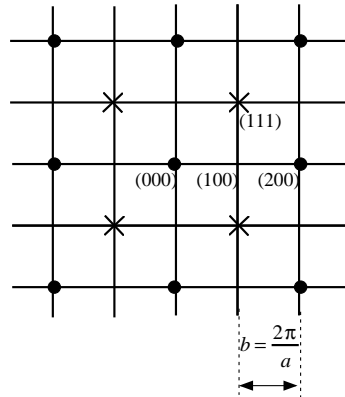


Fig 2.9 Mögliche Reflexe im reziproken Raum für eine fcc Struktur.

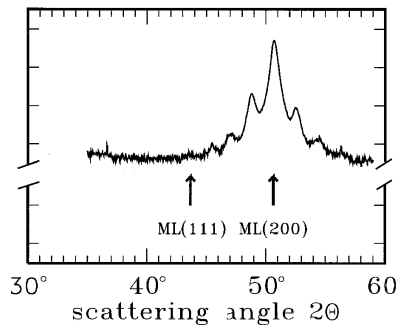


Fig 2.10 X-ray Streuung an einer (100) orientierten fcc-Multilage. Beachte: (200) ist möglich, (100) aber nicht.

2.9 Streuung an amorphen Substanzen

Die Streuamplitude A ist die Fouriertransformierte der Streudichte ρ :

$$A(\vec{q}) = \hat{\rho}(\vec{q})$$

Wir messen jedoch $I := |A|^2$:

$$I = |\hat{\rho}(\vec{q})|^2 \tag{2.27}$$

Die Autokorrelationsfunktion ist definiert als:

$$R(\vec{x}) := \int \rho^*(\vec{y}) \rho(\vec{y} \leftrightarrow \vec{x}) d^3y$$

Es folgt das *Autokorrelationstheorem*:

$$I(\vec{q}) = \text{const } \hat{R}(\vec{q}) \tag{2.28}$$

Aus dem Streuexperiment kann durch Fouriertransformation die Autokorrelationsfunktion der Streudichteverteilung (der Atome) ermittelt werden.

2.10 Der Debye-Waller Faktor

Durch thermische (oder quantenmechanische) Fluktuationen sind die Atompositionen auch im perfekten Kristall nie exakt auf den periodischen Gitterplätzen. Das Gitter ist der *Mittelwert* der Atompositionen.

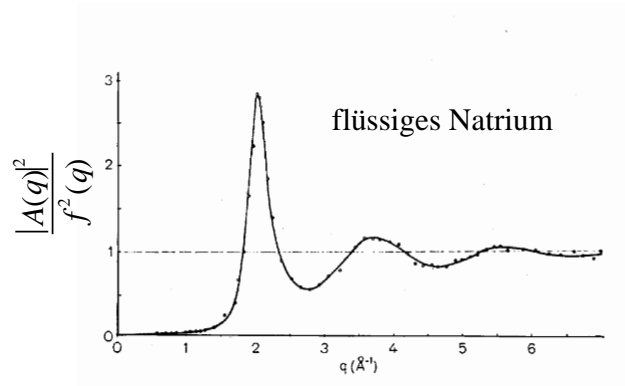


Fig 2.11 I/f für flüssiges Natrium.

Das Gitter wird durch eine Summe von Dirac-Funktionen beschrieben. Die Positionen lassen sich 'ausgeschmieren', in dem wir die Gitterfunktion mit einer Funktion $w(\vec{x})$ falten, die die mittlere Auslenkung beschreibt.

$$\text{Gitter: } g(\vec{x}) = \sum_j \delta(\vec{x} \leftrightarrow \vec{x}_j), \quad \vec{x}_j \in \mathbf{G}. \quad (2.29)$$

Statistisch 'ausgeschmiert':

$$\langle g(\vec{x}) \rangle = w * g, \quad \text{wobei } * \text{ die Faltung bezeichnet.} \quad (2.30)$$

Für einen einfachen Kristall ergibt sich insgesamt:

$$\rho = \rho_A * \langle g \rangle = (\rho_A * g) * w \quad (2.31)$$

Da Faltungen bei der Fouriertransf. in Produkte übergehen, bedeutet dies, dass in der Streuintensität zusätzlich ein Faktor D dazukommt: *Debye-Waller Faktor*

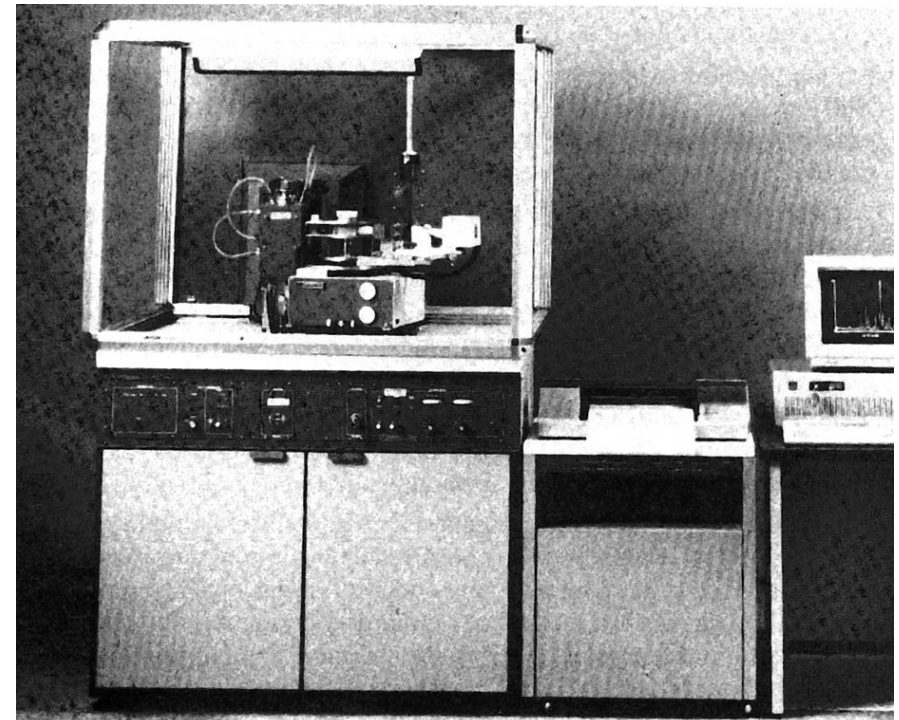
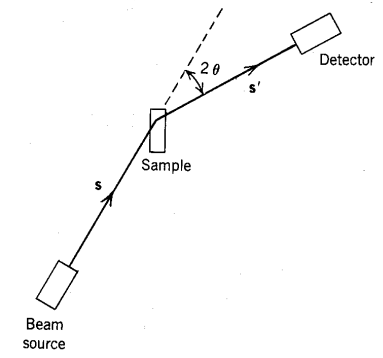
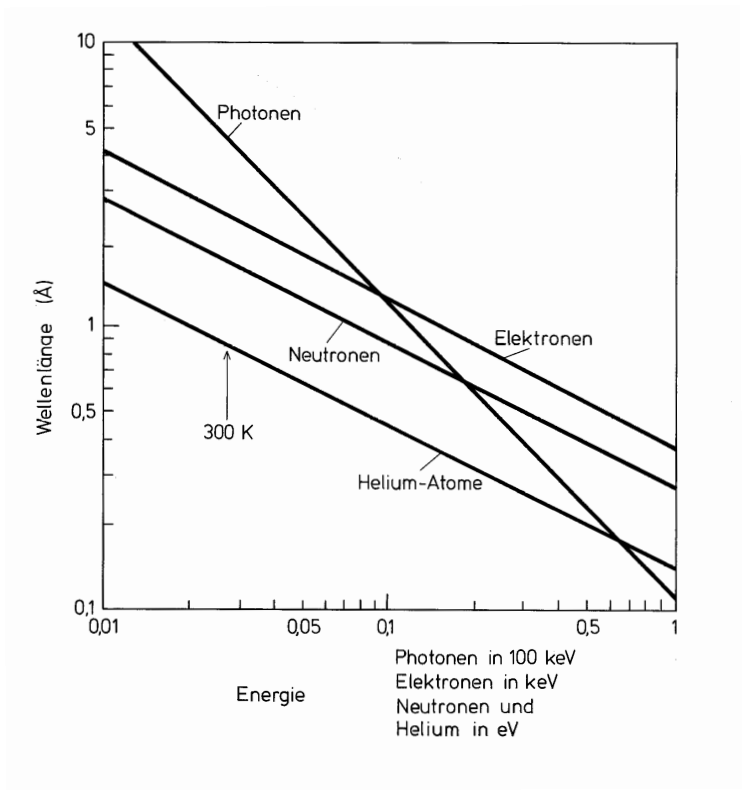
$$D(\vec{q}) = \left| \frac{\hat{w}(\vec{q})}{\hat{w}(\vec{0})} \right|^2 \quad (2.32)$$

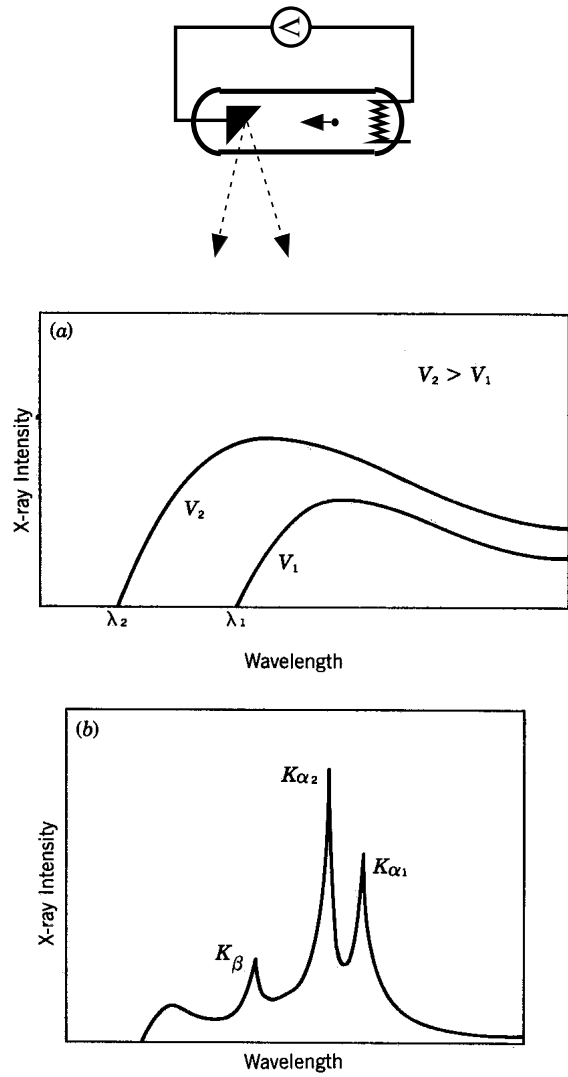
Im Falle einer normierten Gaussverteilung für $w(|\vec{x}|)$, folgt die Textbuchformel (Übung):

$$D = e^{-q^2 \langle |\vec{x}|^2 \rangle / 3} \quad (2.33)$$

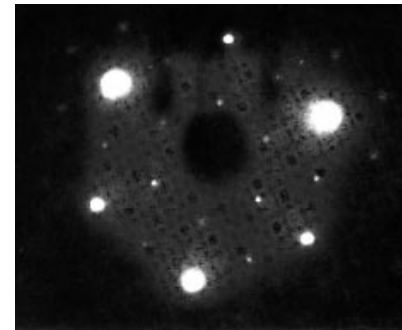
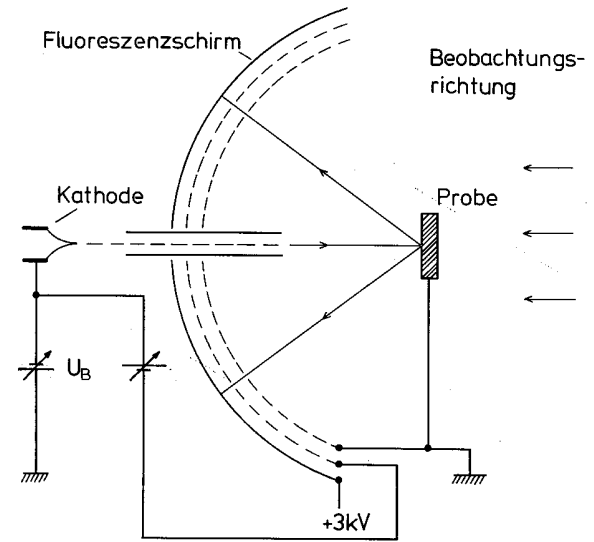
Der Debye-Waller Faktor bezieht sich auf die *Intensität* der Streureflexe.

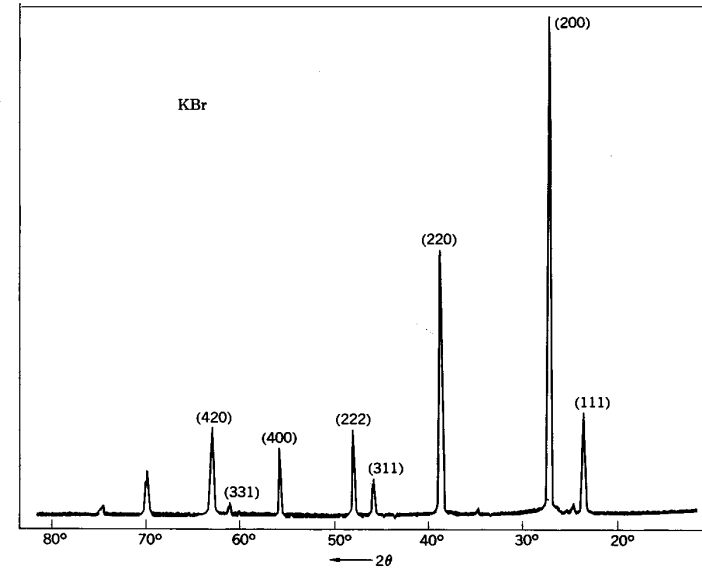
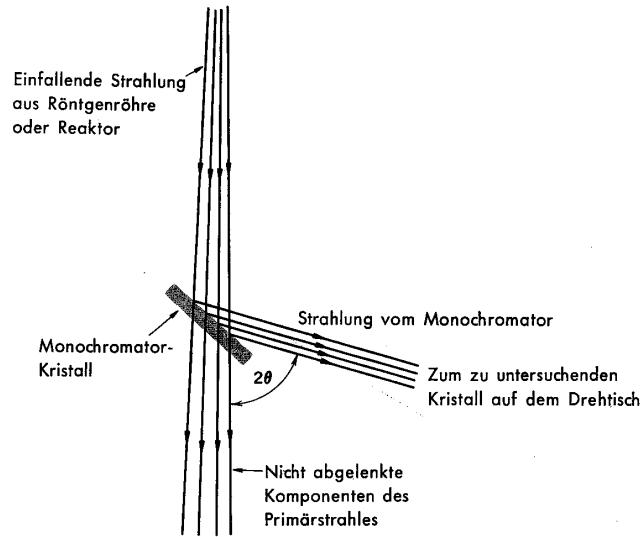
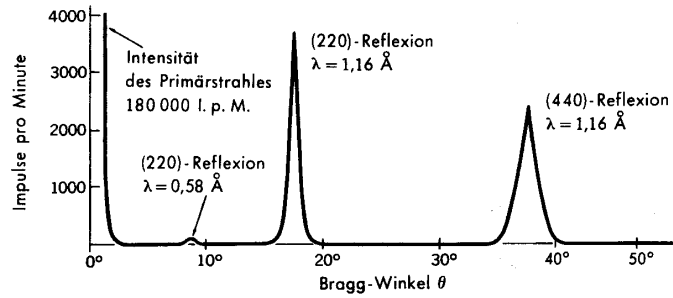
Der Debye-Waller Faktor gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass die kohärente Streuung elastisch erfolgt.



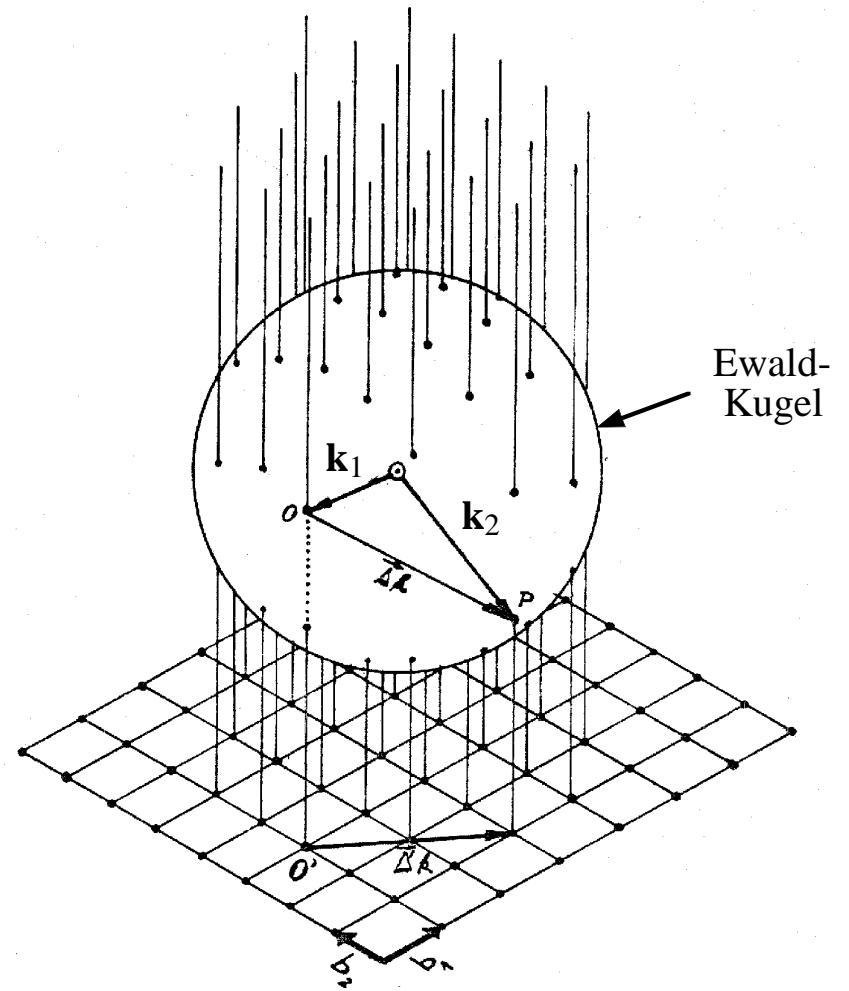
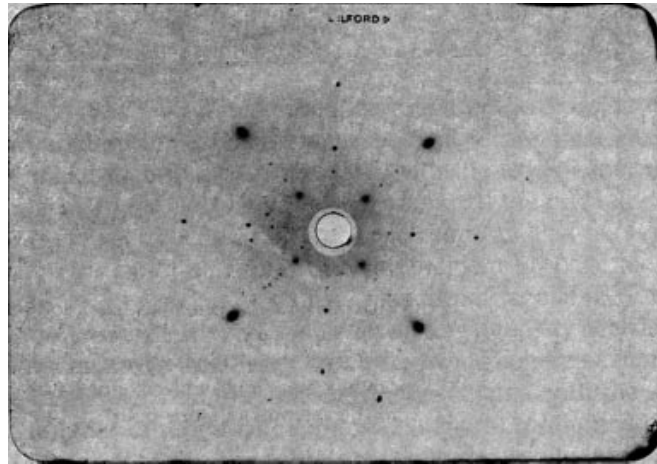


Synchrotron Strahlung!

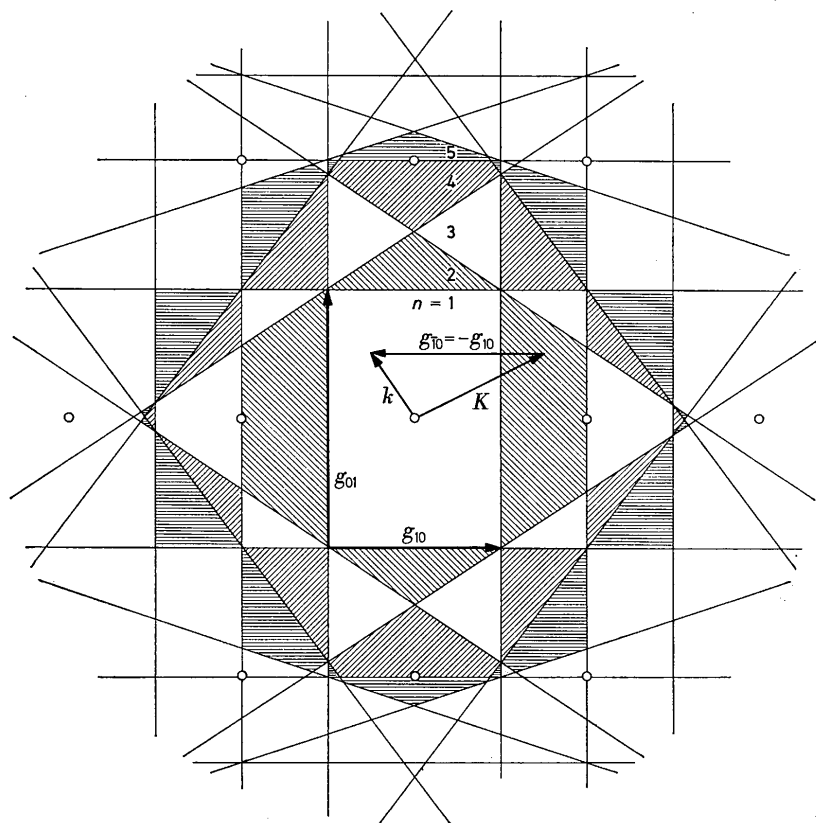




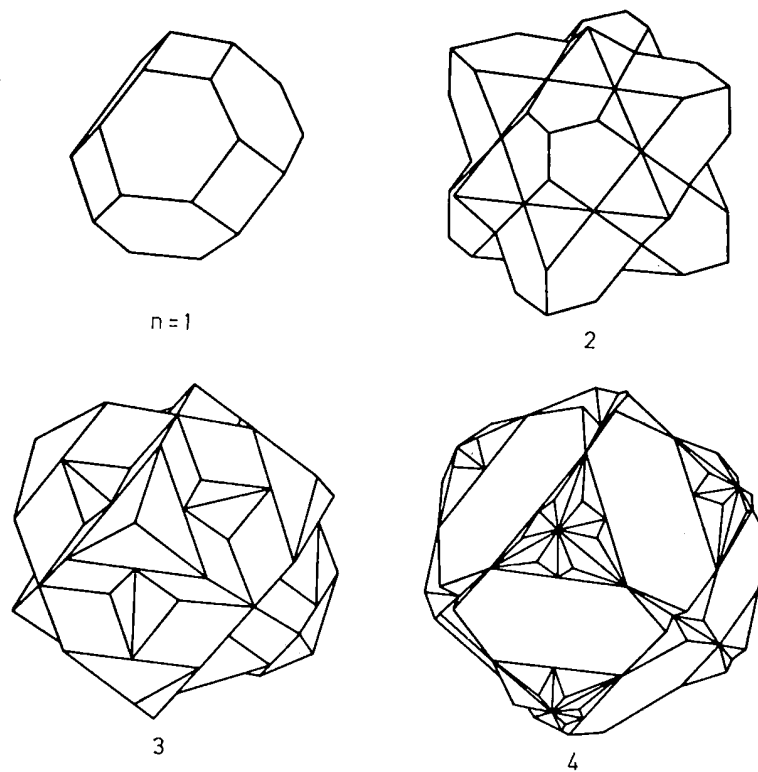
Laue pattern of something with fourfold symmetry



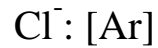
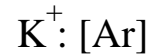
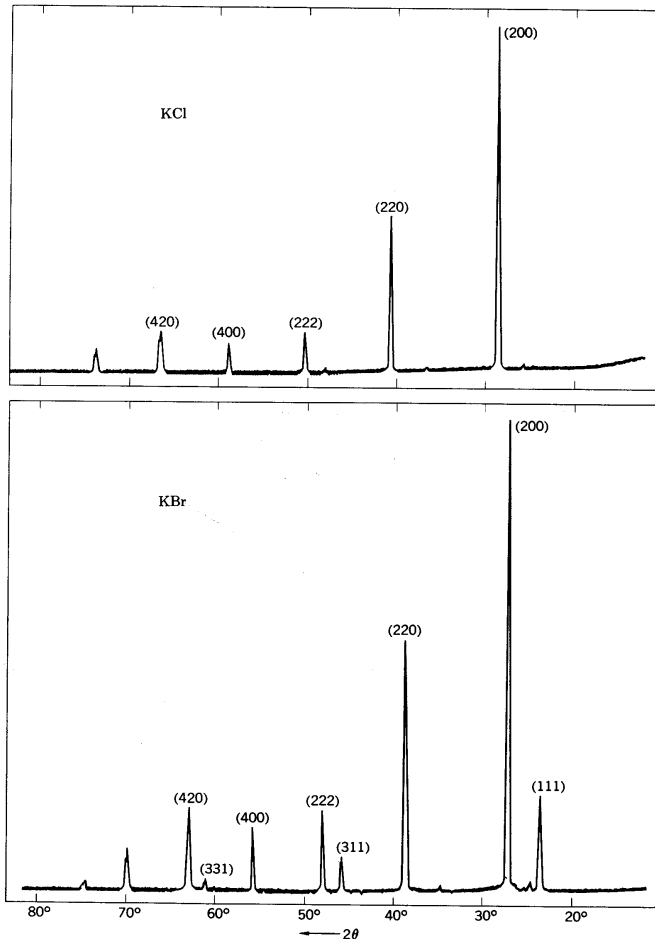
Konstruktion der Brillouin Zonen



Brillouin Flächen fürs fcc Gitter



Zum Strukturfaktor zweier Ionenkristalle



fcc mit zweiatomiger Basis bezogen auf standard fcc Zelle mit Gitterkonst. a.

X-Ray-Apparatus of All Kinds,

For Professionals and Amateurs.



Handgraph made with Thomson Universal Tube on 5 inch Mack. Exposure 3 minutes.

- (1) Ruhmkorff Coils
(oil immersion type).
- (2) High Frequency Sets
(for alternating current).
- (3) Modern Holtz Machines
- (4) Crookes Tubes
 - a. Regular.
 - b. Single focus.
 - c. Double focus, with adjustable vacuum.
(Thomson Universal.)
- (5) Fluoroscopes.
- (6) Fluorescent Screens.
- (7) Calcium Tungstate.

Complete Outfits For X Ray Work

Our Thomson Universal Double Focus Tube is pronounced by experts the most efficient tube ever made for the production of X Rays.

It is the only tube made that provides for adjustment of vacuum.

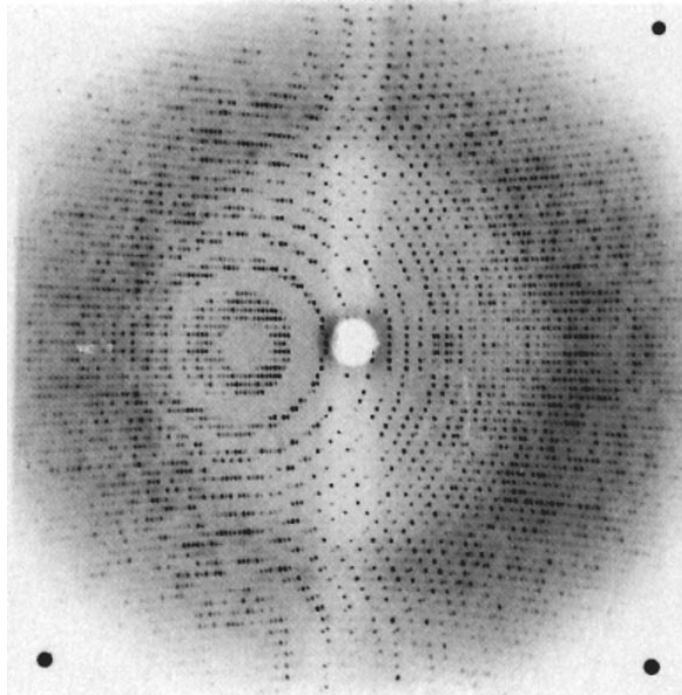
Our Ruhmkorff coils of the larger size are of the oil immersion type, thus insuring the highest degree of insulation.

Miniature and Decorative Lamps and Electric Signs.

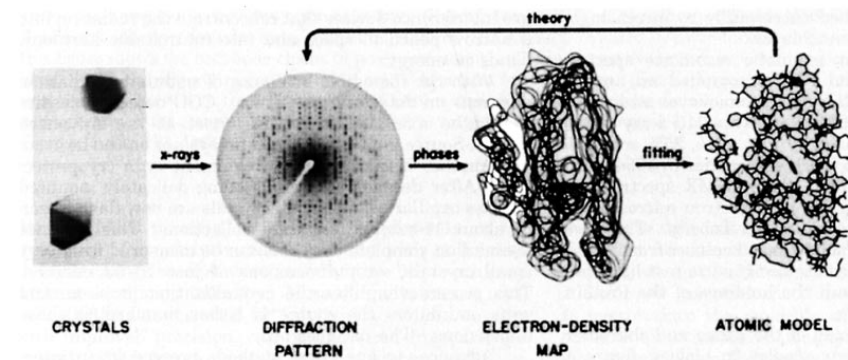
EDISON DECORATIVE AND MINIATURE LAMP DEPT.

HARRISON, N. J.

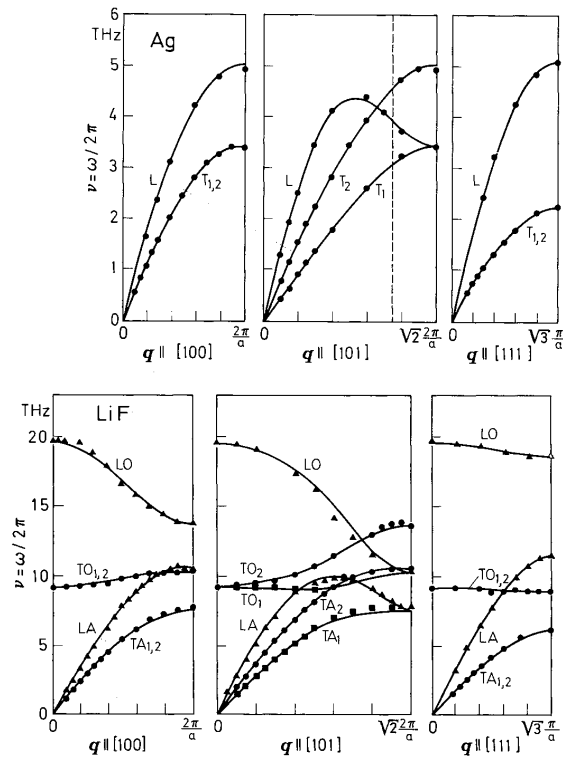
vier Monate nach Röntgen's Arbeit...



Das Phasenproblem ...



3. Gitterschwingungen



3 Gitterschwingungen

3.1 Harmonische Näherung; Eigenschwingungen

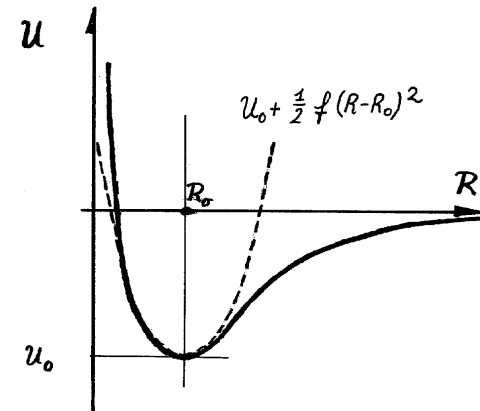


Fig 3.1 Wechselwirkungspotential zweier Atome

Wir werden uns im folgenden auf die harmonische Näherung beschränken.

Potentielle Energie für N Atome mit den Koordinaten $x_i, i = 1 \dots 3N$ sei $U(\{x_i\})$.

Gleichgewichtslage: x_i^0
 $x_i = x_i^0 + s_i$, wobei $s_i \ll |x_i^0 - x_j^0|, \forall j$

$$U(\{x_i\}) = U(\{x_i^0\}) + \sum_j \frac{\partial U}{\partial x_j} s_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_k} s_j s_k + \dots$$

Der erste Term ist konstant. Wir setzen ihn gleich Null. Der zweite Term ist

Null (warum?). Der dritte Term, der quadratisch in den Auslenkungen ist, ist der einzige, der bei der harmonischen Näherung berücksichtigt wird.

$$U_H(s) := \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_k} s_j s_k =: \frac{1}{2} \sum_{j,k} \Phi_{jk} s_j s_k$$

Newton'sche Bewegungsgleichung:

$$m_k \ddot{s}_k = - \frac{\partial U_H}{\partial s_k} = - \sum_j \Phi_{kj} s_j$$

Ansatz für eine harmonische Schwingung: $s_k = \frac{1}{\sqrt{m_k}} c_k e^{i\omega t}$:

$$\sum_{j=1}^{3N} a_{kj} c_j = \omega^2 c_k, \text{ wobei: } a_{kj} := \frac{\Phi_{kj}}{\sqrt{m_k m_j}}$$

$A := (a_{kj})$ ist eine $3N \times 3N$ Matrix (in 3D). Sie ist symmetrisch und positiv definit und hat daher $3N$ reelle positive Eigenwerte.

Ein System in 3D bestehend aus N Atomen besitzt $3N$ Eigenschwingungen, resp. Normalschwingungen.

Die Lösung dieses Eigenwertproblems für einen allgemeinen Festkörper ist schwierig ($\approx 5 \cdot 10^{22}$ Atome/cm³). Hier hilft uns die Translationsinvarianz des Idealkristalls.

3.2 Lineare Kette mit periodischen Randbedingungen

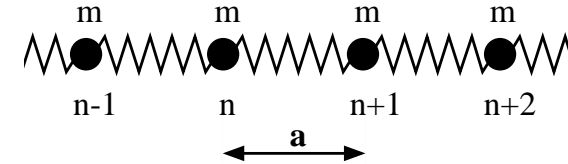


Fig 3.2 Lineare eindimensionale Federkette.

Newton'sche Bewegungsgleichung für *longitudinale* Schwingungen:

$$m \ddot{s}_n = \sum_{j(\neq n)} f_{jn}(s_j - s_n), \text{ wobei } f_{jn} = f_{nj}$$

Translationsinvarianz: $f_{j,n} = f_{j+p,n+p} \forall p$

$$f_{j-n} := f_{j-n,0} = f_{j,n} \equiv f_{n,j}$$

$$\text{Ansatz: } s_n = A e^{i(kna - \omega t)}$$

Einsetzen in die Bewegungsgleichung führt auf die *Dispersionsrelation*:

$$\omega^2 = \frac{2}{m} \sum_{j>0} f_j (1 - \cos(ka_j)) \tag{3.1}$$

Die Gruppengeschwindigkeit $v_g := \partial\omega/\partial k$ ist Null, falls $k = \pm\pi/a$ (Übungen).

Die Gruppengeschwindigkeit ist Null, falls k auf die (erste) Brillouinfläche (Zonengrenze) fällt.

Die Gruppengeschwindigkeit verschwindet, weil *stehende Wellen* gebildet werden, wenn die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist.

Für $k = \pi/a$ folgt: $s_n = Ae^{i(n\pi - \omega t)} = Ae^{-i\omega t}(-1)^n \Rightarrow \lambda = 2a$.



Fig 3.3 Benachbarte Atome schwingen gegeneinander ($k = \pi/a$).

Spezialfall: $f_j = f\delta_{j,1} \Rightarrow$

$$\omega = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|, \quad \omega_0^2 := \frac{f}{m} \quad (3.2)$$

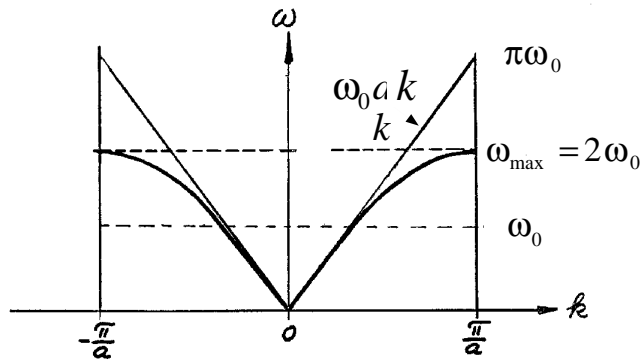


Fig 3.4 Dispersionsrelation für die einfache lineare Kette.

Gruppengeschwindigkeit: $v_g = \omega_0 \frac{a}{2} \text{sign}(k) \cos(ka/2)$

Für $|ka| \ll 1 \Rightarrow \lambda \gg a$ und $v_g = \omega_0 a/2 = \frac{\omega(k)}{k} = v_\phi$.

$$v_g = v_\phi = \sqrt{\frac{fa}{m/a}}$$

Dies entspricht der *Kontinuumsformel* für die Geschwindigkeit longitudinaler Schallwellen $c = \sqrt{E/\rho}$, wobei E das Elastizitätsmodul und ρ die Massendichte ist.

Äquivalente Wellen

$s_n(k_1) \equiv s_n(k_2), \forall n$, dann sind die Wellen physikalisch äquivalent, resp. k_1 und k_2 sind äquivalent. Es folgt:

$$k_1 = k_2 + m(2\pi/a)$$

$$s_n(k_1) \equiv s_n(k_2), \forall n, \text{ falls } k_2 - k_1 \in \mathbf{G}^*$$

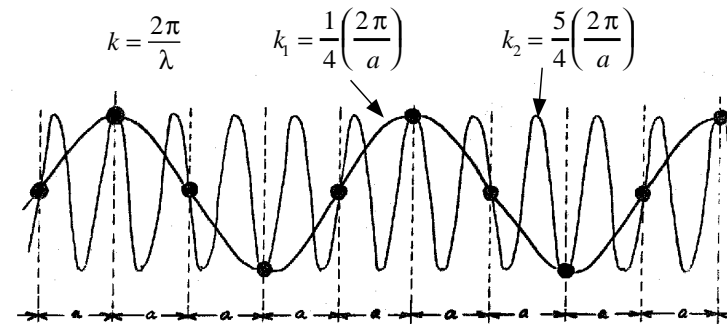


Fig 3.5 Beispiel zweier äquivalenten Wellen.

Wegen der Äquivalenz ist es hinreichend, k -Werte im Intervall $-\pi/a \cdots \pi/a$ zu betrachten.

Zwei Gitterwellen, deren Wellenvektoren sich um einen Vektor des **reziproken Gitters** unterscheiden, sind identisch.

Der Wellenvektor einer Gitterwelle ist nur bis auf einen additiven Vektor des reziproken Gitters bestimmt.

Man erhält **alle** Gitterwellen, wenn man den Wellenvektor in der ersten Brillouin-Zone variiert.

Periodische Randbedingungen

Es ist zweckmässig anstelle eines unendlichen Kristalls ein System aus N Zellen zu betrachten.

Wir betrachten daher eine Kette aus N Atomen und wählen periodische Randbedingungen (sog. zyklische Kette): $s_{n+N} = s_n \forall n$.

$$s_{n+N} = A e^{i(kna - \omega t)} \cdot e^{ikNa} = s_n \implies$$

$$e^{ikNa} \equiv 1 \implies$$

$$k = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \cdot \frac{m}{N}, \quad m \in \mathbf{Z}.$$

Für N -Atome (in einer Dimension) gibt es daher genau N verschiedene Eigenschwingungen, die durch N k -Werte in der 1. Brillouin-Zone repräsentiert werden. Allgemein gilt: Die Eigenschwingungen eines Kristalls (in drei Dimensionen) bestehend aus N primitiven *Einheitszellen* werden durch genau N verschiedene k -Vektoren in der 1. Brillouinzone repräsentiert.

Die Frequenzdichte (Zustandsdichte)

Die Frequenzdichte $\rho(\omega)$ gibt die Anzahl der Eigenschwingungen pro Frequenzintervall an.

Im k -Raum ist die Zustandsdichte ρ_k einfach anzugeben: Wir haben N -Zustände im Intervall $2\pi/a$, d.h.

$$\rho_k(k) = \frac{Na}{2\pi} = \text{const}$$

Es gibt daher

$$Z(\omega) = 2 \left(\frac{Na}{2\pi} \right) k(\omega), \quad (k > 0)$$

Zustände (Eigenschwingungen) mit Frequenz kleiner als ω .

$$\rho(\omega) = \frac{\partial Z}{\partial \omega} = \frac{Na}{\pi} \frac{\partial k}{\partial \omega} = \frac{Na}{\pi(\partial \omega / \partial k)}$$

Mit der einfachen Dispersionsrelation 3.2 folgt:

$$\rho(\omega) = \frac{2N}{\pi \sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2}}, \quad \omega \leq \omega_{max} = 2\omega_0$$

Beachte: Diese Funktion hat einen Pol. Im dreidimensionalen Raum kommen aber im allgemeinen keine Pole vor.

Falls wir richtig gerechnet haben (überprüfen), gilt:

$$\int_0^{\omega_{max}} \rho(\omega) d\omega = N$$

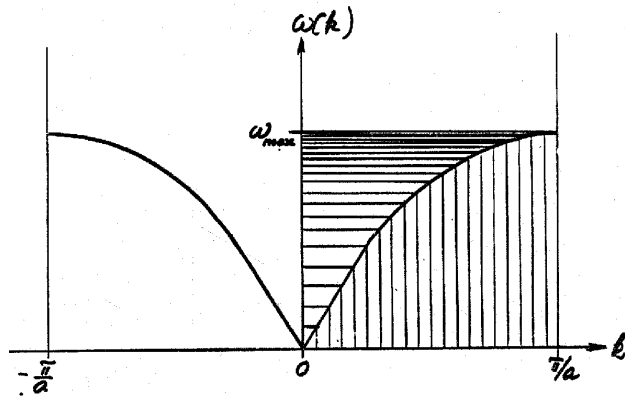


Fig 3.6 Zur Zustandsdichte der einfachen linearen Kette.

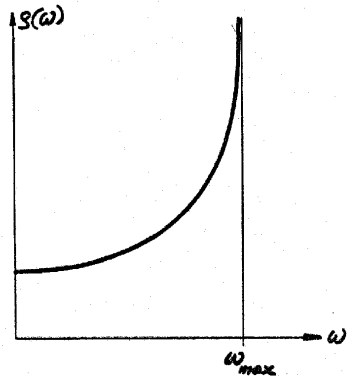


Fig 3.7 Zustandsdichte ρ(ω).

3.3 Lineare Kette mit zweiatomiger Zellenstruktur (Basis)

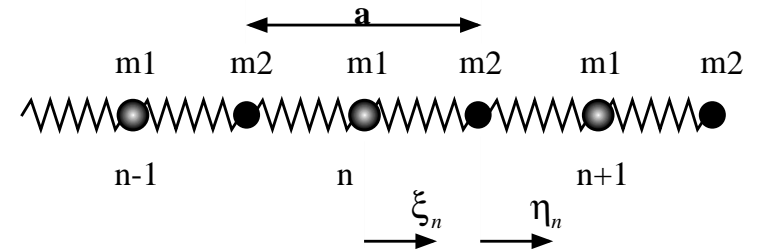


Fig 3.8 Federkette mit zwei verschiedenen Atomen pro Zelle.

$$m_1 \ddot{\xi}_n = f(\eta_n + \eta_{n-1} - 2\xi_n); \quad m_2 \ddot{\eta}_n = f(\xi_n + \xi_{n+1} - 2\eta_n)$$

$$\text{Ansatz: } \xi_n := A e^{i(kna - \omega t)} \quad \eta_n := B e^{i(kna - \omega t)} \implies$$

$$-m_1 \omega^2 A = f(B + B e^{-ika} - 2A); \quad -m_2 \omega^2 B = f(A + A e^{ika} - 2B)$$

$$\begin{pmatrix} (\omega^2 - 2\omega_1^2) & \omega_1^2(1 + e^{-ika}) \\ \omega_2^2(1 + e^{ika}) & (\omega^2 - 2\omega_2^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0$$

wobei $\omega_1^2 = f/m_1$ und $\omega_2^2 = f/m_2$.

$$\implies \omega_{\pm}^2 = (\omega_1^2 + \omega_2^2) \pm \sqrt{\omega_1^4 + \omega_2^4 + 2\omega_1^2 \omega_2^2 \cos(ka)}$$

Es gibt nun **zwei** 'Dispersionszweige' !

Diskussion: (Fall $\omega_1 > \omega_2$, d.h. $m_1 < m_2$)

a) Grenzfall $ka = \pi \Rightarrow$

$$\omega_+ = \sqrt{2}\omega_1 \quad \omega_- = \sqrt{2}\omega_2 < \omega_+$$

b) Grenzfall $|ka| \ll 1 \Rightarrow$

$$\omega_+^2 = 2(\omega_1^2 + \omega_2^2) - \frac{1}{2}(ka)^2 \frac{\omega_1^2 \omega_2^2}{\omega_1^2 + \omega_2^2}; \quad \omega_-^2 = \frac{1}{2}(ka)^2 \frac{\omega_1^2 \omega_2^2}{\omega_1^2 + \omega_2^2}$$

Allgemein gilt für $k \geq 0$: $\omega_-(k)$ nimmt monoton mit k zu, während $\omega_+(k)$ monoton abnimmt.

Die maximale Frequenz ist gegeben durch:

$$\omega_{max}^2 = \frac{2f}{\mu}, \quad \text{wobei} \quad \mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$$

die reduzierte Masse ist.

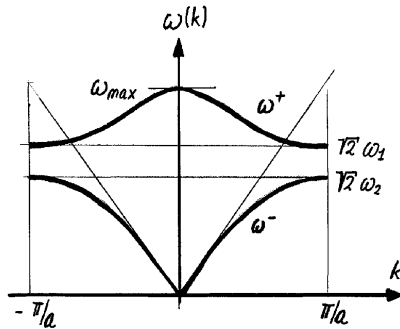


Fig 3.9 Dispersionsrelation der einfachen zweiatomigen Federkette.

Grenzfall gleicher Massen:

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{2f}{m}} \sqrt{1 \pm |\cos(ka/2)|}$$

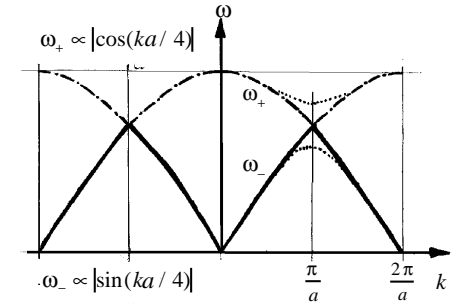


Fig 3.10 Dispersionsrelation für unterscheidbare Atome mit $m_1 = m_2$.

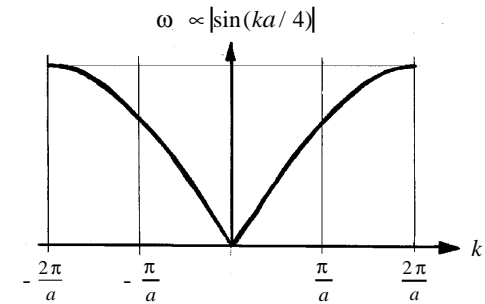


Fig 3.11 Dispersionsrelation für ununterscheidbare Atome mit $m_1 = m_2$.

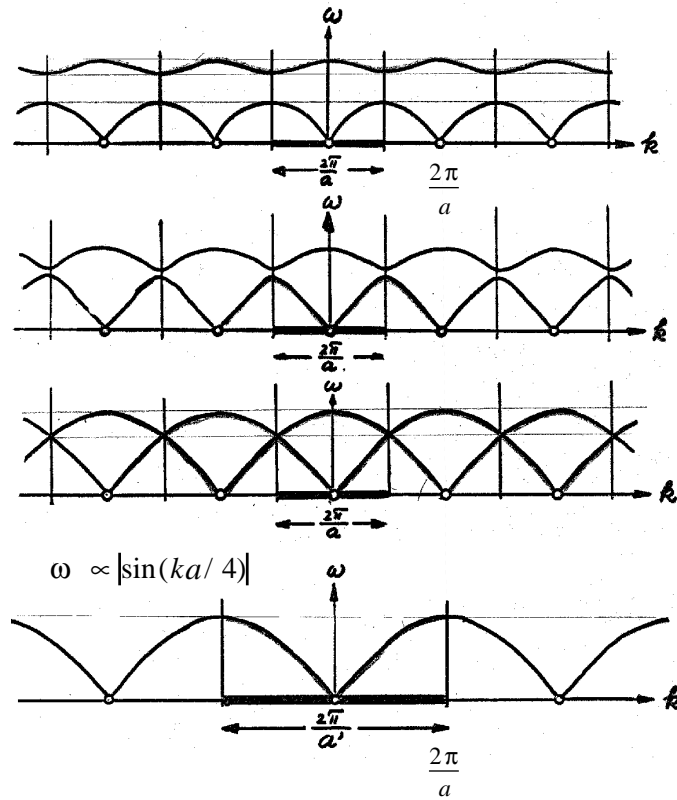


Fig 3.12 Übergang von $m_1 \neq m_2$ auf $m_1 = m_2$, wobei die letzte Kurve für zwei identische Atome bei einatomiger Zellenstruktur gültig ist.

Amplitudenverhältnisse (Übungen)

a) Grenzfall $ka = \pi$:

$$\omega^- \text{-Zweig: } \xi_n^- \equiv 0 \text{ und } \eta_n^- \propto (-1)^n e^{-i\omega t}$$

$$\omega^+ \text{-Zweig: } \xi_n^+ \propto (-1)^n e^{-i\omega t} \text{ und } \eta_n^+ \equiv 0$$

b) Grenzfall $ka \simeq 0$:

$$\omega^- \text{-Zweig: } \xi_n^- = \eta_n^- \implies$$

d.h. alle Massen bewegen sich mit gleicher Amplitude *miteinander*.

$$\omega^+ \text{-Zweig: } \xi_n^+ = -\left(\frac{m_2}{m_1}\right) \cdot \eta_n^+ \implies$$

d.h. benachbarte Massen bewegen sich (mit unterschiedlicher Amplitude) *gegeneinander*.

Angenommen die zwei Teilchen der Zelle sind Ionen entgegengesetzter Ladung, so ergeben sich im letzteren Fall grosse oszillierende Dipolmomente, die mit dem elektromagnetischen Feld (Licht, Optik) stark wechselwirken. Man nennt deshalb ω^+ auch optischen Zweig; longitudinaler optischer Zweig, kurz: **LO**.

Der Zweig ω^- verhält sich für $k \rightarrow 0$ wie eine longitudinale Schallwelle. Man verwendet daher die Bezeichnung longitudinaler akustischer Zweig, kurz: **LA**.

In 3 Dimensionen gibt es zusätzlich noch transversale Schwingungsmoden: **TA, TO**.

Beachte: Die Unterscheidung zwischen optischen und akustischen Eigenschwingungen macht nur Sinn im Γ -Punkt (für $ka \approx 0$).

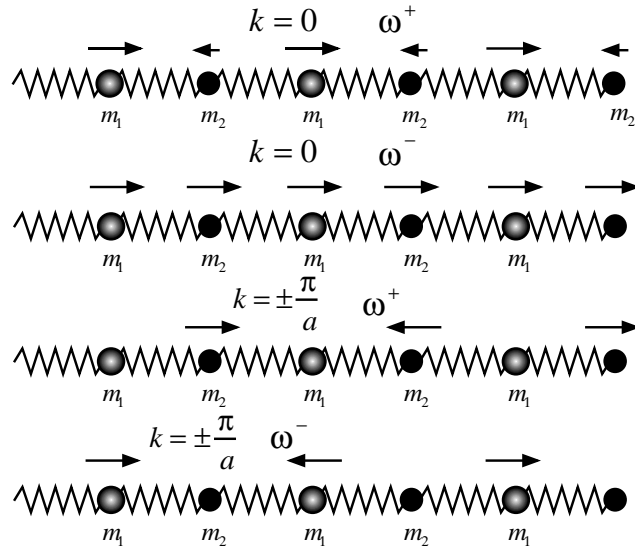


Fig 3.13 Die Bewegung der 'Atome' für zwei spezielle k-Werte.

3.4 Kohärente Streuung am thermisch schwingenden Kristall

Klassische Behandlung

Wir nehmen an, dass die Atome in ihrer Ruhelage ein Gitter bilden. Die Streudichte bei $T = 0$ sei von der Art:

$$\rho_0(\vec{x}) = \sum_j \delta(\vec{x} - \vec{x}_j^0)$$

Es sei eine einzige Normalschwingung angeregt:

$$\vec{x}_j(t) = \vec{x}_j^0 - \vec{a} \sin(\vec{K} \cdot \vec{x}_j^0 - \Omega t)$$

Wir wollen nicht X-rays betrachten, sondern die optische Wechselwirkung.

Diese wird bestimmt durch die lokale Polarisierbarkeit, resp. durch die dielektrische Suszeptibilität χ .

$\rho(\vec{x})$ steht also hier für $\chi(\vec{x})$.

Die Streuamplitude zum Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$, wobei \vec{k}_1 die einfallende und \vec{k}_2 die auslaufende Welle beschreibt, ist durch die Fouriertransformation gegeben:

$$A(\vec{q}, t) = \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x}_j^0 - \vec{a} \sin(\vec{K} \cdot \vec{x}_j^0 - \Omega t))}$$

Mit der Identität für die Besselsche Funktion 1. Art $J_n(\alpha)$

$$e^{i\alpha \sin(x)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\alpha) e^{inx}$$

und der Streuamplitude A_0 des ruhenden Gitters

$$A_0(\vec{q}) = \int \rho_0(\vec{x}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} d^3x = \sum_j e^{i\vec{x}_j \cdot \vec{q}}$$

folgt:

$$A(\vec{q}, t) e^{-i\omega_1 t} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\vec{q} \cdot \vec{a}) e^{-i(\omega_1 + n\Omega)t} A_0(\vec{q} - n\vec{K}) \quad (3.3)$$

Die ausfallende Welle hat die Frequenz $\omega_2 = \omega_1 + n\Omega$, *Energie-Erhaltung*. Die Glieder mit $n \neq 0$ entsprechen der inelastischen Streuung.

Elastische Streuung (Nullphononstreuung)

$$\omega_2 = \omega_1 \quad \text{und} \quad \vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \in \mathbf{G}^*$$

Der Vorfaktor $J_0(\vec{q} \cdot \vec{a})$ ist der Debye-Waller Faktor.

Inelastische Streuung mit $n = \pm 1$ (Einphonon-Streuung)

a) $n = +1$

$$\omega_2 = \omega_1 + \Omega \quad \text{und} \quad \vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \vec{K} + \vec{G} \in \mathbf{G}^*$$

Auswahlregel für die ‘Vernichtung’ eines ‘Phonons’.

b) $n = -1$

$$\omega_2 = \omega_1 - \Omega \quad \text{und} \quad \vec{k}_2 = \vec{k}_1 - \vec{K} + \vec{G} \in \mathbf{G}^*$$

Auswahlregel für die ‘Erzeugung’ eines ‘Phonons’.

Diese Gleichungen entsprechen einem **Energie- und Impulserhaltungssatz**.

Energie aus einem elektromagnetischen Strahlungsfeld kann mit den Gitterschwingungen ausgetauscht werden.

3.5 Wechselwirkung mit Licht (Qualitativ)

Durch die Quantisierung der Gitter-Eigenschwingungen wird das Energiespektrum jeder einzelnen Eigenschwingung diskret. Das Energiequant wird *Phonon* genannt. Dieses ‘Teilchen’ besitzt den Wellenvektor \vec{k} und die Energie $\hbar\omega(\vec{k})$.

Für Lichtquanten (Photonen) gilt genau dasselbe, nur tritt keine nichtlineare Dispersion auf, d.h. $\omega = |\vec{k}|c$.

Bei der *vollständigen* Absorption des Photons gilt $\omega_1 = \Omega$ und $\vec{k}_1 = \vec{K} + \vec{G}$, wobei $\vec{G} \in \mathbf{G}^*$. Da für Licht $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ und $\hbar\omega_{\text{Phonon}} \approx 10 \text{ meV}$ folgt $\lambda \approx 100 \mu\text{m}$, d.h. langwelliges IR-Licht $\implies |\vec{k}_1| \ll \pi/a$.

$$\omega_1 = \Omega; \quad k_1 \approx 0$$

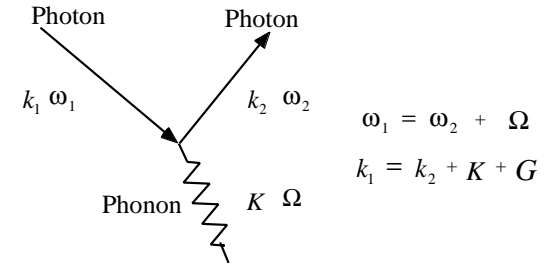


Fig 3.14 Phonon-Erzeugung durch inelastische Streuung von Photonen. Heisst allgemein **Raman-Streuung**; Brillouin-Streuung im Fall der akustischen Schwingungen.

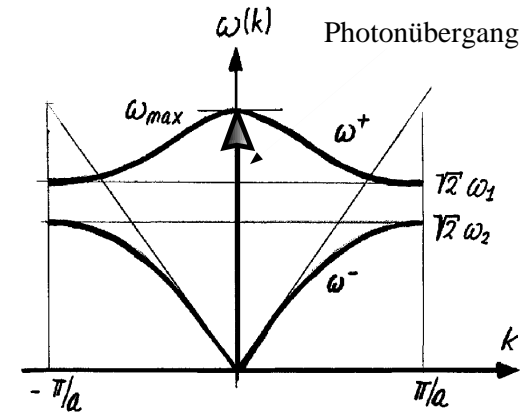


Fig 3.15 Photon-Absorption durch Anregung optischer Phononen.

Die Photon-Phonon Wechselwirkung ist in 1. Ordnung Störungstheorie nur mit TO-Phononen möglich (warum ?), und zwar nur dann, wenn die Zellenstruktur polar ist.

Ohne Beweis:

In drei Dimensionen gibt es bei einer r-atomigen Basis 3 akustische Zweige (LA + 2×TA) und 3(r - 1) optische Zweige.

Berechnung der Lichtabsorption durch Phononen (Qualitativ)

Der optische Übergang erfolgt im Grenzfall $k \rightarrow 0$.

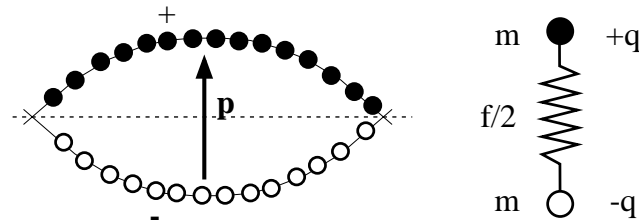


Fig 3.16 Links: Transversale Schwingung mit Dipolmoment \vec{p} ; Rechts: Vereinfachtes Modell.

$$m\ddot{y} = -fy + Eq, \quad E = \text{elektrisches Feld}$$

Für das elektrische Dipolmoment $p := 2qy$:

$$\ddot{p} + \omega_0^2 p = 2q^2 E/m, \quad \text{mit } \omega_0^2 = f/m$$

Stationäre Lösung: $p = p_0 e^{i\omega t}$ und $E = E_0 e^{i\omega t} \implies$

$$p_0 = \frac{2q^2 E_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma} \tag{3.4}$$

$i\Gamma$ ist ein Dämpfungsterm, den wir ad hoc eingeführt haben. Dieser kommt durch die Anharmonizität zustande (Phonon-Phonon-WW). Phononen können daher 'zerfallen'.

Für die dielektrische Suszeptibilität $\chi = Np/(\epsilon_0 E)$ gilt nun:

$$\chi = \frac{2q^2 N/(m\epsilon_0)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma}, \quad \text{wo } N \text{ die Dichte ist.}$$

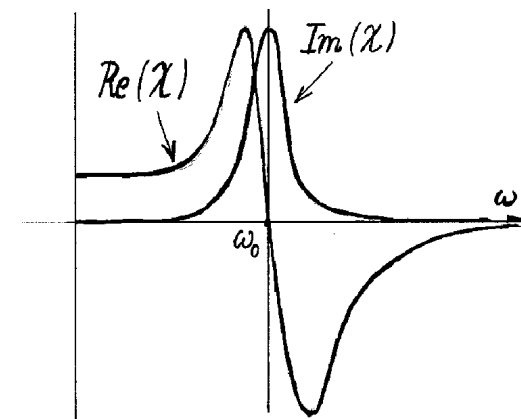


Fig 3.17 Typisches Lorentz-Resonanzverhalten für die Suszeptibilität. Beachte: $\omega_0 = \omega_{TO}(\vec{k} = 0)$

Den Brechungsindex erhält man aus: $n = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{1 + \chi}$.

Für kleine Frequenzen $\omega \ll \omega_0$ ist n reell und grösser als 1. Für sehr grosse Frequenzen geht n asymptotisch gegen 1. Im Bereich um ω_0 wird n komplex, so dass Absorption und Reflexion eintritt. Diese liegen im fernen Infrarot und heissen *Reststrahlabsorptionen*.

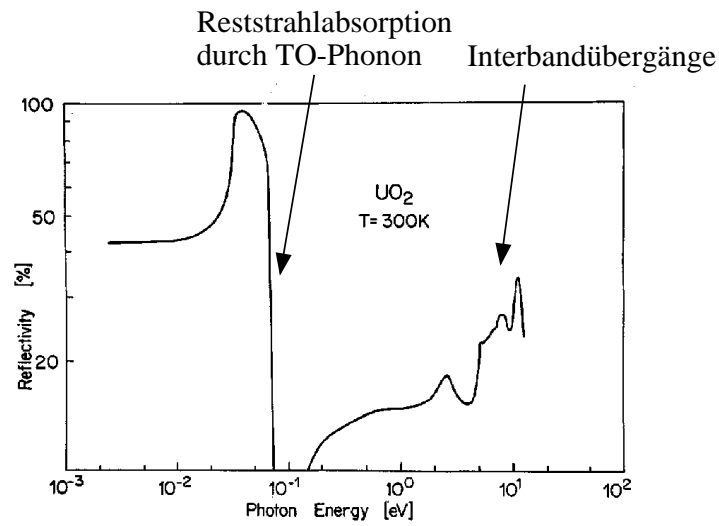


Fig 3.18 Reflektivität von UO₂

3.6 Beispiele

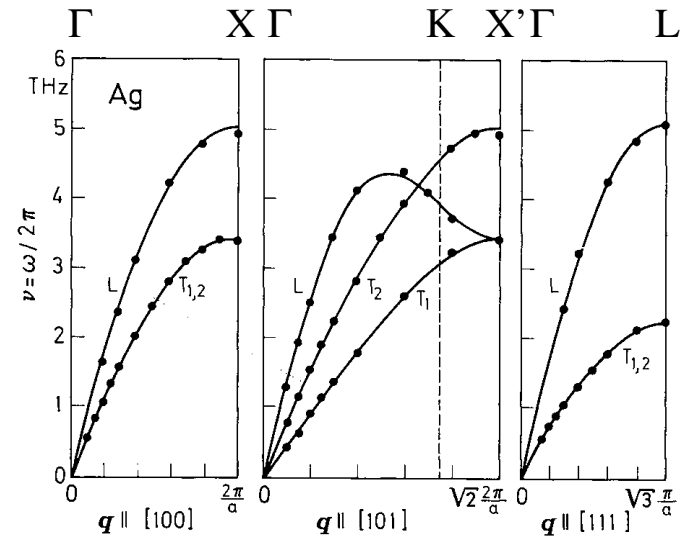


Fig 3.19 Akustische Moden von Silber (Ag ist fcc mit monoatomiger Basis).
Beachte die Entartung der transversalen Moden in der [100] und [111] Richtung.

Phonon-Dispersionskurven werden gewöhnlich über Neutronenstreuung bestimmt. Akustische und optische Phononen können aber auch mit Hilfe der Raman-Streuung ermittelt werden.

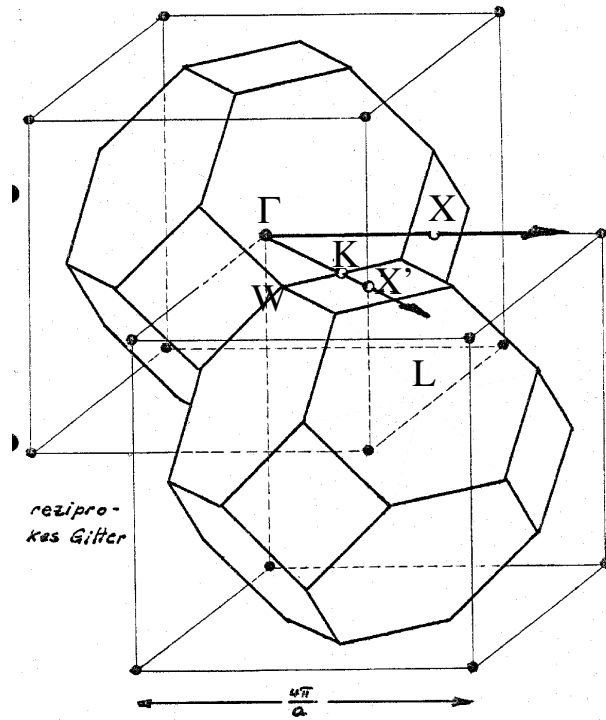


Fig 3.20 Zur Erinnerung: 1. Brillouin-Zone für das fcc Gitter.

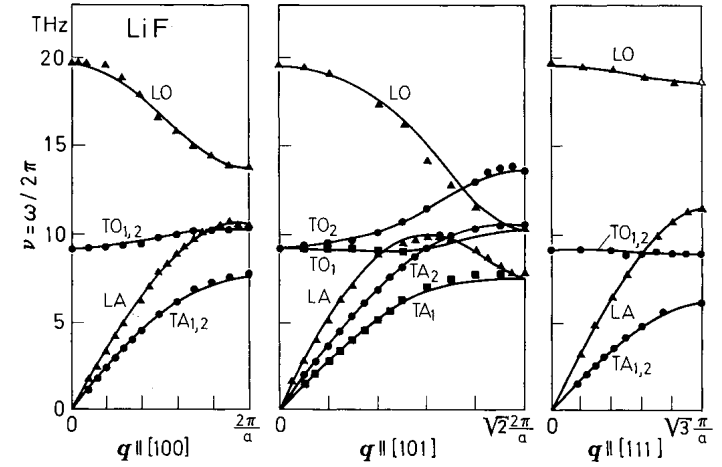


Fig 3.21 Ein stark polarisierbarer Ionenkristall (LiF, auch fcc).

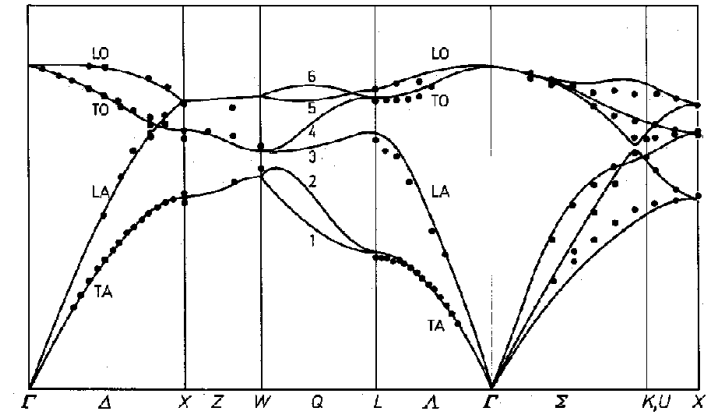


Fig 3.22 Kohlenstoff in der Diamantform (auch fcc).

3.7 Quantisierung der Gitterschwingungen: Phononen

Das klassische Hamiltonfunktional $H = T + V$ ist quadratisch in den Auslenkungen s_i, \dot{s}_i und kann durch eine orthonormale Koordinatentransformation ins Koordinatensystem der Eigenmoden sehr einfach geschrieben werden. Für einen bestimmte Zweig gilt:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \left(P_{\vec{k}}^*(t) P_{\vec{k}}(t) + \omega^2(\vec{k}) Q_{\vec{k}}^*(t) Q_{\vec{k}}(t) \right)$$

mit

$$P_{\vec{k}} = \dot{Q}_{\vec{k}} = \partial L / \partial Q_{\vec{k}}^* \quad \text{und} \quad Q_{\vec{k}}^* = Q_{-\vec{k}}$$

Durch kanonische Quantisierung wird H zu einem Operator (Hamiltonoperator):

$$\left[Q_{\vec{k}_1}, P_{\vec{k}_2} \right] = i\hbar \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2}$$

Definition der Operatoren a^+ und a :

$$a_{\vec{k}}^+ := \left(2\hbar\omega(\vec{k}) \right)^{-1/2} \left(\omega(\vec{k}) Q_{\vec{k}}^* - iP_{\vec{k}} \right)$$

$$a_{\vec{k}} := \left(2\hbar\omega(\vec{k}) \right)^{-1/2} \left(\omega(\vec{k}) Q_{\vec{k}} + iP_{\vec{k}}^* \right)$$

Es folgt:

$$H = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega(\vec{k}) \left(a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + 1/2 \right) \quad (3.5)$$

Schrödingergleichung: $H\psi = E_n\psi \implies$

$$a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} \psi = n_{\vec{k}} \psi \quad (3.6)$$

Der Operator $a^+ a$ kann als Teilchenzahloperator aufgefasst werden:

$$a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} |n_1 \dots n_k \dots\rangle = (n_k) |n_1 \dots n_k \dots\rangle$$

$$[a_k, a_q^+] = \delta_{k,q}$$

Zeige, dass gilt:

$$a_{\vec{k}}^+ |n_1 \dots n_k \dots\rangle = \sqrt{n_k + 1} |n_1 \dots (n_k + 1) \dots\rangle$$

$$a_{\vec{k}} |n_1 \dots n_k \dots\rangle = \sqrt{n_k} |n_1 \dots (n_k - 1) \dots\rangle$$

Jeder Eigenvektor $|n_1 \dots n_k \dots\rangle$ kann offensichtlich durch wiederholtes Anwenden des Erzeugungsoperators $a_{\vec{k}}^+$ auf den Vakuumzustand $|000 \dots\rangle$ gewonnen werden.

$a_{\vec{k}}$ nennt man 'Vernichtungsoperator'.

$a_{\vec{k}}^+$ erzeugt ein Energiequant im Eigenmode der Schwingung zur Frequenz $\omega(k)$.

Diese **Schwingungsquanten** heissen Phononen.

$$E = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{1}{2} + n_{\vec{k}} \right) \hbar \omega(\vec{k}) \quad (3.7)$$

Der Schwingungszustand ist eindeutig gegeben durch Angabe der 'Besetzungszahlen' $n_{\vec{k}}$ der Eigenschwingungen.

Phononen sind **Bosonen**.

Analogie zur elektromagnetischen Hohlraumstrahlung.

Impuls des Phonons:

In Analogie zum Impuls des Photons wird $\hbar \vec{k}$ als Phononenimpuls definiert. Dies ist sinnvoll, da dann konventionelle Erhaltungssätze gelten.

Beachte: Eine elastische Welle eines Kristalls hat aber *keinen* physikalischen Impuls, denn die Massen bewegen sich am Ort hin und her. Der **Kristallimpuls** ist daher nur eine **zweckmäßige Rechengröße**.

$$\vec{p}_k = \hbar \vec{k}; \implies \vec{P}_{(n_i)} = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} (\hbar \vec{k})$$

Dies ist analog zu:

$$E = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{1}{2} + n_{\vec{k}} \right) \hbar \omega(\vec{k})$$

3.8 Thermodynamische Eigenschaften, die spezifische Wärme

Die spezifische Wärme C_V

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit w_q , dass die Eigenschwingung zum Index q (q steht für \vec{q} und Modenindex) die Energie E_q enthält, gegeben durch:

$$w_q = \frac{e^{-E_q \beta}}{Z}, \quad Z := \sum_{n_q=0}^{\infty} e^{-E_q \beta}, \quad \beta := \frac{1}{kT}$$

Z heisst 'Zustandssumme' und E_q ist gegeben durch:

$$E_q = \hbar \omega_q \left(\frac{1}{2} + n_q \right), \quad \text{wobei } n_q \text{ die Besetzungszahl ist.}$$

Der Erwartungswert \bar{E}_q der Energie im Mode q ist daher:

$$\bar{E}_q = \sum_{n_q=0}^{\infty} w_q E_q = \frac{\sum E_q e^{-E_q \beta}}{\sum e^{-E_q \beta}} = - \frac{\partial(\log Z)}{\partial \beta}$$

$$\bar{E}_q = \frac{\hbar \omega_q}{2} + \frac{\hbar \omega_q}{e^{\hbar \omega_q \beta} - 1}$$

Also gilt für die mittlere Besetzungszahl \bar{n}_q die sog. *Plank'sche Verteilung*, oder *Bose-Einstein-Verteilungsfunktion*:

$$\bar{n}_q = \frac{1}{e^{\hbar \omega_q / k_B T} - 1} \quad (3.8)$$

Für die Gesamtenergie ergibt sich nun:

$$U = \sum_q \hbar\omega_q \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1} \right) \quad (3.9)$$

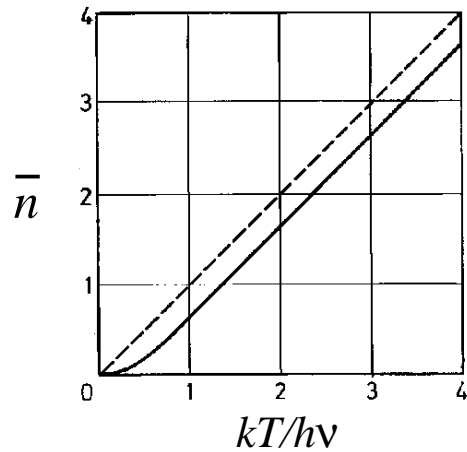


Fig 3.23 Die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion. Beachte: $\bar{n} \propto T$ falls $k_B T \gg \hbar\omega$

Klassischer Grenzfall (hohe Temperatur):

Falls $\hbar\omega\beta \ll 1 \forall \omega$, gilt:

$U \simeq Nk_B T$, wobei N = Anzahl der Normalschwingungen.

Im klassischen Grenzfall liefert jede Normalschwingung den Beitrag $k_B T$ zur inneren Energie, respektive k_B zur spezifischen Wärme (Äquipartitionstheorem). Jedes Atom im Kristall liefert (in 3D) den Beitrag $3k_B$ zur spezifischen Wärme.

Allgemeiner Fall

Um U zu berechnen, muss die Zustandsdichte $\rho(\omega)$ im Frequenzraum bekannt sein:

$$U = \sum_{j-\text{Modes}} \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \rho(\omega)_j \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} \right)$$

Das Problem besteht darin, eine vernünftige Abschätzung für $\rho(\omega)$ anzugeben.

Das Modell von Debye

Debye fasst den Festkörper als homogenes, isotropes, elastisches Medium auf und betrachtet den Grenzfall kleiner Temperaturen, wo nur akustische Schwingungen angeregt sind. Die longitudinalen und transversalen Schallwellen werden durch ihre Phasengeschwindigkeiten c_l und c_t charakterisiert. Ausserdem wird die Brillouin-Zone durch eine Kugel mit einem Radius q_{Dj} ersetzt (diese Methode wird später bei der Behandlung der Elektronen wieder vorkommen).

In der Gleichung 3.9 ersetzen wir die Summe durch ein Integral unter Benutzung der Zustandsdichte ρ_k im k -Raum:

$$\sum_{\vec{q}_i} \dots = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q \dots, \quad V \text{ ist das Volumen des Kristalls}$$

$$U - U_0 = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{j=1}^3 \int d\Omega \int_0^{q_{Dj}} dq \cdot \frac{q^2 \hbar \omega_j(q)}{e^{\hbar \omega_j(q) \beta} - 1}$$

Für den Zweig j gilt $q = \omega_j / c_j \implies$

$$U - U_0 = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \sum_{j=1}^3 \frac{1}{c_j^3} \int_0^{q_{Dj}} d(qc_j) \cdot \frac{\hbar \omega_j^3(q)}{e^{\hbar \omega_j(q) \beta} - 1}$$

$$U - U_0 = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \int_0^{\omega_D} d\omega \cdot \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega \beta} - 1}$$

ω_D heisst Debye Frequenz. In diesem Modell wird die Zustandsdichte pro Mode angenähert durch:

$$\rho_D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{\omega^2}{c^3} \Theta(\omega_D - \omega)$$

Die mittlere Schallgeschwindigkeit pro Mode c ist definiert durch:

$$\frac{3}{c^3} := \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}$$

Die Debye-Frequenz muss selbstkonsistent bestimmt werden:

$$\int_0^{\omega_D} 3\rho_D(\omega) d\omega = 3N, \quad N = \text{Anzahl primitiver Zellen}$$

Man erhält:

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 c^3 \cdot n, \quad \text{wobei } n = N/V$$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T}(U - U_0) = 9k_B N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

mit $\hbar \omega_D = k_B \Theta_D$. Θ_D = Debye-Temperatur.

Das Debye-Modell liefert eine sehr gute Beschreibung für niedrige Temperaturen, d.h. $T \ll \Theta_D$ (warum?) und im Falle nichtmetallischer Kristalle.

$$C_V = B \cdot T^3, \quad B = \text{const} \quad (3.10)$$

Bei Metallen muss der Beitrag der Leitungselektronen zur spezifischen Wärme berücksichtigt werden (proportional zu T):

$$C_V = A \cdot T + B \cdot T^3, \quad A, B = \text{const} \quad (3.11)$$

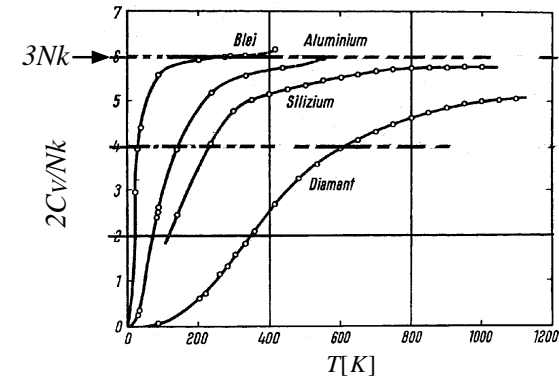


Fig 3.24 Spezifische Wärme verschiedener Materialien.

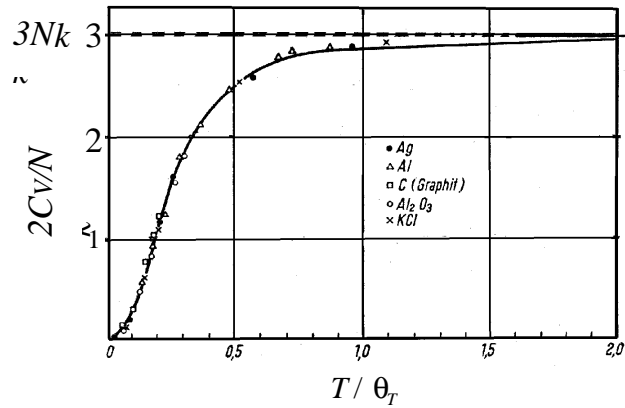


Fig 3.25 Vergleich von Messdaten mit der Debye-Funktion.

Kristall	Diamant	Be	Si	Ge	Fe	Al	Pb
Θ_D aus $C_V(T)$	2240	1160	647	378	457	423	102
Θ_D aus C_p, C_t	2240	1442	649	375	477	428	105

Fig 3.26 Tabelle für Debye-Temperaturen. Beachte: Θ_D ist gross für 'harte' und 'leichte' Materialien.

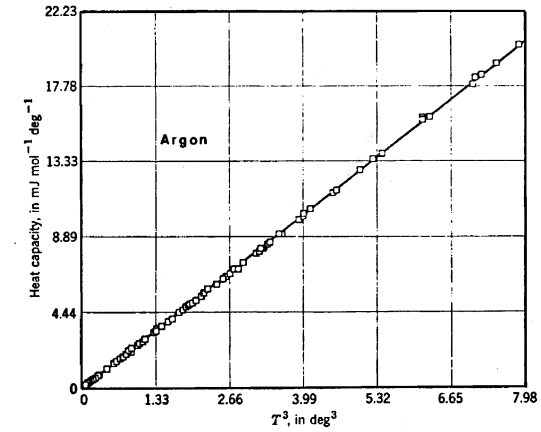


Fig 3.27 T^3 Tieftemperaturverhalten der spezifischen Wärme am Beispiel von Argon.

Das Modell von Einstein:

Einstein betrachtet nur eine einzige feste Frequenz; also für drei Zweige:

$$\rho(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$

Mit diesem Modell kann man die Beiträge der optischen Moden zur spezifischen Wärme abschätzen.

Es folgt:

$$U - U_0 = 3N \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/T} - 1} \implies C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \cdot \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2}$$

Für $T \rightarrow 0$ gilt: $C_V \propto \exp(-T_E/T) \rightarrow 0$

Für $T \gg T_E$ folgt der klassische Wert: $C_V = 3Nk_B$

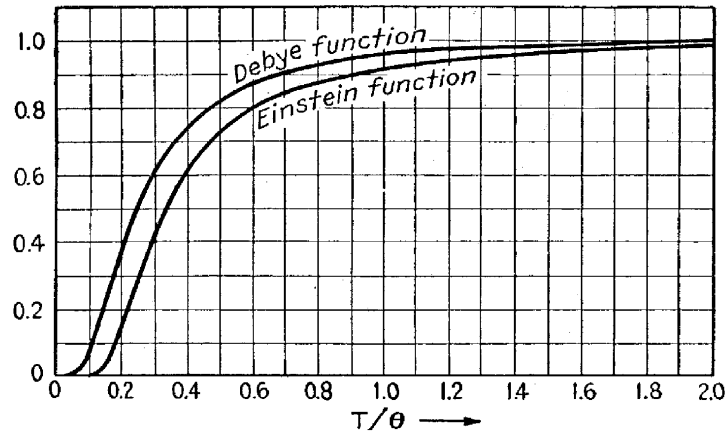


Fig 3.28 Vergleich der Einstein- mit der Debye-Funktion.

Anomalien in C_V

Anomalien in der spezifischen Wärme treten bei Phasenübergängen auf. Daraus resultieren Singularitäten, Sprünge und Spitzen je nachdem, welche Ordnung der Phasenübergang hat.

Beispiele:

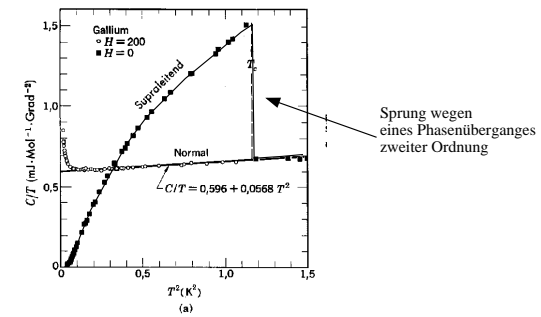
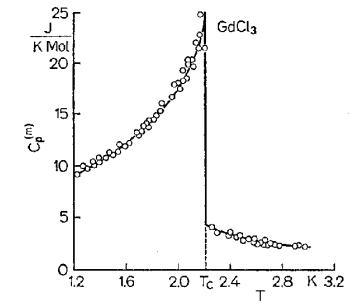


Fig 3.29 Molwärme von Gallium im normalen und supraleitenden Zustand.

Fig. 3.30 Magnetische Molwärme des $GdCl_3$ in der Umgebung der Curie-Temperatur $T_C = 2,2$ K. Der Ausläufer oberhalb T_C rührt von magnetischer Nahordnung her. (Nach Leask, Wolf u. Wyatt, 1963)



Eine besonderes Verhalten tritt für Defekte und amorphe Materialien auf. Die *Schottky Anomalie*:

Bei Gläsern sind die thermischen Schwingungen *lokalisiert*. Daraus folgt, dass es keine 'langwelligen' Schwingungskomponenten geben kann. Bei genügend tiefen Temperaturen können diese lokalen Moden nicht mehr angeregt werden, und die spezifische Wärme sollte exponentiell klein werden. Erstaunlicherweise findet man eine lineare Temperaturbeziehung bis hinunter zu mK-Temp.: $C_V \propto T$.

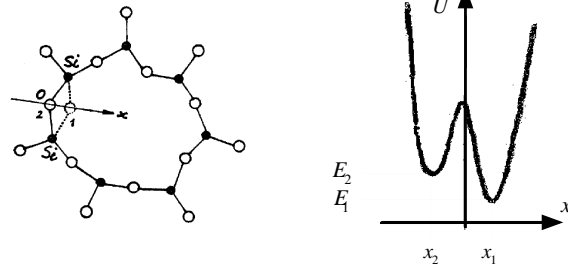


Fig 3.31 Links: Mögliche Bewegung von Sauerstoffatomen im amorphen Quarzglas. Rechts: Skizze der Energielandschaft für ein Zwei-Niveau-System.

Ein Atom hat im allgemeinen *mehrere lokale* Gleichgewichtslagen. Wir wollen hier kurz nur **2-Zustands-Systeme** betrachten. Dieses Modell ist auch geeignet zur Behandlung des magnetischen Spinnomentes im äusseren Feld, für Kristalldefekte und zur Behandlung von elektronischen Anregungen.

Seien E_1 und $E_2 > E_1$ die Energien des 2-Zustands-Systems. Es gilt:

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(e^{-E_1 \beta} + e^{-E_2 \beta})$$

Die spezifische Wärme hat ein Maximum bei $kT \approx (E_2 - E_1)/2$ (Figur). Sie nimmt ab bei tiefen und grossen Temperaturen. Dieses Maximum wird auch als *Schottky Anomalie* bezeichnet.

Das Verhalten der spezifischen Wärme von Gläsern kann man erklären, wenn man ein Ensemble von 2-Niveau-Systemen betrachtet: Sei $\epsilon := E_2 -$

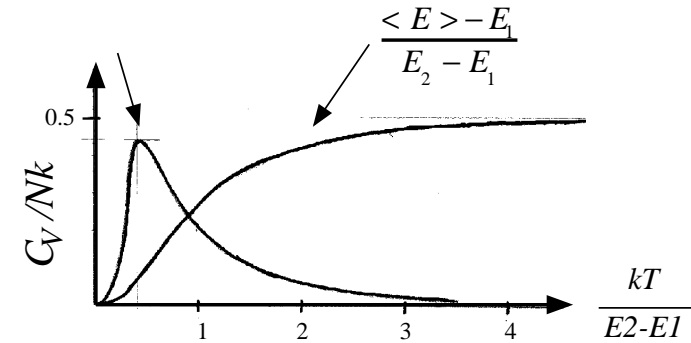


Fig 3.32 Die innere Energie und die spezifische Wärme eines 2-Niveau-Systems.

E_1 die Energiedifferenz der zwei wechselwirkenden Zustände und $n(\epsilon)d\epsilon$ die Anzahl der 2-Niveau-Systeme im Intervall $\epsilon \dots \epsilon + d\epsilon$. Setzt man $n = const$, dann folgt (Übung):

$$C_V \simeq 1.64 n_0 k^2 T$$

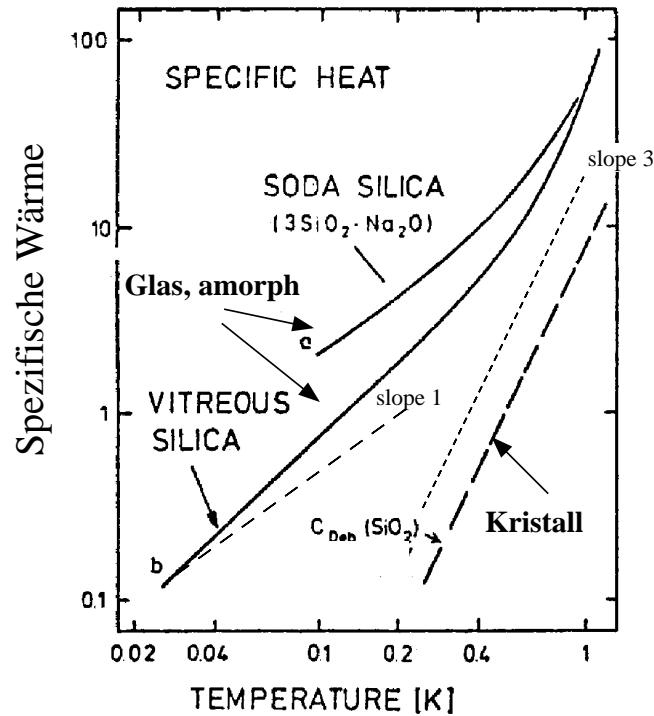


Fig 3.33 Spezifische Wärme von Gläsern.

Thermodynamisches Gleichgewicht / Nichtgleichgewicht

Wir haben bis jetzt den thermodynamischen Gleichgewichtszustand behandelt. \implies

$$T \equiv 0 \text{ resp. } n_{j,\vec{k}} \text{ nicht orts- und zeitabhängig}$$

Der totale Kristallimpuls

$$P = \sum_{j,\vec{q}} \hbar \vec{q}_j \cdot n_{j,\vec{q}}$$

verschwindet im thermodynamischen Gleichgewicht.

Bei Transportphänomenen (hier Wärmeleitung) ist $n = n(\vec{x})$.

Phononen diffundieren von $T_2 > T_1$ nach T_1 . Falls keine externen Wärmequellen mehr bestehen, nimmt der Wärmefluss ab, und es stellt sich eine konstante Temperatur ein (Gleichgewicht).

Wie kommt nun dieses Gleichgewicht zustande? Dazu bedarf es anharmonischer Wechselwirkungen, die zu Phonon-Phonon-Streuung Anlass geben. Ausserdem können Phononen an Gitterdefekten gestreut werden.

3-Phonon-Streuung:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 \Rightarrow \vec{k}_3; \quad n_1 \Rightarrow n_1 - 1, \quad n_2 \Rightarrow n_2 - 1, \quad n_3 \Rightarrow n_3 + 1$$

Darum ist die Änderung des Gesamtimpulses

$$\hbar \vec{k}_3 - \hbar \vec{k}_1 - \hbar \vec{k}_2 = 0$$

Dies gilt für alle sogenannten Normal-Prozesse (**N-Prozess**), die keinen reziproken Gittervektor \vec{G} enthalten. Der Totalimpuls bleibt erhalten, und das

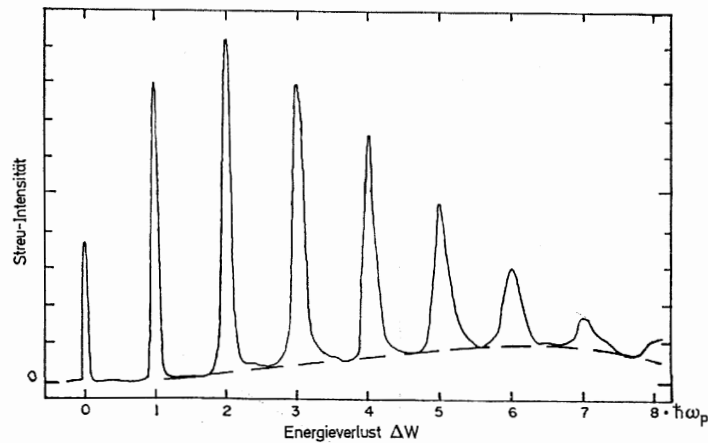
thermische Gleichgewicht kann sich **nicht** einstellen! Dazu sind Umklapp-Prozesse (**U-Prozess**) notwendig, z.B.

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 \Rightarrow \vec{k}_3 + \vec{G}, \text{ mit } \vec{G} \in \mathbf{G}^*$$

Bei sehr tiefen Temperaturen gilt $|\vec{k}_1|, |\vec{k}_2| \ll \pi/a$ und daher nimmt die Möglichkeit für Umklapp-Prozesse sehr schnell ab (exponentiell schnell).

Die mittlere freie Weglänge zur Relaxation des Phononenimpulses nimmt bei tiefen Temperaturen daher stark zu. Diese Längenskala ist nach oben durch Streuung an Kristalldefekten begrenzt.

4. Freie Elektronen



Anregung von Plasmonen bei der Energieverlustspektroskopie

4 Freie Elektronen

4.1 Das klassische freie Elektronengas, Drude Modell

Die Elektronen werden etwas willkürlich in Valenzelektronen und am Kern lokalisierte Elektronen aufgeteilt. Da die Kerne auf festen Gitterpositionen sitzen, ergeben die lokalisierten Elektronen zusammen mit der positiven Kernladung Z eine positive Hintergrundladung, die vereinfacht als konstant angenommen wird. Die Valenzelektronen bewegen sich frei wie ein Gas von Molekülen in der kinetischen Gastheorie. Zusätzlich wird die Elektron-Elektron WW vernachlässigt (Bild der unabhängigen Elektronen).

Das Drude Modell beschreibt die Valenzelektronen als ideales Gas geladener Teilchen, die der Boltzmann-Statistik gehorchen.

Die Annahme freier und unabhängiger Elektronen ist für ideale Metalle relativ gut erfüllt, wie z.B. für die Alkalimetalle ($1s^1$ -Valenzelektron). Für diese Metalle ist die Boltzmann-Statistik jedoch eine äusserst schlechte Näherung. Es gibt aber metallische Systeme, für die die Boltzmann Verteilung gut erfüllt ist (dotierte Halbleiter und Halbmetalle).

Freie Elektronendichte von Metallen			
Element	Z	$n(10^{22}/\text{cm}^3)$	$r_s(\text{Å})$
Li (78K)	1	4.70	1.72
Na (5K)	1	2.65	2.08
Cu	1	8.47	1.41
Au	1	5.90	1.59
Be	2	24.7	0.99
Mg	2	8.61	1.41
Fe	2	17.0	1.12
Al	3	18.1	1.10

Nach Drude streuen die Elektronen nicht untereinander, sondern vorwiegend mit dem Gitter der Ionen (resp. mit Gitterdefekten).

Relaxation des Impulses

$\vec{p}_i(t)$ sei der Impuls eines Teilchens zur Zeit t und w die Wahrscheinlichkeit, dass der Impuls nach der Zeit dt auf einen beliebigen Vektor \vec{p}^0 der thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung relaxiert.

Zur Zeit $t + dt$ gilt für den Impuls:

$$\vec{p}_i(t + dt) = w\vec{p}^0 + (1 - w)(\vec{p}_i(t) + \vec{F}dt + \dots); \quad \vec{F} = \text{äussere Kraft}$$

Für den statistischen Mittelwert (ensemble average) $\vec{p} := \langle \vec{p}_i \rangle$ folgt mit dem Ansatz $w = dt/\tau$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{p} = \vec{F} \quad (4.1)$$

τ heisst **Relaxationszeit** und obige Gleichung *Relaxationszeit-Näherung*.
(Beachte: \vec{p} ist ein statistischer Mittelwert)

Beispiele:**DC-Leitfähigkeit:**

$$\vec{F} = -e\vec{E} \equiv \text{const} \Rightarrow \text{(stationär)} \quad \vec{p}_D = m\vec{v}_D = -\tau e\vec{E}$$

Da $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ (σ ein Skalar, da isotrop) und

$\vec{j} = qn\vec{v}_D$ mit $q := -e$ und n die Elektronenzahldichte, folgt:

$$\sigma_D = \frac{n\tau}{m}e^2 \quad (4.2)$$

Abschätzung der Relaxationszeit aus typischen Werten für $\rho := 1/\sigma$ und n :

$$\rho \approx 1 \mu\Omega\text{cm} \text{ und } n \approx 10^{29} \text{m}^{-3} \implies$$

$$\tau \approx 10^{-14} \text{ s}$$

Abschätzung der mittleren (thermischen) Geschwindigkeit (nicht Driftgeschwindigkeit):

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}kT \implies v_0 \approx 1.2 \cdot 10^5 \text{ m/s (300K)} \implies$$

$$l := v_0\tau \approx 1 \text{ nm bei } 300 \text{ K}$$

Bei tiefen Temperaturen erhält man ungefähr dasselbe für die mittlere freie Weglänge. Dies ist jedoch *falsch*!

Später:

a) $\sigma \rightarrow \infty$ für einen idealen Kristall bei $T = 0$

b) v_0 ist ca $10 \times$ grösser als klassisch erwartet.

Konstantes Magnetfeld $\vec{B} = B\vec{e}_z$

$$\vec{F} = (q/m)(\vec{p} \wedge \vec{B})$$

$$\text{a) } F_z = 0 \implies p_z \propto e^{-t/\tau} \rightarrow 0$$

b) Schreibe $p := p_x + ip_y$ und $F := F_x + iF_y \implies$

$$\dot{p} + \left(\frac{1}{\tau} + \frac{iqB}{m} \right) p = 0 \implies$$

$$p \propto e^{-t/\tau} \cdot e^{-i\omega_c t}; \quad \omega_c := \frac{eB}{m} \text{ Zyklotronfrequenz}$$

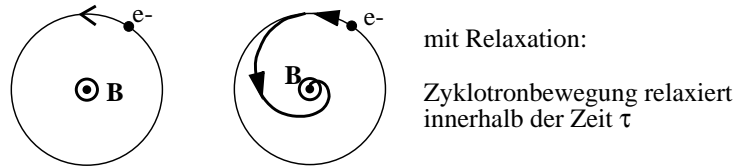


Fig 4.1 Relaxierende Elektronen im konstanten Magnetfeld.

Elektrisches und Magnetisches Feld

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\tau}\right) \vec{p} = \frac{q}{m} (\vec{p} \wedge \vec{B}) + q\vec{E}$$

Sei $\vec{B} = B\vec{e}_z$, $p_z = 0$ ($\Rightarrow E_z = 0$) und $\vec{E} := E_x\vec{e}_x + E_y\vec{e}_y$ (alles zeit-unabhängig).

Wir betrachten einen eindimensionalen Leiter, in dem der Strom sich nur in die x -Richtung bewegen kann (siehe Figur 4.2). Randbedingung $p_y \equiv 0$.

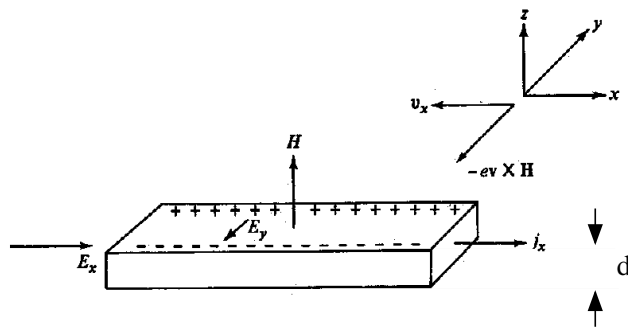


Fig 4.2 Zur Messung des transversalen Widerstandes (Halleffekt).

$$p_x = \tau (\omega_c p_y + qE_x) \Rightarrow p_x = \tau q E_x \Rightarrow \sigma \equiv \sigma_{Drude}$$

$$p_y = \tau (-\omega_c p_x + qE_y) \equiv 0 \Rightarrow E_y = \omega_c p_x / q$$

$$E_y = -(\omega_c \tau) E_x$$

Abschätzung: $B = 1$ Tesla und $\tau = 10^{-14}$ s ergibt: $\omega_c \tau \approx 10^{-3}$, d.h. dies ist klassisch ein 'kleiner' Effekt.

$$\text{Hall-Feld} := E_y = \frac{qB}{m} \tau \frac{j}{\sigma} \Rightarrow \text{Hall-Spannung} := U_H := E_y w$$

$$U_H = \left(\frac{I}{d}\right) \cdot B \cdot \left(\frac{1}{nq}\right); \quad R_H := \frac{1}{nq} \quad \text{Hall-Koeffizient}$$

Beachte: U_H ist unabhängig von τ , proportional zum Feld und umgekehrt proportional zur Ladungsdichte.

In unserem Drude Bild erwarten wir daher: $U_H < 0$

HALL COEFFICIENTS OF SELECTED ELEMENTS IN MODERATE TO HIGH FIELDS

METAL	VALENCE	$-1/R_H n e c$
Li	1	0.8
Na	1	1.2
K	1	1.1
Rb	1	1.0
Cs	1	0.9
Cu	1	1.5
Ag	1	1.3
Au	1	1.5
Be	2	-0.2
Mg	2	-0.4
In	3	-0.3
Al	3	-0.3

Fig 4.3 Hall Koeffizient einiger Metalle

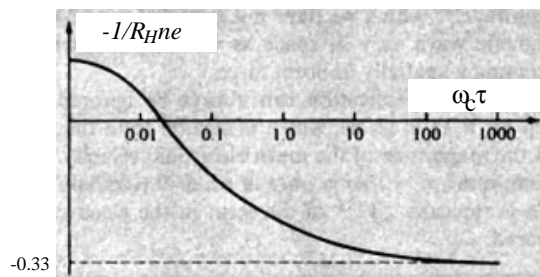


Fig 4.4 Der gemessene Hallkoeffizient für Al in Abhängigkeit des Magnetfeldes

Zeitabhängiges Elektrisches Feld

Sei $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ und $\vec{p}_0 = \vec{p}_0 \exp(i\omega t)$, dann folgt für die Amplitude des Impulses:

$$\vec{p}_0 = \frac{q\vec{E}_0}{i\omega + 1/\tau}$$

Mit $\vec{j}(t) = qn\vec{p}(t)/m \implies \vec{j} = \frac{\tau n q^2 \vec{E}/m}{1 + i\omega\tau}$

$$\sigma = \frac{\sigma_D}{1 + i\omega\tau}$$

Wegen $m\dot{\vec{x}} = \vec{p}$, gilt: $\vec{x}(t) = \vec{p}(t)/(mi\omega)$. Die dielektrische Suszeptibilität erhält man über das totale elektrische Dipolmoment $\vec{P} := nq\vec{x} = \epsilon_0\chi\vec{E}$:

$$\chi = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i/\tau)}; \quad \omega_p := \sqrt{\frac{nq^2}{m\epsilon_0}}$$

ω_p heisst **Plasmafrequenz** des freien Elektronengases.

Für die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 1 + \chi$:

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i/\tau)}$$

Zahlenwerte: $n \approx 10^{29} \text{ m}^{-3} \Rightarrow \omega_p \approx 10^{16} \text{ s}^{-1} \gg 1/\tau$. Die Dämpfung ergibt also nur eine kleine Korrektur. Die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung, die zu ω_p gehört ist ca. 200 nm und die Energie $\hbar\omega \approx 6 \text{ eV}$.

Für gute Metalle gilt:

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2$$

$$\omega > \omega_p \Rightarrow \epsilon > 0; \quad \omega < \omega_p \Rightarrow \epsilon < 0$$

Aus der Optik: Brechungsindex (eventuell komplex) $n = \sqrt{\epsilon}$ und Reflektivitätskoeffizient $r = (1 - n)/(1 + n)$. Daraus folgt für die Reflektivität $R := |r|^2$ das Verhalten, das in Fig. 4.5 dargestellt ist.

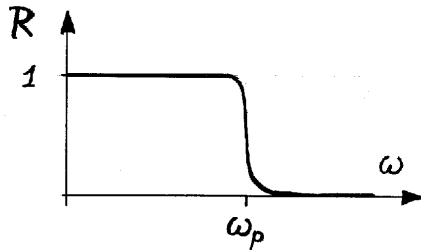


Fig 4.5 Das optische Reflektivitätsverhalten auf Grund einer kollektiven Plasmaschwingung.

Für $\lambda < \lambda_p$ ist das Metall transparent, während es 'ideal' reflektiert für $\lambda > \lambda_p$.

Das metallische Glänzen (Spiegeln) ist die Folge der kollektiven Plasmaschwingungen.

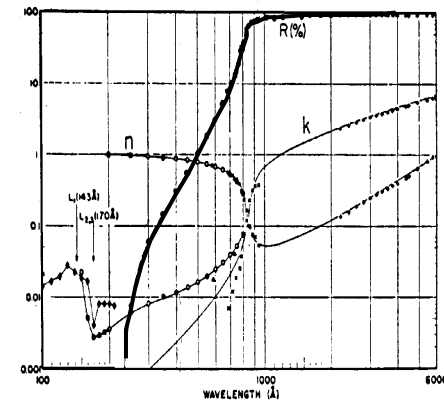


Fig 4.6 Optische Konstanten von Aluminium.

Die Plasmaschwingung ist die gemeinsame (kollektive) Verschiebung des gesamten Elektronengases gegen die positive Hintergrundladung der Ionen. Betrachte dazu die Figure 4.7.

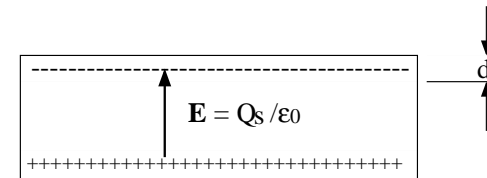


Fig 4.7 1D-modell der Verschiebung des Elektronengases um d .

Die Newton'sche Bewegungsgleichung für die total N sich bewegenden Elektronen:

$$Nm\ddot{d} = -NeE = -Ne(nde)/\epsilon_0 \implies \ddot{d} + \omega_p^2 d = 0$$

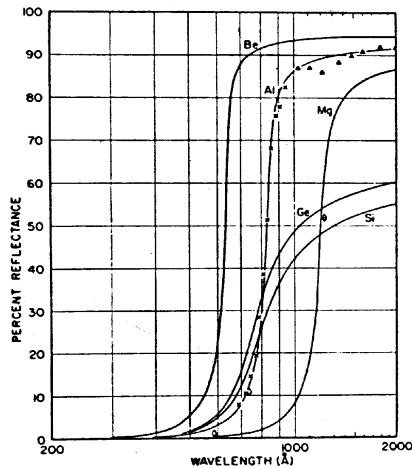


Fig 4.8 Reflektivität verschiedener Metalle. Die durchgezogenen Linien wurden mit dem Drude Modell gerechnet.

Wärmeleitfähigkeit

Aus der kinetischen Gastheorie folgt für die Wärmeleitzahl κ :

$$\kappa = \frac{1}{3} n C_V \bar{v} l; \quad l := \bar{v} \tau, \quad C_V = \text{spez. Wärme pro Elektron}$$

Unter Benutzung der Drude Formel ($\sigma_D = ne^2\tau/m$) folgt das Gesetz von *Wiedemann und Franz*:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2; \quad \kappa \propto \sigma T$$

Gut elektrisch leitende Metalle, leiten die Wärme entsprechend gut!

Beachte aber, dass auch Isolatoren die Wärme gut leiten können (über Gitterschwingungen). Synthetischer Saphir (Al_2O_3) hat die höchste Wärmeleitzahl.

Diffusions- und Feldstrom

($T = \text{const}$). Neben dem Feldstrom $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ kann ein Gradient in n zu einem Strom führen (Diffusion):

$$\vec{j}_D = -qD \vec{\nabla} n; \quad D = \text{Diffusionskoeffizient} \quad (4.3)$$

Gemäss der kinetischen Gastheorie gilt:

$$D = \left(\frac{k_B T \tau}{m} \right)$$

Für den Feldstrom: Die Driftgeschwindigkeit \vec{v}_D ist gleich dem elektrischen Feld multipliziert mit der 'Mobilität', resp. *Beweglichkeit* b :

$$\vec{j}_E = nq\vec{v}_D = nqb\vec{E} = \sigma\vec{E}; \quad \rightarrow \quad b = q\tau/m \quad (4.4)$$

Aus diesen Beziehungen erhält man die Einstein-Relationen für das klassische Elektronengas ($\sigma \propto D \propto b$):

$$D = b \left(\frac{kT}{q} \right) \quad \text{und} \quad \sigma = q^2 D \left(\frac{n}{kT} \right) \quad (4.5)$$

Der totale elektrische Strom ist die Summe von j_D und j_E (Gleichungen 4.3 und 4.4):

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} - qD \vec{\nabla} n = \sigma \vec{\nabla} \phi - \sigma \frac{kT}{q} \frac{\vec{\nabla} n}{n}$$

wobei das elektrische Potential ϕ durch $\vec{E} =: -\vec{\nabla} \phi$ definiert wurde (Konvention für Elektronen).

Es folgt:

$$\vec{j} = -\frac{\sigma}{q} \vec{\nabla} (k_B T \log(n) - q\phi)$$

Der erste Term in der Klammer ist das *chemische Potential* μ_C des idealen Gases. Wir definieren daher sinngemäss:

$$\text{Elektrochem. Potential } \mu_E := \mu_C - q\phi, \quad \text{wobei } \vec{\nabla} \phi = \vec{E} \quad (4.6)$$

$$\Rightarrow \vec{j} = -\sigma \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_E}{q} \right) \quad (4.7)$$

Diese Gleichung gilt allgemein im isothermen Fall.

Thermodynamisches Gleichgewicht: $\mu_E = \text{konstant!}$

Im nächsten Abschnitt werden wir die Bezeichnung E_F für das chemische Potential einführen. E_F heisst *Fermi-Energie* oder Fermi-Niveau/Potential.

Eine Spannungsquelle (in der Chemie eine galvanische Zelle) stellt eine Differenz im *elektrochemischen* Potential ein.
Ein Voltmeter misst die Differenz des *elektrochemischen* Potentials.

Beispiel: Kontaktspannung zweier verschiedener Materialien (\rightarrow Thermospannung).

4.2 Das Fermi Elektronengas bei $T = 0$

Quantenmechanisches Problem freier Elektronen in einer 'Box' mit Volumen V und periodischen Randbedingungen für die Wellenfunktion Ψ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi = E \Psi; \implies \Psi(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

$$\text{Energie-Eigenwerte: } E(\vec{k}) = \frac{(\hbar k)^2}{2m}; \text{ Dispersionsrelation}$$

Periodische Randbedingungen für $V := L^3 \implies$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}, \text{ mit } \vec{n} \in \mathbf{Z}^3$$

Ein Zustand wird eindeutig durch die *Quantenzahlen* (n_1, n_2, n_3) und durch $m_z = \pm 1/2$ (Spin) definiert.

Grundzustand, d.h. $T = 0$

Unter Beachtung des *Pauli-Prinzip* werden die Einteilchen-Zustände mit Elektronen besetzt. Jedem \vec{n} -Tripel können zwei Elektronen zugeordnet werden. Die Besetzung niedrigster Energie bildet die Fermi-Kugel im k -Raum:

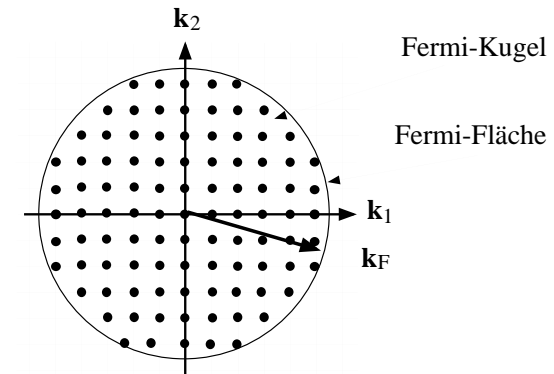


Fig 4.9 Besetzung der Zustände bei $T = 0$: Die Fermi Kugel.

$$\text{Fermi-Energie } E_F = \frac{(\hbar k_F)^2}{2m}$$

$$\text{Fermi-Impuls } p_F = \hbar k_F$$

Es ist klar, dass für die totale Energie U der N Elektronen gilt:

$$U(N+1) - U(N) = E_F \simeq \frac{\partial U}{\partial N} \equiv \mu_C$$

Definitionsgemäss ist die Fermi-Energie das chemische Potential des Elektronengases bei $T = 0$.

Wir werden hier E_F und μ_C als Synonyme gebrauchen (nicht allgemein gebräuchlich).

Der Fermi-Impuls ist bestimmt durch die Teilchenzahl N (resp. durch die Dichte $n := N/V$) über:

$$N = g \sum_{\{\vec{k}_n | \vec{k}^2 \leq k_F^2\}} 1; \quad g = \text{Entartung, hier} = 2$$

Diese Summe führt man in ein Integral über unter Benutzung der Zustandsdichten:

$$dn(\vec{x}, \vec{p}) = \rho_p(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p \quad \text{im Impulsraum}$$

$$dn(\vec{x}, \vec{k}) = \rho_k(\vec{x}, \vec{k}) d^3x d^3k \quad \text{im k-Raum}$$

$$dn(\vec{x}, E) = \rho_E(\vec{x}, E) d^3x dE \quad \text{bezüglich der Energie}$$

Resultat:

$$\rho_k(\vec{k}) = \frac{g}{(2\pi)^3}; \quad \rho_p(\vec{p}) = \frac{g}{h^3}; \quad \text{in 3D} \quad (4.8)$$

\Rightarrow

$$\rho(E) = g \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}; \quad \text{in 3D} \quad (4.9)$$

$$\rho(E) = g \frac{m}{2\pi \hbar^2} \equiv \text{const.}; \quad \text{in 2D} \quad (4.10)$$

$$\rho(E) = g \frac{2m}{2\pi \hbar^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{-1/2}; \quad \text{in 1D} \quad (4.11)$$

Beachte: $\rho(E) \propto \sqrt{E}$ in 3D, *const.* in 2D und $\propto 1/\sqrt{E}$ in 1D.

Fermi-Parameter in 3D

$$\text{Aus } n = \int_{|\vec{k}| \leq k_F} \rho_k d^3k \Rightarrow$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad E_F = \frac{(\hbar k_F)^2}{2m} \quad (4.12)$$

Beispiel: $n \approx 6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \rightarrow E_F \approx 5.6 \text{ eV}$ (26'000 K).

Aus 4.11 und 4.12 folgt die wichtige Beziehung für 3D:

$$\rho_{3D}(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \quad (4.13)$$

Totale 'innere' Energie $U = U(V)$:

$$U(N) = V \int_0^{E_F} E \rho(E) dE = \frac{3}{5} N E_F$$

$U(N)$ ist die kinetische **Nullpunktenergie** des Fermigas. Diese Energie ist sehr viel grösser als die kinetische Energie eines klassischen Gases bei Zimmertemperatur.

Für dynamisch unabhängige Teilchen gilt (Thermodynamik):

$$p = \frac{2}{3} u, \quad \text{mit } u := U/V \Rightarrow p_0 = \frac{2}{5} n E_F$$

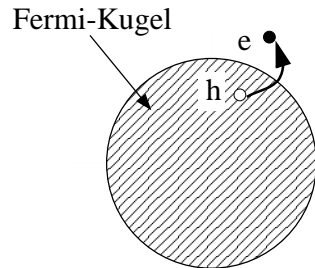
p_0 ist der Fermidruck (Nullpunktsdruck) des Fermi-Gases.

Weiter definiert man die Entartungstemperatur T_E über: $k_B T_E = E_F$.

Bedeutung: Falls $T \ll T_E$ haben wir ein entartetes Fermi-Gas, während bei $T \gg T_E$ ein klassisches 'Boltzmann'-Gas vorliegt.

Typische Daten für das Fermigas ($T = 0$)		
	gutes Metall	Halbleiter
n	$6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	10^{17} cm^{-3}
$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$	$1.2 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$	$1.4 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$
E_F	5.5 eV	1 meV
T_E	$6.4 \cdot 10^4 \text{ K}$	12 K
$\lambda_F = 2\pi/k_F$	5 Å	44 nm
$v_F = \hbar k_F/m$	$1.4 \cdot 10^6 \text{ m/s}$	$1.6 \cdot 10^4 \text{ m/s}$
$p_0 = 2nE_F/5$	$2 \cdot 10^5 \text{ bar}$	0,1 mbar

Elementare Anregungen des Fermi-Gases



ein Elektron wird aus dem Fermi-See in einen unbesetzten Zustand ausserhalb der Fermi-Kugel angehoben:

Elektron-Loch-Paar Anregung

Fig 4.10 Elementare Elektron-Loch Anregung.

Energie bezüglich der Grundzustandsenergie U_0 :

$$H' := H - U_0 = \sum_{k > k_F, m} \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} n_{\vec{k}, m}^e - \sum_{k < k_F, m} \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} n_{\vec{k}, m}^h$$

Die n 's geben die Besetzungszahlen der einzelnen Zustände an. Die erste Summe beschreibt Elektronen, die zweite Löcher.

Für den Gesamtimpuls gilt entsprechend:

$$\vec{P} = \sum_{k > k_F, m} (\hbar \vec{k}) n_{\vec{k}, m}^e - \sum_{k < k_F, m} (\hbar \vec{k}) n_{\vec{k}, m}^h$$

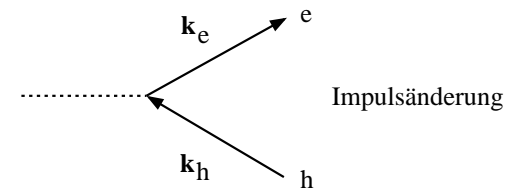


Fig 4.11 Elementare Elektron-Loch Anregung.

Elektronische Anregungen, die im Vergleich zu E_F klein sind (alle thermische Eigenschaften bei idealen Metallen), spielen sich in der unmittelbaren Umgebung der Fermi-Fläche ab. Die Effekte sind proportional zur Zustandsdichte am Fermi-Niveau.

4.3 Das Fermi-Gas bei endlicher Temperatur

Die Fermi-Dirac Verteilung

Einteilung der Einelektronenzustände in Energieintervalle $E_i \dots E_i + \delta E$. In der i-ten Sorte zur Energie E_i seien z_i Zustände vorhanden, wobei davon $N_i \leq z_i$ Elektronen besetzt sind.

$$\delta F = \sum_k \mu_k \delta N_k \equiv 0; \implies \mu_i = \mu_k = \mu \quad (\text{chemisches Potential})$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N_i} = \frac{\partial U}{\partial N_i} - T \frac{\partial S}{\partial N_i} = E_i - T \frac{\partial S}{\partial N_i}$$

$S = k \cdot \log(P)$, wobei P die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Besetzungsverteilung angibt:

$$P = \prod_i \frac{z_i!}{N_i!(z_i - N_i)!}$$

$$\log(P) \simeq \sum_i (z_i \log(z_i) - N_i \log(N_i) - (z_i - N_i) \log(z_i - N_i))$$

$$\implies \mu = E_i - k_B T \log\left(\frac{z_i - N_i}{N_i}\right) \implies$$

$$N_i = z_i \left(\exp\left(\frac{E_i - \mu}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1}$$

Übergang zum kontinuierlichen Spektrum: $N_i \rightarrow n(E)dE$ und $z_i \rightarrow \rho(E)dE$

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}; \quad n(E) = \rho(E)f(E) \quad (4.14)$$

Diese Verteilung heisst **Fermi-Dirac**-Verteilung. Sie gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand der Energie E besetzt ist. $1 - f$ ist dementsprechend die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Lochzustand.

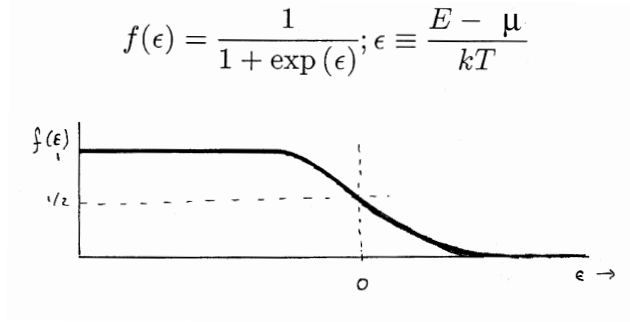


Fig 4.12 Die normierte Fermiverteilung

Es gilt

- $\epsilon \gg 0 \rightarrow f(\epsilon) \approx \exp(-\epsilon)$ 'Boltzmann-tail'
- $\epsilon = 0 \rightarrow f(\epsilon) = 1/2$, d.h. $f(\mu) = 1/2$
- $\epsilon \ll 0 \rightarrow f(\epsilon) = 1$

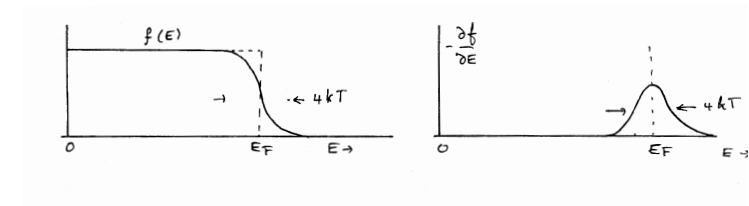


Fig 4.13 Zur Fermi-Dirac Verteilung

Einige nützliche Eigenschaften von $f(E)$:

$$f(E)[1 - f(E)] = -k_B T \frac{\partial f}{\partial E}$$

$$\frac{\partial f}{\partial E} = -\frac{1}{4k_B T} \cosh^{-2} \left(\frac{E - \mu}{2k_B T} \right)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial f}{\partial E} = -\delta(E - \mu)$$

$$\int_0^\infty f(E) dE = k_B T \log(1 + \exp(E_F/k_B T))$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_0^\infty f(E) dE = \mu(0) \equiv E_F(0)$$

Beachte: Häufig wird die Fermi-Energie nur im Grenzfall $T = 0$ definiert, d.h. $E_F := \mu(0)$. Hier: $E_F \equiv \mu(T)$

Das chemische Potential muss zu jeder Temperatur selbstkonsistent aus der folgenden impliziten Gleichung bestimmt werden:

$$n = \int_0^\infty \rho(E) f(E) dE; \quad \implies \quad \mu = \mu(T) \quad (4.15)$$

Diese Gleichung kann nicht geschlossen gelöst werden.

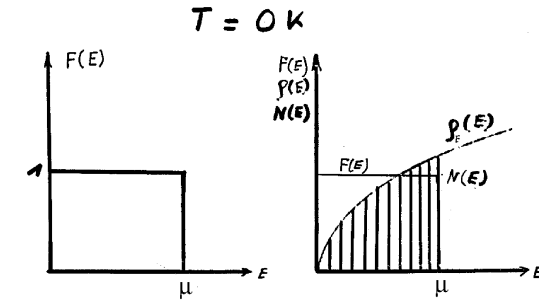


Fig 4.14 Bild zur Bestimmung des chemischen Potentials μ in 3D ($T = 0$)

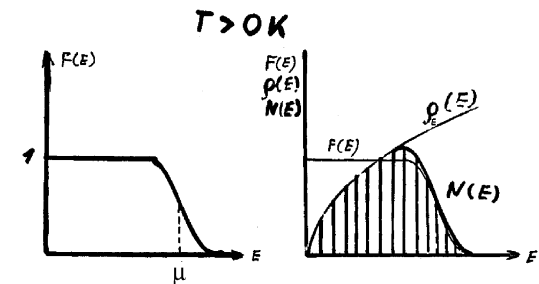


Fig 4.15 Bild zur Bestimmung des chemischen Potentials μ in 3D ($T \neq 0$)

Wir betrachten das **Elektronengas in 3D**:

$$n = \int_0^\infty \rho(E)f(E)dE = n_0 F_{1/2}(\mu\beta); \text{ wobei } \beta = 1/k_B T, \text{ und:}$$

$$F_p(x) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dt \frac{t^p}{e^{t-x} + 1}; \text{ Fermi-Dirac Integral}$$

Die Elektronenkonzentration n_0 ist die Entartungskonzentration:

$$n_0 = \frac{2}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

Grenzfälle von $n = n_0 F_{1/2}(x)$, mit $x := \mu\beta$

Setze $z := e^x$:

A) $z \rightarrow 0$, d.h. $\mu/kT \rightarrow -\infty$; $F_{1/2} \simeq e^{\mu/kT}$

$$n = n_0 \exp(\mu(T)/kT), \text{ 'Boltzmann-Gas'}$$

B) $z \gg 1$ d.h. $\mu/kT \gg 1$; $F_{1/2} \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} (\mu/kT)^{3/2}$

$$n = n_0 \cdot \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_F}{kT} \right)^{3/2}, \text{ 'Fermi-Gas'}$$

$n \gg n_0 \Rightarrow \mu > 0$ und $T \ll T_E$; **Entartung**

$n \simeq n_0 \Rightarrow \mu \downarrow$

$n \ll n_0 \Rightarrow \mu < 0$ **Boltzmann-Gas**

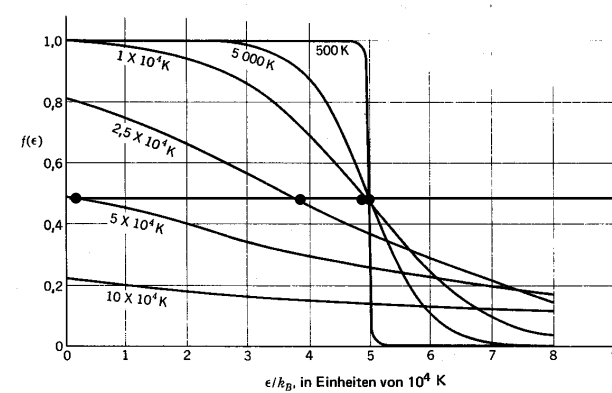


Fig 4.16 Fermi-Verteilung für $E_F(0) = 50'000$ K als Funktion von T .

Warum wird μ negativ im klassischen Grenzfall ?

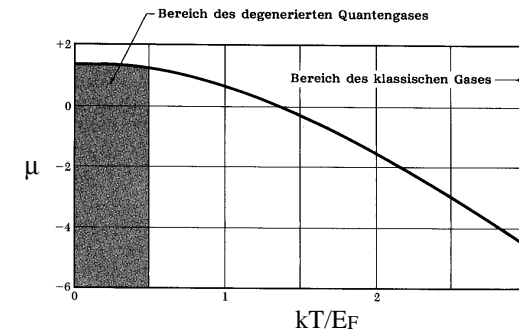


Fig 4.17 Änderung des chemischen Potentials als Funktion der Temperatur.

Sommerfeldentwicklung für $n \gg n_0$, resp. $\mu/kT \gg 1$

Da die Fermi-Verteilung fast eine Stufenfunktion ist, kann das Fermi-Integral wie folgt entwickelt werden:

$$\int_0^\infty \frac{g(t)}{e^{t-x} + 1} dt = \int_0^x g(t) dt - \frac{\pi^2}{6} g'(x) + O(g'''(x))$$

Zusammen mit $\rho(E)$ und der Variablensubstitution $x := \mu/kT$ folgt nach etwas Umformen:

$$\mu(T) = E_F(0) \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2 E_F(0)} \right)^2 + \dots \right) \quad (4.16)$$

Die spezifische Wärme des Elektronengases bei tiefen Temperaturen

A) Qualitativ:

Nur Elektronen in einem Energie-Intervall $k_B T$ um die Fermioberfläche können zur spezifischen Wärme beitragen. Relativer Anteil $\approx kT/E_F$. Diese Elektronen liefern den Beitrag $\approx k$ zur spezifischen Wärme.

Also gilt: $C_V \simeq N k_B^2 T / E_F$, proportional zur Temperatur.

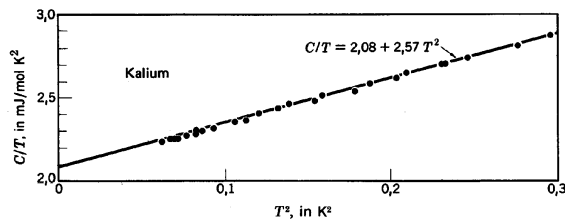


Fig 4.18 Zur Spezifischen Wärme von Metallen.

Elegante Herleitung, siehe Kittel Kapitel 6.

Zur Berechnung der Gesamtenergie nehmen wir an, dass $\mu(T) = \mu(0) =: E_F$. Die Temperatur erscheint nur in der Fermiverteilung! Änderung der

inneren Energie $\Delta U := U(T) - U(0)$:

$$\Delta U = \int_0^\infty f(E) E \rho(E) dE - \int_0^{E_F} E \rho(E) dE$$

Unter Benutzung der Identität:

$$n = \int_0^\infty f(E) \rho(E) dE = \int_0^{E_F} \rho(E) dE$$

Daraus ergibt sich die Gleichung:

$$\Delta U = \int_0^{E_F} \rho(E) (1-f) \cdot (E_F - E) dE + \int_{E_F}^\infty \rho(E) f(E) \cdot (E - E_F) dE$$

(anschauliche Interpretation dieser Gleichung)

Ableiten nach T ergibt die spezifische Wärme. Benutze die Abkürzung $\epsilon := (E - E_F)/kT$ und die Identität $\partial f / \partial T = -(\partial f / \partial \epsilon)(\epsilon/T) \implies$

$$C_V \simeq k (k_B T \rho(E_F)) \left\{ \int d\epsilon \epsilon^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \right\} \quad (4.17)$$

Man kann das noch explizit auswerten:

$$C_V = N k_B \left(\frac{\pi^2}{2} \right) \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)$$

Die Gleichung 4.17 ist aber viel allgemeiner und auch auf andere Systeme anwendbar (reale Metalle).

Die spezifische Wärme des (freien) Fermigas ist proportional zur Temperatur und zur Zustandsdichte $\rho(E_F)$. Letzteres gilt für alle physikalischen Phänomene, die kleinen Anregungen in der Energie der Elektronen entsprechen.

Paramagnetische Suszeptibilität des Elektronengases

Zusätzlich zur kinetischen Energie der Elektronen: $\mathcal{H}_S := -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Das magnetische Moment des Elektrons $\vec{\mu}$ ist proportional zum Drehimpuls (Spin) \vec{s} :

$$\mu = -2\mu_B \vec{s} / \hbar; \text{ mit } \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} > 0$$

In der Vektorbasis der Funktionen $exp(i\vec{k} \cdot \vec{x})$ folgt für den Hamiltonoperator \mathcal{H} :

$$\mathcal{H} = \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} + \mu_B B \sigma_z, \text{ für } \vec{B} = B\vec{e}_z$$

(Dies ist eine Näherung für kleine Felder, der 'orbitale' Anteil wurde vernachlässigt).

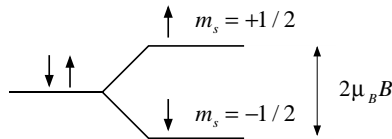


Fig 4.19 Aufspaltung eines Zustandes im Magnetfeld.

Wir haben nun zusätzlich einen potentiellen Energiebeitrag, der vom Spin abhängig ist. Zustände mit unterschiedlichem Spin zum gleichen \vec{k} sind nicht mehr entartet.

Es gibt nun zwei Sorten von Elektronen, solche mit Spin $|\uparrow\rangle$ und solche mit $|\downarrow\rangle$. Daher können wir zwei chemische Potentiale $\mu_C(\uparrow)$ und $\mu_C(\downarrow)$ definieren.

Gleichgewicht: $E_F(T) = \mu_C(\uparrow) = \mu_C(\downarrow) = \mu$

Beachte: $B \sim 10$ Tesla $\Rightarrow \mu_B B \approx 6.7$ K $\ll T_F$.

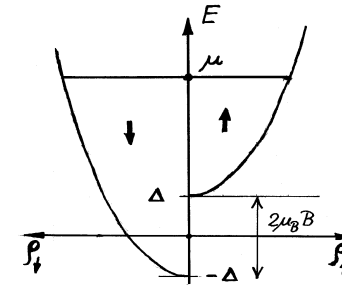


Fig 4.20 Besetzung der Zustände in die spin-aufgespaltenen Zustände.

Die Elektronenkonzentrationen zu beiden Spins n_\uparrow und n_\downarrow sind gegeben durch:

$$n_\uparrow = \int_{\Delta}^{\mu} \rho(E - \Delta) f(E) dE = \int_0^{\mu - \Delta} \rho(\epsilon) f(\epsilon + \Delta) d\epsilon$$

$$n_\downarrow = \int_{-\Delta}^{\mu} \rho(E + \Delta) f(E) dE = \int_0^{\mu + \Delta} \rho(\epsilon) f(\epsilon - \Delta) d\epsilon$$

Definiere

$$n_g := \int_0^{\mu - g\Delta} \rho(\epsilon) f(\epsilon + g\Delta) d\epsilon; \text{ mit } g := \begin{cases} +1 & \text{falls } \uparrow \\ -1 & \text{falls } \downarrow \end{cases}$$

Eine einfache Rechnung zeigt: $\partial n_g / \partial \Delta = -g\rho(\mu)$.

Daraus folgt für die magnetische Suszeptibilität

$$\chi := \partial M / \partial H, \text{ wobei: } M := \mu_B (n_\downarrow - n_\uparrow) \Rightarrow$$

$$\chi = 2\mu_0 \mu_B^2 \rho(E_F)$$

Wieder ergibt sich eine Proportionalität mit $\rho(E_F)$!

Beachte: Das Spingleichgewicht kann sich nur dann einstellen, wenn ‘**spin-flip**’-Prozesse vorkommen.

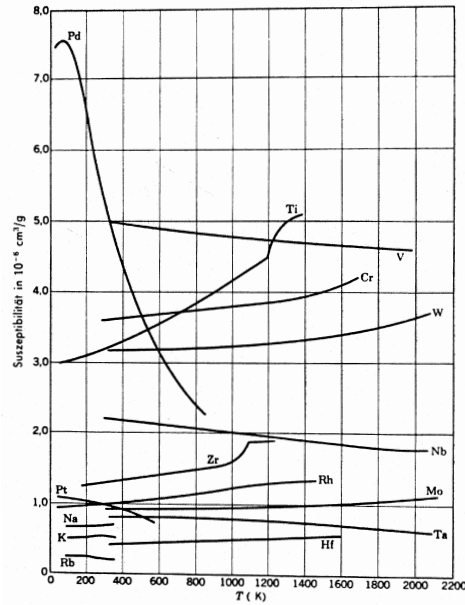


Fig 4.21 Die magnetische Suszeptibilität einiger Metalle.

Thermospannung

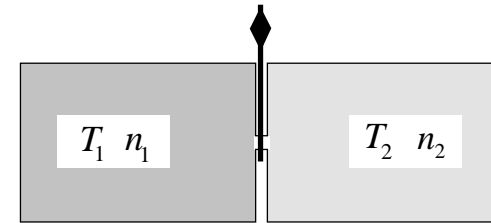


Fig 4.22 ‘Gedankenexperiment’

Die zwei Reservoirs in Figur 4.3 enthalten zwei identische ($n_1 = n_2$) Gase bei verschiedenen Temperaturen $T_1 > T_2$.

Was passiert, wenn die Verbindung geöffnet wird?

Durch Wärmeleitung erfolgt ein langsamer Ausgleich. Klassisch erwarten wir einen Nettostrom von Elektronen, die sich vom linken zum rechten Reservoir bewegen. Da Elektronen geladen sind, baut sich ein elektrisches Feld auf, das dieser Bewegung entgegen wirkt. Wir nehmen nun an, dass die Reservoirs sehr gross sind, so dass $n_1 \equiv n_2$, und wir betrachten nun ein Fermi-Gas. Da $T_1 \neq T_2$ sind die chemischen Potentiale der Fermi-Gase verschieden: $\mu_{C,1}(T_1) \neq \mu_{C,2}(T_2)$.

Im Gleichgewicht ist das elektrochemische Potential μ_E konstant. Für das Fermi-Gas gilt anders als beim klassischen Gas:

$$T_1 > T_2 \implies \mu_1 < \mu_2$$

Einige Elektronen bewegen sich von **rechts** nach **links** und nicht umgekehrt.

Kann man diese Thermospannung mit einem Voltmeter messen ?

Der Potentialunterschied lässt sich leicht bestimmen:

$$e\phi := e(\phi_1 - \phi_2) = \mu_{C,2} - \mu_{C,1}$$

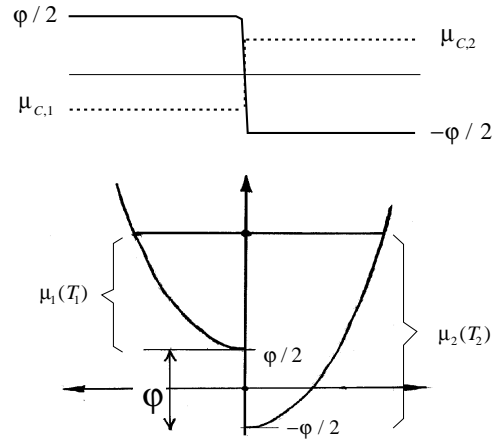


Fig 4.23 Chemisches Potential und Thermospannung ϕ . Das heiße Reservoir wird negativ geladen!

Unter Benutzung der Entwicklung des chemischen Potentials eines Fermi-Gases 4.16 folgt:

$$e\phi = \frac{k \pi^2 k_B T}{3 \cdot 2 E_F} \Delta T = \frac{1}{3} C_V \Delta T; \quad C_V = \text{spez. Wärme pro } e$$

Typischerweise erhält man $\sim 1 \mu\text{V/K}$ bei 300 K.

Elektrischer Transport

Wie im Kapitel 4.1 schreiben wir (mutig):

$$\frac{d}{dt} \vec{p} = m \frac{d}{dt} \vec{v} = \frac{d}{dt} (\hbar \vec{k}) = \vec{F}; \quad \vec{F} := \text{const}$$

Ohne Stossprozesse: $\vec{p}(t) = \vec{p}_0(t) + \vec{F}t$, d.h. die Fermi-Kugel *verschiebt sich* gleichförmig.

Infolge der Stösse der Elektronen mit Phononen, Defekten und anderen Elektronen stellt sich eine mittlere Verschiebung $\langle \vec{k} \rangle$ ein:

$$\langle \vec{k} \rangle = \vec{F} \tau / \hbar; \quad \tau = \text{Relaxationszeit}$$

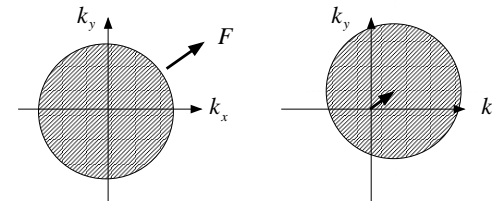


Fig 4.24 Eine äussere Kraft führt zu einer Verschiebung der Fermi-Kugel.

In dieser Relaxationszeitznäherung gilt (wie früher):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{p} = \vec{F}, \quad \text{wobei } \vec{p} := \langle \vec{p}_i \rangle \tag{4.18}$$

Unterschied zum klassischen Fall:

- A) Die Relaxation kommt durch Streuung der Elektronen an der **Fermi-Fläche** zustande. Daher: $\tau^{-1} \propto kT \rho(E_F)$. τ nimmt also bei tiefen Temperaturen zu.
- B) Zudem gilt für die mittlere freie Weglänge: $l = v_F \tau$
 l ist *proportional* zur *Fermigeschwindigkeit*.

Die Gleichung 4.18 ist eine klassische Approximation. Wir haben es jedoch mit Quantenteilchen zu tun. \vec{p} ist der Erwartungswert des Impulses eines Elektrons im Zustand $\propto \exp(i\vec{p} \cdot \vec{x}/\hbar)$.

Quantenmechanischer Hamilton-Operator für zeitunabhängige Felder:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi \quad (\partial_t \vec{A} = 0 = \partial_t \phi)$$

$\vec{\pi} := \vec{p} - q\vec{A}$ eichinvarianter Impuls, 'mv'-Impuls

Für den Erwartungswert $\langle \mathcal{O} \rangle$ des Operators \mathcal{O} im Zustand ψ gilt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \mathcal{O} \rangle_\psi = \langle [\mathcal{O}, \mathcal{H}] \rangle_\psi$$

Unter Benutzung von $\vec{p} = \hbar \nabla_{\vec{x}}$ und $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$, lassen sich leicht die folgenden zwei Gleichungen überprüfen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{\pi} \rangle = q \langle \vec{\pi} \rangle \wedge \vec{B} + q\vec{E} \quad \text{und} \quad m \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{x} \rangle = \langle \vec{\pi} \rangle$$

Für schwache Felder gilt in einem Fermi-Gas näherungsweise:

$$\langle \vec{\pi} \rangle \simeq \langle \vec{p} \rangle$$

Ein Elektron kann als Wellenpaket aufgefasst werden:

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_{\vec{k}} c(\vec{k}, t) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad \phi_{\vec{k}} := \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

Für den kinetischen 'mv'-Impuls folgt nun näherungsweise:

$$\langle \vec{p} \rangle_\psi = (\psi, \vec{p}\psi) = \sum_{\vec{q}, \vec{k}} c^*(\vec{q}, t) c(\vec{k}, t) \int d^3x \phi_{\vec{q}}^* \frac{\hbar \vec{\nabla}}{i} \phi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} |c(\vec{k}, t)|^2 \hbar \vec{k}$$

Also:

$$\langle \vec{p} \rangle_\psi = \langle \hbar \vec{k} \rangle_\psi$$

Für Elektronen in zeitunabhängigen 'schwachen' Feldern gilt approximativ die Newton'sche Bewegungsgleichung:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{p} = q (\vec{p} \wedge \vec{B} + \vec{E})$$

$\vec{p} = \hbar \vec{k}$ ist als **quantenmech.** und **statistischer** Mittelwert zu interpretieren.

Für das Fermi-Gas gilt in dieser Approximation die Drude-Formel für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m}$$

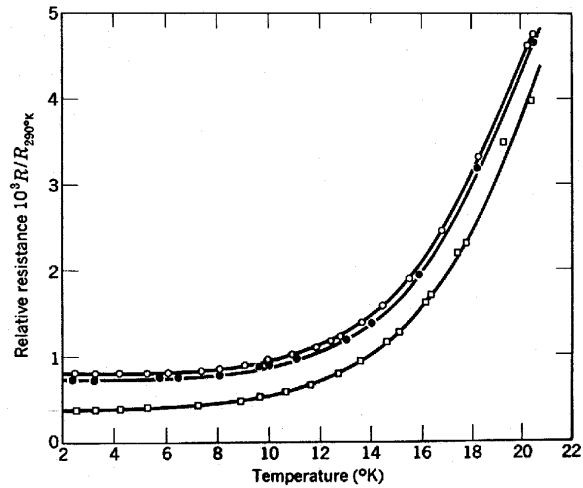
Beachte: Die ganze (komplizierte) Physik steckt in der Bestimmung der effektiven Relaxationszeit. Dazu muss man Wechselwirkungen (Elektron-Elektron, Elektron-Phonon, Elektron-Störstellen) im Hamiltonoperator mitnehmen.

Phänomenologisch addieren die spezifischen Widerstände der einzelnen *unabhängigen* Beiträge, *Matthies'sche Regel*:

$$\rho = \rho_{e-ph} + \rho_{e-e} + \rho_{e-d}, \quad \text{oder}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-d}}$$

Bei tiefen Temperaturen bleibt nur ρ_{e-d} übrig.

Fig 4.25 Verhalten des elektrischen Widerstandes für $T \rightarrow 0$.

Streuung der Elektronen

Um die Relaxationszeit zu berechnen, muss man die Streuprozesse betrachten. Dies wollen wir kurz qualitativ für Elektron-Phonon-Streuung tun. Ein Streuprozess ist besonders effektiv, wenn der \vec{k} -Vektor über einen grossen Winkel streuen kann. Dies ist einfach zu verstehen, wenn wir bedenken, dass nur Elektronen in der Nähe der Fermi-Kugel an der Streuung teilnehmen können. Falls es einen Überschuss von Elektronen gibt mit einem Wellenvektor in der Nähe von $-k_F$ (einer Dimension), dann ist es besonders günstig, wenn dieser Zustand in einen mit $+k_F$ streuen kann (siehe dazu die Figur 4.26). Bei hohen Temperaturen (relativ zur Debye-Temperatur) sind Phononen mit allen möglichen \vec{k} -Werten angeregt, die an der Streuung teilnehmen können. Die Streurrate $\propto \tau^{-1}$ wird bestimmt durch die Anzahl Elektronen, die überhaupt streuen können. Diese Anzahl ist proportional zur Temperatur T (Kugelschale um die Fermi-Kugel mit der Dicke kT).

Falls nun $T < \Theta_D$, dann gibt es viel weniger Phononen (nur noch akusti-

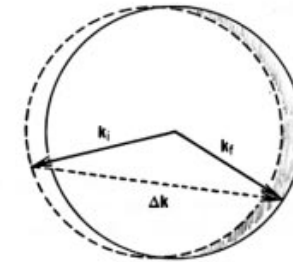


Fig 4.26 Die nach links aus dem Gleichgewicht verschobene Fermi-Kugel. Ein für die Relaxation effektiver Streuprozess bringt einen besetzten Zustand von der linken Seite in einen unbesetzten der rechten Seite über.

sche). Die Anzahl der thermisch angeregten Phononen ist proportional zu T^3 (folgt aus der Zustandsdichte). Ausserdem muss man noch berücksichtigen, dass nur noch wenige Phononen mit einem relativ grossen Wellenvektor vorhanden sind. Kleinwinkelstreuungen führen nicht zu einer sehr effektiven Relaxation. Dies unterdrückt die effektive Streurrate zusätzlich um einen Faktor $\propto T^2$. Also:

$$\begin{aligned} \rho(T) &= \rho_0 + aT^5, & \text{falls } T \lesssim \Theta_D \\ \rho(T) &= \text{const} + bT, & \text{falls } T \gtrsim \Theta_D \end{aligned}$$

Bei tiefer Temperatur kann die Streuung nur über kleine Streuwinkel erfolgen. In 3D und 2D ist Relaxation dann immer noch erreichbar, die Elektronen müssen jedoch über viele Streuungen 'um die Fermi-Fläche herumlaufen'. In einer Dimension ist dies nicht möglich. Die Fermifläche ist nicht zusammenhängend! In einer Dimension kann man deshalb enorm grosse freie Weglängen erhalten (Mikrometer bis Millimeter).

Diffusion und Leitfähigkeit des Fermi-Gases

$$\vec{j} = -\sigma \vec{\nabla} \mu_E / q, \quad \mu_E := \mu - q\phi$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} - (\sigma/q) \vec{\nabla} \mu$$

Benutze das Fermi-Dirac Integral $F_{1/2}$ und $n = n_0 F_{1/2}(\mu/kT)$, um $\nabla \mu$ durch ∇n auszudrücken. Man erhält die Relation:

$$D = \frac{2k_B T \sigma}{e^2 n_0 F_{-1/2}(\mu/k_B T)} \quad (4.19)$$

Wir drücken jetzt σ durch die Beweglichkeit b aus:

$$\sigma = nqb = n_0 F_{1/2}(x) qb, \quad x := \mu/k_B T$$

Einsetzen in 4.19 ergibt für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = b \frac{2k_B T}{q} \left. \frac{F_{1/2}(x)}{F_{-1/2}(x)} \right|_{x=k_B T}$$

Boltzmann: $F_{1/2} \rightarrow \exp(x)$
 $F_{-1/2} \rightarrow 2 \exp(x), \quad \rightarrow$

$$D_{\text{Boltzmann}} = b \frac{k_B T}{q}$$

Fermi: $F_{1/2} \rightarrow (4/3\sqrt{\pi})x^{3/2}$
 $F_{-1/2} \rightarrow (4/\sqrt{\pi})x^{1/2}, \quad \rightarrow$

$$D_{\text{Fermi}} = b \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{q} \right)$$

Die Gleichung 4.19 lässt sich auch in folgender Form schreiben:

$$\sigma = \frac{q^2}{2k_B T} n_0 F_{-1/2}(x) D$$

Da $n_0 F_{-1/2}/2 = n_0 \partial_x F_{1/2}(x)$ und da $\rho(\mu) = \partial n / \partial \mu = (n_0/kT) \partial_x F_{1/2}$ folgt die wichtige Gleichung:

$$\sigma = e^2 D \rho(E_F), \quad d = 1, 2, 3! \quad (4.20)$$

Vergleiche mit der Formel 4.5. Offenbar gilt:

$$\rho(E_F) = \frac{n}{k_B T} \text{ klassisch, und } \rho(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \text{ Fermi-Gas}$$

Die elektrische Leitfähigkeit ist proportional zur Zustandsdichte am 'Fermi-Niveau' und zum Diffusionskoeffizienten.

Die Einstein-Relation

Die Gleichung 4.20 ist die Einstein-Relation. Die Herleitung, die wir oben angegeben haben, ist etwas umständlich (Fermi-Integrale). Man kann die Einstein-Relation auch direkt aus thermodynamischen Überlegungen erhalten. Wir wissen, dass sich der elektrische Strom (bei konstanter Temperatur) aus zwei Anteilen zusammensetzt: dem Diffusions- und Feldstrom, die durch einen Gradienten in der Teilchenzahlkonzentration resp. des elektrostatischen Potentials ϕ hervorgerufen werden. Die Ursache beider Stromanteile liegt in der Ortsabhängigkeit des elektrochemischen Potentials:

$$\mu_E := \mu + e\phi$$

Der totale elektrische Strom lautet:

$$\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}} + eD \vec{\nabla} n, \quad \text{wobei } \vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla} \phi$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$\vec{\nabla} \mu_E \equiv 0 \quad \text{und} \quad \vec{j} \equiv 0$$

Aus der ersten Gleichung erhalten wir: $\vec{\nabla} \mu + e\vec{\mathcal{E}} = 0$. Unter Berücksichtigung der Gleichung $\vec{\nabla} n = \rho(E_F) \vec{\nabla} \mu$ erhalten wir daraus: $\vec{\nabla} n = -\rho(E_F) e \vec{\mathcal{E}}$.

Aus der zweiten Gleichung folgt: $\sigma \vec{\mathcal{E}} = -eD \vec{\nabla} n$, und daher insgesamt die Einstein-Gleichung (allgemeine Gleichung!).

$$\sigma = e^2 \rho(E_F) D$$

Setzen wir diese Beziehung in die Gleichung für den elektrischen Strom \vec{j} ein, dann erhalten wir die uns bekannte Gleichung:

$$\vec{j} = \sigma \vec{\nabla} (\mu_E / e) \quad (4.21)$$

Quantentransport in Nanostrukturen

Wir nehmen weiterhin an, dass T konstant ist und viel kleiner als E_F . In der Gleichung 4.21 wir explizit angenommen, dass lokal ein spezifischer Widerstand $\rho := \sigma^{-1}$ definiert werden kann. In Nanostrukturen spielt die quantenmechanische Natur eine wichtige Rolle: die Lokalität geht verloren. Sie wissen, dass Quantensystem nur durch Observablen experimentell zugänglich sind. Die Messgröße ist immer eine makroskopische. Deshalb macht es keinen Sinn, das Quantensystem unabhängig und isoliert zu betrachten. Wir untersuchen im folgenden einen eindimensionalen Quantendraht, der über 'grosse' Kontakte (Elektronenreservoirs) mit der Makrowelt in Verbindung steht. Betrachten sie dazu die Figur 4.27. Die Kontakte

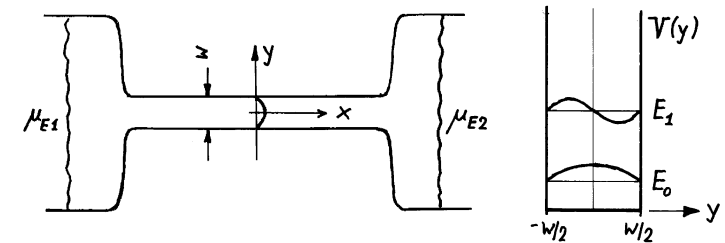


Fig 4.27 Links: Eindimensionaler Quantendraht in Kontakt mit Elektronenreservoirs links und rechts. Im Draht können sich die Elektronen frei in die x -Richtung bewegen, während ihre Bewegung in die y -Richtung (Drahtbreite) eingeschränkt ist. Letzteres wird durch einen Potentialtopf der Breite w bewirkt. Ein einfaches Beispiel eines solchen 'confinement potential' ist rechts wiedergegeben.

sind je für sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Sie legen das elektrochemische Potential links (μ_{E1}) und rechts (μ_{E2}) fest. Bei gleichem Kontaktmaterial (was wir hier voraussetzen) unterscheiden sich diese Potentiale um die angelegte Spannung: $\mu_{E1} - \mu_{E2} = e\phi$.

Die durch den Potentialtopf erzwungene Einschränkung der transversalen Bewegung in die y -Richtung führt zur Quantisierung der transversalen Energie. Die Energieeigenwerte lauten:

$$E(\nu, k) = E_\nu + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

Hierin ist k der Wellenvektor in die x -Richtung und E_n sind die Eigenwerte der quantisierten transversalen Bewegung. Die Dispersionsrelation ist in der Figur 4.28 skizziert. Der Quantendraht kann als Wellenleiter für

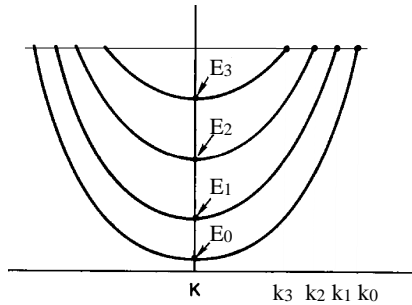


Fig 4.28 Eindimensionale 'Bänder' eines Quantendrahtes.

Elektronen angesehen werden. Wie für Lichtleiter erzeugt die laterale Einschränkung Moden, die im Fall von Elektronen auch Teilbänder genannt werden. Der n -te Mode hat den Energie-'cut-off' E_n .

Wir betrachten zuerst den einfachsten Fall. Es soll keine Streuung im Draht erfolgen (ballistischer Transport). Da keine Streuung erfolgt, gibt es keine Relaxation im Draht. Deshalb muss der elektrische Transport *im* Draht verlustfrei vor sich gehen. Dennoch besitzt ein solcher Draht einen endlichen intrinsischen Widerstand. Es ist daher nicht möglich, diesen Widerstand durch Summation über kleine Längenelemente unter Benutzung eines spezifischen Widerstandes zu erhalten. Das Ohm'sche Gesetz ist nicht mehr gültig. In dieser Situation erfolgt die Dissipation in den Kontakten. Dennoch wird der Widerstand durch Eigenschaften des Quantendrahtes bestimmt.

Die lokale Gleichung $\vec{j} = \sigma \vec{\nabla}(\mu_E/e)$ muss in eine nichtlokale Gleichung verallgemeinert werden. In Analogie:

$$I = G (\Delta\mu_E/e) \quad (4.22)$$

Die Größen, die den Leitwert G definieren, sind makroskopische Messgrößen: der Strom I und der Unterschied im elektrochemischen Potential der beiden Kontakte.

Beachte: Die Gleichung 4.22 ist allgemeiner als die lokale Gleichung 4.21. Man erhält die lokale als Spezialfall von 4.22, falls das Gesetz von Ohm gilt, d.h. falls das System in unabhängige Teilsysteme zerlegt werden kann (Es hat 10 Jahre gebraucht, um die letzte Gleichung zu verstehen).

Elektrischer Widerstand eines idealen Quantendrahtes

Bei tiefen Temperaturen gibt es nur elastische Streuung. Dies wollen wir im folgenden immer voraussetzen. Zunächst gehen wir noch einen Schritt weiter: Im Quantendraht kann die Streuung vernachlässigt werden (mit Ausnahme der elastischen, spekulären Streuung an den Wänden). In den Reservoirs hingegen müssen die Elektronen jedoch effektiv streuen, so dass ein thermodynamisches Gleichgewichtspotential definiert werden kann. Die elektrochemischen Potentiale seien μ_{E1} (links) und μ_{E2} rechts, Figur 4.27. Die makroskopischen Kontakte sind aus demselben Material gefertigt. Deshalb unterscheiden sich die elektrochemischen Potentiale nur durch den elektrostatischen Potentialunterschied: $\mu_{E1} - \mu_{E2} = e\Delta\phi$. Wir untersuchen den Beitrag zum elektrischen Strom, der von einem Teilband herrührt, das (partiell) besetzt sein muss (Figur 4.29). Annahme: Jedes Elektron, das z.B. von links mit einer bestimmten Geschwindigkeit in den 'Wellenleiter' hineinläuft wird mit absoluter Sicherheit im rechten Reservoir verschwinden: es gibt keine Reflektion. Unter dieser Annahme kann der elektrische Strom leicht angegeben werden (betrachten sie dazu die Figur 4.29).

$$I = \frac{2e}{2\pi} \int_0^\infty dk \tilde{f}(E - \mu_{E1}) (1 - \tilde{f}(E - \mu_{E2})) v(k)$$

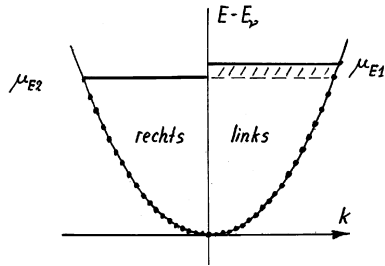


Fig 4.29 Besetzung der k -Werte in den beiden Reservoirs.

Die Fermi-Dirac-Verteilung \tilde{f} ist hier geschrieben als:

$$\tilde{f}(\epsilon) = \frac{1}{e^{-\epsilon/kT} + 1}$$

Im Grenzfall $kT \ll E_F$ gilt:

$$I = \frac{e}{\pi} \int_{k_1}^{k_2} v(k) dk, \text{ wobei } \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} := \mu_{Ei} - E_v$$

Da $dE = dk \hbar^2 k/m$ und $v = \hbar k/m$ folgt:

$$I = \frac{e}{\pi} \int_{k_2}^{k_1} v(k) dk = \frac{2e}{2\pi\hbar} \int_{\mu_{E2}}^{\mu_{E1}} dE = \frac{2e}{h} \Delta\mu_E$$

Der elektrische Strombeitrag pro Teilband ist konstant (unabhängig vom Modenindex) und gegeben durch:

$$I = \frac{2e}{h} \Delta\mu_E$$

Für den Leitwert G gilt analog:

Der Beitrag zum elektrischen Leitwert pro Teilband ist konstant (unabhängig vom Modenindex) und gegeben durch:

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \quad (4.23)$$

Für N besetzte Teilbänder, d.h. $E_F \geq E_{N-1}$, folgt das berühmte Resultat des quantisierten Leitwertes:

$$G = \frac{2e^2}{h} N \quad (4.24)$$

Dieses Resultat gilt, falls keine Mischung zwischen den Moden vorkommt (durch Streuung) und falls jedes einlaufende Elektron mit absoluter Sicherheit transmittiert wird.

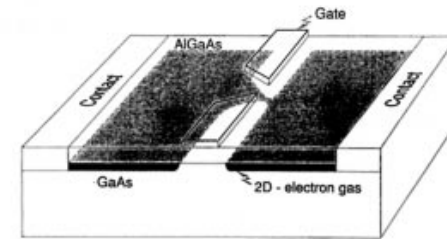


Fig 4.30 Schematische Darstellung eines Quanten-Punktkontaktes, der in einem zwei-dimensionalen Elektronengas (dunkel) durch elektrostatische Steuerelektroden (gate) definiert wird.

Die Formel von Landauer und Büttiker

Die Gleichung 4.24 ist ein Spezialfall der Landauer-Büttiker Gleichung. Die Annahme, dass die Elektronen ungestreut (ballistisch) durch den

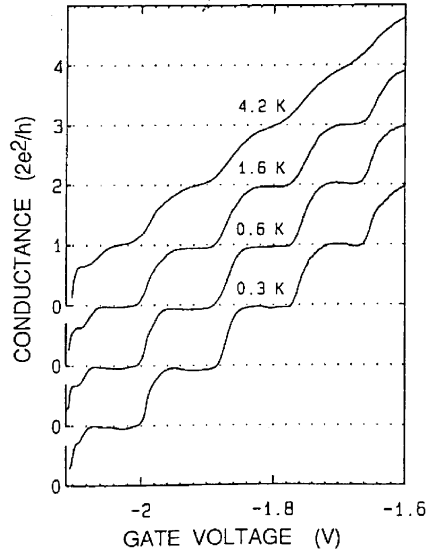


Fig 4.31 Der gemessene Leitwert an einem Punktkontakt in Abhängigkeit von der Spannung an der Steuerelektrode (Breite der Öffnung des Kontaktes).

Wellenleiter gelangen, lassen wir fallen. Als einfaches Modell betrachten wir den Draht in der Figur 4.32. Wir lassen also *elastische* Streuung nur innerhalb des Drahtes zu. Die Temperatur sei zunächst $T \ll E_F$. Eine von links einfallende Welle ψ_n^i im Mode n , die ein Elektron beschreibt, das aus dem linken Reservoir stammt, kann nun entweder reflektiert (ψ^r) oder transmittiert (ψ^t) werden:

$$\begin{aligned}\psi_n^i &= \Phi_n e^{ik_n x} \quad n = \text{Moden-Index} \\ \psi^r &= \sum_p r_{np} \Phi_p e^{-ik_p x} \\ \psi^t &= \sum_m t_{nm} \Phi_m e^{ik_m x}\end{aligned}$$

Hierin sind r_{np} Reflektions- und t_{nm} Transmissionskoeffizienten. Die für die Streuung zulässigen k -Werte erhält man aus der Energiegleichung für

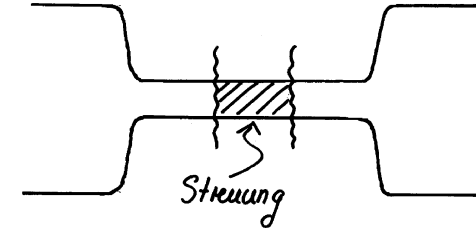


Fig 4.32 Quantendraht analog zur Figur 4.27. Im mittleren schraffierten Bereich des Drahtes besteht die Möglichkeit, dass Elektronen vom einen Teilband ins andere streuen.

die Teilbänder unter Berücksichtigung, dass nur elastische Streuung zugelassen wird:

$$E(v, k) = E_v + \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m} \equiv E_F$$

Es gibt genau soviel k -Werte, wie es Teilbänder gibt, die am Ladungstransport partizipieren. In der Figur 4.28 sind es vier solche k -Werte. Die Reflektions- und Transmissionsmatrizen haben in diesem Beispiel also die Dimension 4×4 .

Das einzige, was sich für die Berechnung des Stromes ändert, ist die effektive Geschwindigkeit. Wir benötigen den Erwartungswert von v im Zustand ψ^t :

$$\begin{aligned}\langle v \rangle_{\psi^t} &= \frac{\hbar}{m} \sum_{m, m'} k_m \langle t_{n, m'} \Phi_{m'} e^{ik_{m'} x}, t_{nm} \Phi_m e^{ik_m x} \rangle \\ &= \sum_m |t_{nm}|^2 v_m \Rightarrow\end{aligned}$$

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n, m=1}^N |t_{nm}|^2$$

Dies ist die Gleichung von Landauer und Büttiker. Häufig erscheint sie etwas anders dargestellt:

$$G = \frac{2e^2}{h} Sp(t^\dagger t) \quad (4.25)$$

oder in folgender Form:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n, \quad \text{mit } T_n = \sum_{m=1}^N |t_{nm}|^2 \quad (4.26)$$

In der letzten Gleichung gibt T_n die Wahrscheinlichkeit an, dass ein im Mode n einfallendes Elektron transmittiert wird. Für den idealen Quantendraht ist T_n entweder eins oder null. Eine hinreichende Bedingung für die Idealität ist das Verschwinden von 'Rückstreuung'!

Obige Formel kann auf endliche Temperatur erweitert werden:

$$G = \frac{2e^2}{h} \left[- \int_0^\infty \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) T(E) dE \right]$$

$T(E)$ ist der *totale* energieabhängige Transmissionskoeffizient: $T = \sum T_n$.

Die Formel beschreibt den experimentell messbaren Leitwert eines Quantensystems, das über *zwei* Kontakte mit der 'Makrowelt' in Verbindung steht. In diesem Zusammenhang spricht man auch von einer sog. Zweipunktmessung. Die Berechnung des elektrischen Widerstandes ist auf ein Streuproblem zurückgeführt. Dieses Konzept kann auf mehrere makroskopische Kontakte verallgemeinert werden (generalized Landauer-Büttiker). Sei $T_{i \rightarrow j}$ der totale (energieabhängige) Transmissionskoeffizient, um vom Kontakt i zum Kontakt j zu gelangen. Die Kontakte seien über

ideale Wellenleiter mit dem allgemeinen Streugebiet verbunden. Die Verbindung zum Kontakt i enthalte N_i besetzte Quantenkanäle, die zum Strom beitragen. Gemäss obiger Herleitung ist der Strom bei zwei Kontakten (1 und 2) durch

$$I_1 = -I_2 = \frac{2e}{h} T \cdot (\mu_1 - \mu_2), \quad \text{gegeben.}$$

Hierin wird implizit angenommen, dass $T \equiv T_{1 \rightarrow 2} \equiv T_{2 \rightarrow 1}$. Um die Gleichung zu verallgemeinern, schreiben wir sie zuerst in symmetrischer Form:

$$I_1 = \frac{2e}{h} (T_{1 \rightarrow 2} \mu_1 - T_{2 \rightarrow 1} \mu_2)$$

Die Verallgemeinerung ist nun ganz einfach:

$$I_i = \frac{2e}{h} \sum_{j(\neq i)} (T_{i \rightarrow j} \mu_i - T_{j \rightarrow i} \mu_j) \quad (4.27)$$

Wir schreiben diese Gleichung noch etwas um:

$$I_i = \frac{2e}{h} \left\{ \mu_i \sum_{j(\neq i)} T_{i \rightarrow j} - \sum_{j(\neq i)} T_{j \rightarrow i} \mu_j \right\}$$

Da

$$\sum_j T_{i \rightarrow j} = N_i = T_{i \rightarrow i} + \sum_{j \neq i} T_{i \rightarrow j} \quad \text{folgt:}$$

$$I_i = \frac{2e}{h} \left[(N_i - R_i) \mu_i - \sum_{j(\neq i)} T_{j \rightarrow i} \mu_j \right], \quad R_i := T_{ii} \quad (4.28)$$

$$N_i = R_i + \sum_{j \neq i} T_{i \rightarrow j} \quad (4.29)$$

Die letzten beiden Gleichungen verallgemeinern den Maschen- und Knotensatz der Elektrostatik. Die Gleichungen können leicht qualitativ interpretiert werden: Wir betrachten den Strom (Gleichung 4.28) im Kontakt i in Einheiten von $2e/h$. Jeder der N_i -Eingangskanäle liefern den gleichen Stromanteil. Daher injiziert der Kontakt den Strom $N_i\mu_i$. Davon wird $R_i\mu_i$ zurückreflektiert. Die anderen Kontakte reduzieren den Strom um den Beitrag $\sum_{j(\neq i)} T_{j \rightarrow i}\mu_j$, der in den Kontakt i transmittiert wird. Die zweite Gleichung 4.28 ist ein Erhaltungssatz, der aus der Stromerhaltung in der Zuleitung folgt.

Anwendungen: Quanten-Hall-Effekt, Mesoskopische Physik!

Bewegung im Magnetfeld: B) Landau Quantisierung

Quantenmechanische Bewegung von freien Elektronen im konstanten Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$. Die Bewegung in die z -Richtung wird durch das Magnetfeld nicht beeinflusst. Dieser Energieanteil ist daher:

$$E_z = \frac{(\hbar k_z)^2}{2m}$$

In der xy -Ebene bewegen sich die Elektronen auf Kreisbahnen, d.h. sie oszillieren. Quantenmechanisch entspricht dies einem harmonischen Oszillator, so dass dieser Energieanteil von

$$\begin{aligned} E_{xy} &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad \text{in} \\ E_{xy} &= \hbar\omega_c(\nu + 1/2) =: E_\nu \quad \text{übergeht.} \end{aligned}$$

Im Magnetfeld sind k_x und k_y keine Quantenzahlen mehr (nicht erhalten). An ihrer Stelle tritt ν mit einem bestimmten Entartungsgrad.

Wir definieren die Querschnittsfläche

$$S := \pi (k_x^2 + k_y^2) ,$$

die entsprechend der kinetischen Energie nun quantisiert ist:

$$S_\nu = \frac{2\pi eB}{\hbar} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) .$$

Interpretation: Die ursprünglich im \vec{k} -Raum gleichverteilten Zustände fallen im quantisierten Fall auf Zylinder, die *Landau-Zylinder* genannt werden (Figur 4.33). Es gilt:

$$S_{\nu+1} - S_\nu = 2\pi \frac{eB}{\hbar}$$

Bei kleinen Feldern liegen diese Zylinder sehr dicht beieinander, bei grossen Feldern laufen sie auseinander.

Da sich die Elektronen nur noch in einer Richtung frei bewegen können, erhalten wir eindimensionale Energiebänder (Figur 4.34).

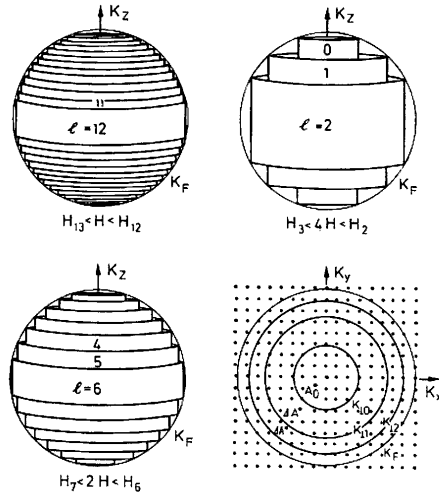


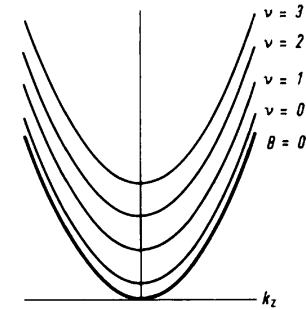
Fig 4.33 Landau-Zylinder.

Jedes dieser Teilbänder liefert einen Beitrag zur Zustandsdichte, der proportional zu

$$\rho_v(E) \propto (E - E_v)^{-1/2}, \quad E \geq E_v \text{ ist.}$$

Die totale Zustandsdichte ist in der Figur 4.35 wiedergegeben. Aus der Zustandsdichte ist leicht folgendes einzusehen: Falls die Fermi-Energie zwischen zwei Spitzen der Zustandsdichte liegt, dann ist die totale Energie kleiner als im magnetfeldfreien Fall. Liegt E_F gerade unterhalb einer Spitze, dann ist die totale Energie mit der klassischen vergleichbar. Wir erwarten daher, dass die totale Energie U mit zunehmendem Magnetfeld oszilliert. Da die magnetische Suszeptibilität der Ableitung $\partial U / \partial H$ entspricht, gilt das auch für diese Grösse. Die Oszillation in der magnetischen Suszeptibilität ist der *de Haas van Alphen Effekt*.

Wir skizzieren hier kurz die allgemeine, für freie Elektronen gültige Her-



Eindimensionale magnetische Teilbänder. Fig 4.34

leitung: Der Hamiltonoperator \mathcal{H} lautet:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2$$

Hierin ist $\vec{p} = (\hbar/i)\vec{\nabla}$ der Impulsoperator, \vec{A} das Vektorpotential, d.h. $\vec{\nabla} \wedge \vec{A} = \vec{B}$ und $\vec{B} = (0, 0, B)$ das Magnetfeld. Das Vektorpotential lautet: $\vec{A} = (0, Bx, 0)$. Um die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen, macht man den Ansatz für die Wellenfunktion Ψ :

$$\Psi := e^{i(k_y y + k_z z)} \phi(x)$$

Einsetzen ergibt eine neue Differentialgleichung für die (eindimensionale) Funktion $\phi(x)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \phi'' + \frac{m\omega_c^2}{2} (x - x_0)^2 \phi = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \phi$$

Diese Differentialgleichung entspricht dem harmonischen Oszillator. Lösungen sind Hermite'sche Funktionen. Beachte: x_0 ist ein Parameter $\phi(x) = \phi_{x_0}(x)$, der mit k_y zusammenhängt:

$$x_0 = \frac{\hbar k_y}{eB}$$

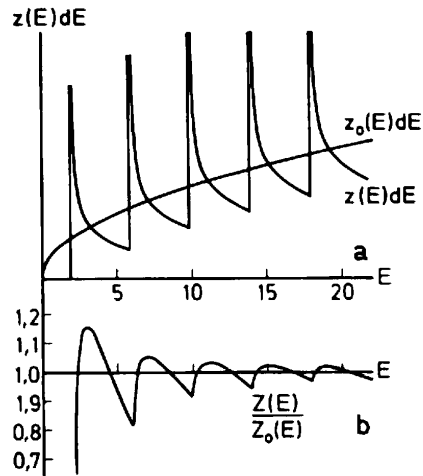


Fig 4.35 a) Energieabhängigkeit der Zustandsdichte für $\vec{B} \neq 0$ und $\vec{B} = 0$. b) Verhältnis der Zahl der Zustände unterhalb der Energie E im Magnetfeld zu der Zahl ohne Magnetfeld.

x_0 entspricht dem Zentrum der Wellenfunktion. Die Eigenwerte des harmonischen Oszillators kennen wir bereits, und wir sehen unmittelbar, dass das Resultat mit der qualitativen Überlegung übereinstimmt.

Wir können nun den Entartungsgrad eines magnetischen Teilbandes bestimmen. Das Grundgebiet in der xy -Ebene sei durch die beiden Längen L_x und L_y gegeben. Das Zentrum der Wellenfunktion x_0 muss innerhalb des Grundgebietes liegen:

$$-L_x/2 \leq x_0 \leq L_x/2$$

Dadurch ist aber auch k_y auf einen Bereich der Grösse eBL_x/\hbar beschränkt. Da es auf der k_y -Achse im Abstand $2\pi/L_y$ jeweils einen (Spin nicht mitgezählt) Zustand gibt, ist der Entartungsgrad gegeben durch:

$$\frac{eBL_xL_y}{2\pi\hbar} = \frac{\Phi}{\Phi_0}, \text{ wobei: } \Phi_0 := \frac{h}{e}$$

Hierin ist Φ der totale magnetische Fluss durch das Grundgebiet und $\Phi_0 = h/e$ das sogenannte magnetische Flussquantum.

Jedes magnetische Teilband (magnetic Landau-subband) enthält pro Flussquantum einen Zustand.

In der z -Richtung haben wir $(L_z/2\pi)dk_z$ -Zustände im Intervall k_z . Die Zustandsdichte (pro Volumeneinheit und pro Teilband) ist somit:

$$\rho(\nu, k_z)dk_z = \frac{2eB}{(2\pi)^2\hbar}dk_z$$

Mit Hilfe von

$$E(\nu, k_z) = E_\nu + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

lässt sich die Zustandsdichte durch die Energie ausdrücken. Dies ist in der Figur 4.35 dargestellt.

Was passiert nun, wenn wir von einem *zweidimensionalen* Elektronengas ausgehen? Das Magnetfeld stehe senkrecht auf dem Leiter. Die Elektronen können sich nur noch in der xy -Ebene bewegen, die Quantenzahl k_z ist überflüssig. Ein solches Elektronengas (2DEG) kann in Heterostrukturen realisiert werden. Anschaulich wird ein schmaler Potentialtopf senkrecht zur xy -Ebene generiert und die Elektronen kondensieren in den niedrigsten Eigenzustand dieses Topfes. Da wir k_z nun nicht mehr berücksichtigen müssen, lauten die Energieeigenwerte nun:

$$E(\nu) := E_0 + \hbar\omega_c(\nu + 1/2).$$

Das Energiespektrum ist diskret mit einer Entartung, die derjenigen der magnetischen Teilbänder entspricht. Diese Zustände nennt man auch *Landau levels*. Die Zustandsdichte besteht idealerweise aus delta-Funktionen.

Nach unserer einfachen Herleitung im Drude-Bild ist der Hall-Widerstand gegeben durch:

$$R_H = \frac{B}{ne} \quad n = \text{2D-Elektronenkonzentration}$$

Falls genau p Landau-Niveaus vollständig besetzt sind, ergibt sich für die Elektronenkonzentration $n = 2pBe/h$, \implies

$$R_H = \left(\frac{h}{2e^2}\right) \frac{1}{p} \quad p = 1, 2, 3 \dots \quad (4.30)$$

Dies ist die Ursache des quantisierten Hall-Effektes. Der inverse Widerstand (Leitwert) kommt quantenmechanisch nur in Vielfachen des Quantenleitwertes $2e^2/h$ vor. Der Quantenwiderstand R_Q wird manchmal auch '1-Klitzing' genannt zu Ehren des Entdeckers dieses (unerwarteten) Quantenphänomens.

Bemerkungen: Fraktionaler Quanten-Hall-Effekt, Landau-Büttiker und eindimensionale Randzustände.

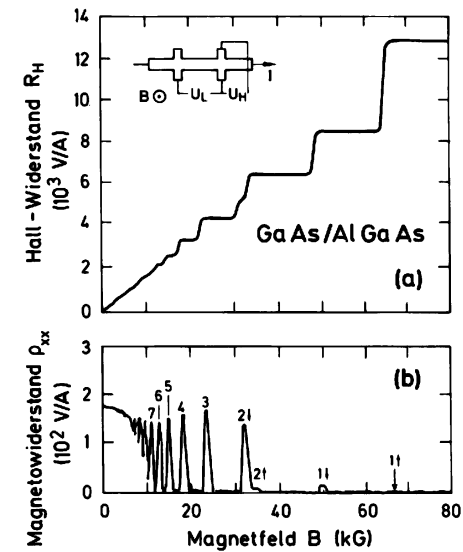
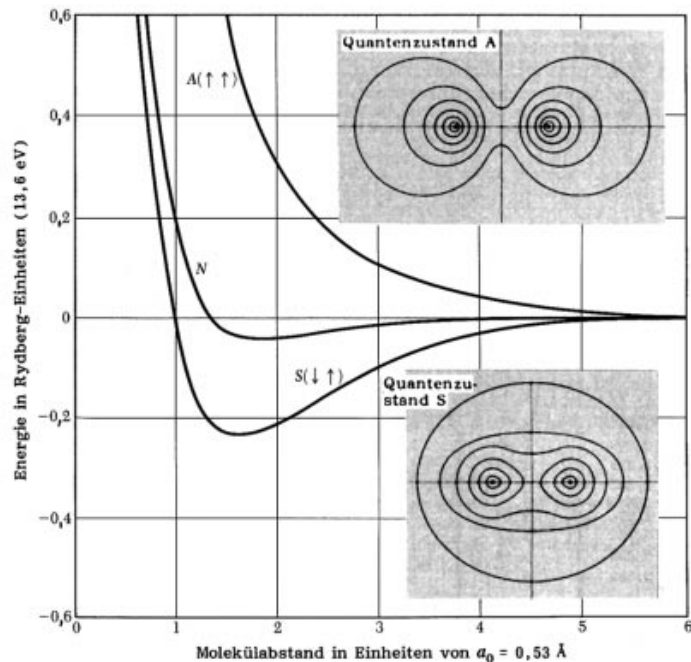


Fig 4.36 Zum Quanten-Hall-Effekt.

5. Energien und Bindungen der Festkörper



5 Energien und chemische Bindungen des Festkörpers

Die chemische Bindung beruht auf der elektromagnetischen Wechselwirkung der Valenzelektronen. Ist die Zahl der nächsten Nachbaratome gleich der Anzahl der Valenzelektronen, so lässt sich die Bindung durch ein Paar von Elektronen beschreiben, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen benachbarten Atomen gross ist. Dies ist die sog. *kovalente Bindung*. Kristalle bestehend aus Atomen mit stark unterschiedlicher Elektronegativität können eine *Ionenbindung* eingehen. Die Elektronen sind dann lokalisiert am Ort der jeweiligen Atome. Im Falle der *metallischen Bindung* gibt es delokalisierte Elektronen, die mit mehreren Atomen wechselwirken (respektive mit dem ganzen Kristall). Weitere sehr viel schwächere Bindungsformen sind die *van der Waals-Bindung* und die *Wasserstoffbrückenbindung*.

Unter der *Bindungsenergie* versteht man die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um den Kristall in seine Bestandteile zu zerlegen. Die Bestandteile sind wie folgt definiert: Einen Molekülkristall zerlegt man in Moleküle, einen Ionenkristall in seine Ionen und einen 'Atomkristall' in seine Atome.

Die Definition für den Ionenkristall ist etwas willkürlich, da viele Festkörper partiell ionische Bindungen besitzen. Universeller wäre es, den Körper in neutrale Atombestandteile zu zerlegen.

Man beachte, dass die quantenmechanische Nullpunktsenergie die Bindungsenergie reduziert.

Um die Bindungsenergie zu berechnen, muss im allgemeinen der Grundzustand eines quantenmechanischen Vielkörperproblems gelöst werden. Dies ist schwierig und auch mit schnellen Computern zeitaufwendig. Vollständige Ionenkristalle bilden eine Ausnahme. Es genügt in guter Näherung, nur das ionisierte Atom quantenmechanisch zu behandeln und die elektrostatische Wechselwirkung klassisch zu ermitteln.

Bei einem Edalgaskristall, der nur durch van der Waals Kräfte zusammengehalten wird, genügt es diese Kräfte paarweis aufzusummieren.

5.1 Repetitorium Quantenmechanik

In der Quantenmechanik wird der Phasenraums der klassischen Mechanik durch einen Hilbertraum \mathcal{H} ersetzt. Ein physikalischer Zustand zur Zeit t wird durch ein Element $\Psi(t) \in \mathcal{H}$ beschrieben, das auf eins normiert ist.

Die zeitliche Entwicklung des Zustandes gewinnt man aus der *Schrödingergleichung*:

$$i\hbar\partial_t\Psi = H\Psi, \text{ wobei } H = H^\dagger \text{ (selbstadjungiert)}$$

H ist der Hamiltonoperator: $H : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$.
Da $H = H^\dagger$ bleibt die Norm von $\Psi(t)$ erhalten:

$$\|\Psi(t)\|^2 = (\Psi(t), \Psi(t)) = \|\Psi(0)\|^2 =: 1$$

(Betrachte dazu $\partial_t(\Psi(t), \Psi(t))!$)

Zu jeder Messgrösse (Observablen) gibt es einen Operator $\mathcal{O} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, der selbstadjungiert (hermitesch) ist. Der Messwert zu \mathcal{O} im Zustand Ψ ist gegeben durch:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = (\Psi, \mathcal{O}\Psi) \in \mathbf{R}$$

Der Hamiltonoperator ist die Observable der Energie.

Falls $H(t) = H(0), \forall t$, folgt durch einen Separationsansatz $\Psi(t) = \psi \exp(iEt/\hbar) \Leftrightarrow$

$$H\psi = E\psi; \quad E \in \mathbf{R} \text{ (Eigenwertproblem)}$$

Da die Operatoren hermitesch sind, ist es zweckmässig die Bra-Ket-Notation für das Skalarprodukt zu verwenden, d.h.

$$\langle \phi | \mathcal{O} | \psi \rangle := (\phi, \mathcal{O}\psi)$$

Um eine konkrete Darstellung zu erhalten, benötigen wir einen vollständigen Satz von orthonormierten Basisfunktionen von \mathcal{H} . Sei $\{\phi_k\}$ ein solches Basissystem. Wir betrachten die Projektionen (Koordinatenabschnitte) bezüglich dieser Basis:

$$\sum_j \langle \phi_k | H | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \psi \rangle = E \langle \phi_k | \psi \rangle$$

Für ein 'Teilchen', das sich im euklidischen Raum \mathbf{R}^3 bewegt, benutzt man üblicherweise die Ortsdarstellung. Die Basisfunktionen sind Dirac'sche Deltafunktionen: $|\vec{x}\rangle := \delta(\cdot \leftrightarrow \vec{x})$. Da der Energieoperator (Hamiltonoperator) für ein Teilchen keine nichtlokalen Terme enthalten kann, ist $\langle \vec{y} | H | \vec{x} \rangle = H(\vec{y})\delta(\vec{y} \leftrightarrow \vec{x})$. Mit der Definition $\psi(\vec{x}) := \langle x | \psi \rangle$ erhalten wir die Schrödingergleichung (stationär) für die *Wellenfunktion* $\psi(\vec{x})$:

$$H(\vec{x})\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}), \quad E \in \mathbf{R}$$

Für ein Teilchen im Potential $V(\vec{x})$ lautet der Hamiltonoperator in der Ortsdarstellung:

$$H(\vec{x}) = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \right), \text{ wobei } \vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$$

Seien A, B zwei Operatoren auf \mathcal{H} . Der Kommutator von A und B ist definiert gemäss:

$$[A, B] := AB \Leftrightarrow BA, \text{ z.B.: } [p_k, x_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{kj}$$

Der Operator \mathcal{O} ist eine Erhaltungsgrösse genau dann, wenn \mathcal{O} mit H kommutiert:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{O} \rangle_{\Psi(t)} \equiv 0 \Leftrightarrow [H, \mathcal{O}] = 0$$

Beispiel: $H = \vec{p}^2/2m$ und $\mathcal{O} := \vec{p}$. Es gilt natürlich $[\vec{p}, H] = 0$, d.h. der Erwartungswert des Impulses ist eine Erhaltungsgrösse. In diesem Fall lassen sich die Eigenvektoren des Hamiltonoperators durch Eigenwerte des Impulsoperators klassifizieren. Dies haben wir getan im letzten Kapitel!

5.2 Quantenmechanik des Festkörpers

Wir betrachten einen allgemeinen Fall und nehmen deshalb an, dass eine bestimmte Anzahl Elektronen pro Atom (Valenzelektronen) im Festkörper mit denselben Elektronen der Nachbaratome überlappen. Da der Kristall als unendlich ausgedehnt angenommen wird, sind diese Elektronen delokalisiert. Im Falle eines Idealkristalls (vorausgesetzt die Struktur ist bekannt) werden die Rumpfelektronen periodisch über den Kristall fortgesetzt. Jeder Atomkern zusammen mit seinen Rumpfelektronen (Ion) wird als starres Gebilde angenommen.

Der Hamiltonoperator besteht aus drei Anteilen: der Energie der Valenzelektronen H_{el} , der Ionen H_{ion} und der Elektron-Ionen-Wechselwirkung H_{el-ion} :

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion}$$

Die Terme lauten explizit:

$$H_{el} = \sum_k \frac{\vec{p}_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} \frac{e^2}{|\vec{r}_k \Leftrightarrow \vec{r}_{k'}|} \quad (5.1)$$

$$H_{ion} = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} V_{ion}(\vec{R}_i \Leftrightarrow \vec{R}_{i'}) \quad (5.2)$$

$$H_{el-ion} = \sum_{k,i} V_{el-ion}(\vec{r}_k \Leftrightarrow \vec{R}_i) \quad (5.3)$$

$\{\vec{R}_i\}$ sind die Positionen der Atome (Ionen) und $\{\vec{r}_k\}$ die der Valenzelektronen. Die Gleichgewichtslagen der Atome seien $\{\vec{R}_i^{(0)}\}$. Wir separieren aus H_{ion} und H_{el-ion} die Anteile bezüglich der Gleichgewichtslagen:

$$H_{ion} =: H_{ion}^{(0)} + H_{ph}; \quad H_{ph} = \text{Gitterschwingungsanteil}$$

$$H_{el-ion} =: H_{el-ion}^{(0)} + H_{el-ph}$$

Also:

$$H = H_{el} + H_{el-ion}^{(0)} + H_{ion}^{(0)} + H_{ph} + H_{el-ph}$$

In der *adiabatischen Näherung* wird die Elektron-Phonon-Wechselwirkung vernachlässigt. Das Elektron- und Ionenproblem kann dann separiert werden:

$$H_1 = H_{el} + H_{el-ion}^{(0)} \quad (5.4)$$

$$H_2 = H_{ion}^{(0)} + H_{ph} \quad (5.5)$$

H_1 beschreibt Elektronen für ein fest vorgegebenes Gitterpotential. Die Positionen der Ionen sind in diesem Problem fixiert (keine dynamische Variablen) und können als Parameter betrachtet werden. H_2 beschreibt das Gitterproblem. Die Positionen der Ionen sind hier die dynamischen Variablen.

Sei $\Psi(\{\vec{r}_k\})$ eine Eigenfunktion von H_1 zum Eigenwert $E(\{\vec{R}_i^{(0)}\})$, dann muss man den Eigenwert als Potential in $H_2 =: H_{ion}$ dazuschlagen.

Wegen ungenügender Rechnerleistung der Computer war es bis vor kurzem nicht möglich, das durch die Gleichungen 5.4 und 5.5 beschriebene Problem selbstkonsistent zu lösen, und dadurch die Kristallstruktur sowie die Bindungsenergie vorherzusagen. Als Anfangsbedingung gibt man vernünftige Atompositionen an und beschränkt sich dann auf die Berechnung des elektronischen Problems. Da die Rechnerleistungen kontinuierlich zunehmen, werden die sogenannten '*ab-initio*'-Methoden, bei denen das gesamte Problem selbstkonsistent gerechnet wird, immer mehr an Bedeutung gewinnen.

Wir nehmen im folgenden an, dass die Atompositionen bekannt sind und wenden uns dem Elektronenproblem zu:

$$H_1 = \sum_k \left(\frac{\vec{p}_k^2}{2m} + V(\vec{r}_k) \right) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} \frac{e^2}{|\vec{r}_k \leftrightarrow \vec{r}_{k'}|} \quad (5.6)$$

Hierbei haben wir folgende Abkürzung eingeführt:

$$V(\vec{r}_k) := \sum_i V_{el-ion}(\vec{r}_k \leftrightarrow \vec{R}_i^{(0)})$$

Hartree Näherung

$$\text{Ansatz: } \Psi := \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\cdots\psi_N(\vec{r}_N) \text{ mit } \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (5.7)$$

Um die Wellenfunktionen näherungsweise zu ermitteln, benutzen wir die Variationsmethode. Dazu muss man zuerst den Erwartungswert \bar{E} der Energie berechnen:

$$\begin{aligned} \bar{E} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3x \psi_i^*(\vec{x}) \left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{x}} + V(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) \quad (5.8) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3x \int d^3y \frac{e^2 |\psi_i(\vec{x})|^2 |\psi_j(\vec{y})|^2}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} \end{aligned}$$

Für die Funktionen ψ_j erhält man eine Differentialgleichung, wenn das Energiefunktional \bar{E} nach diesen Funktionen minimiert wird. Wegen der Nebenbedingungen $\langle \psi_j | \psi_j \rangle = 1$, ergibt das Variationsprinzip:

$$\delta \left(\bar{E} \leftrightarrow \sum_k \epsilon_k \langle \psi_k | \psi_k \rangle \right) = 0, \quad \epsilon_k = \text{Lagrange-Parameter}$$

Aus dieser Gleichung folgt die Hartree Gleichung:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{x}} + V(\vec{x}) + e^2 \sum_{k(\neq j)} \int d^3y \frac{|\psi_k(\vec{y})|^2}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} \right) \psi_j(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x}) \quad (5.9)$$

$$\text{und zudem: } \bar{E} = \sum_{i=1}^N \epsilon_j$$

Die Hartree-Gleichung kann leicht interpretiert werden. Sie hat die selbe Form wie die Schrödingergleichung. Man beachte aber, dass die $\psi_j(\cdot)$ nun *Quasiteilchen* beschreiben, d.h. Elektronen mit Wechselwirkung. Der Produktansatz 5.7 ist der einfachst mögliche Ansatz. Bei diesem Ansatz gehört zu jedem Teilchen eine Funktion ψ , und die totale Energie ist die Summe der Einteilchenenergien. Es ist erstaunlich, dass der grösste Teil der Festkörperphysik in einem solchen *Einteilchenbild* (Quasiteilchen) verstanden werden kann.

Die Gleichung 5.9 ist eine nichtlineare Integrodifferentialgleichung, die im allgemeinen nur numerisch gelöst werden kann.

Bis anhin haben wir das *Pauli Prinzip* nicht berücksichtigt. Wir nehmen nun den Spinanteil als Koordinate $s_j \in \{\pm 1\}$ in den Wellenfunktionen mit. Da Elektronen Fermionen sind, muss die Wellenfunktion Ψ antisymmetrisch sein, wenn zwei Elektronen vertauscht werden. Dies ist erfüllt, wenn Ψ als Produktansatz in der Form einer Slater-Determinante geschrieben wird:

$$\Psi := (N!)^{-1/2} \sum_{\sigma \in \gamma_N} \text{sign}(\sigma) \psi_{\sigma(1)}(\vec{r}_1, s_1) \cdots \psi_{\sigma(N)}(\vec{r}_N, s_N)$$

Der Erwartungswert \bar{E} der Energie in diesem Zustand ist:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3x \psi_i^*(\vec{x}) [\epsilon \hbar^2 \Delta / 2m + V(\vec{x})] \psi_i(\vec{x}) + \quad (5.10) \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3x \int d^3y \frac{e^2 |\psi_i(\vec{x})|^2 |\psi_j(\vec{y})|^2}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} + \\ &\quad \epsilon \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \delta_{s_i, s_j} \int d^3x \int d^3y \frac{e^2 \psi_i^*(\vec{x}) \psi_j^*(\vec{y}) \psi_i(\vec{y}) \psi_j(\vec{x})}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} \end{aligned}$$

Die erste Zeile ist eine Summe von *Einteilchenenergien* im äusseren Potential $V(\cdot)$, wie man es für N *unabhängige* Elektronen erwarten würde.

Der zweite Term beschreibt die klassische *Coulombwechselwirkung* der Elektronenverteilung:

$$= \frac{1}{2} \int d^3x \int d^3y \frac{\rho(\vec{x}) \rho(\vec{y})}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|}, \quad \text{wobei:}$$

$$\rho(\vec{x}) := \epsilon n(\vec{x}) \quad \text{und} \quad n(\vec{x}) := \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{x})|^2$$

Der dritte Term ist die *Austauschenergie*, eine Folge der Antisymmetrie der Wellenfunktion. Dieser Term erniedrigt die Coulombenergie für zwei Teilchen mit parallelen Spin. In diesem Fall sind die beiden Teilchen ununterscheidbar, d.h. die zugehörige Wellenfunktion im Ortsraum muss beim Vertauschen dieser beiden Elektronen antisymmetrisch sein. Dies führt dazu, dass die beiden Elektronen im Mittel etwas weiter voneinander entfernt sind, was die Coulombabstossung verringert.

Anwenden des Variationsprinzips auf das obige Energiefunktional ergibt eine Differentialgleichung für die Funktionen $\psi_j(\cdot)$, die *Hartree-Fock-Gleichung*:

$$\left\{ \epsilon \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{x}} + V(\vec{x}) + e^2 \sum_{k=1}^N \int d^3y \frac{|\psi_k(\vec{y})|^2}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} \right\} \psi_j(\vec{x}) \quad (5.11)$$

$$\Leftrightarrow \sum_{k=1}^N \delta_{s_k, s_j} e^2 \int d^3y \frac{\psi_k^*(\vec{y}) \psi_j(\vec{y})}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} \psi_k(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x})$$

Der spinunabhängige Anteil des Potentials wird als *Hartree-Potential* V_H bezeichnet:

$$V_H(\vec{x}) := e^2 \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|}$$

Der spinabhängige Anteil ist das sogenannte *Austauschpotential*, resp. das

Hartree-Fock-Potential:

$$(U_X \psi_j)(\vec{x}) = \int u_{X,j}(\vec{x}, \vec{y}) \psi_j(\vec{y}) d^3y \quad \text{mit} \quad u_{X,j} := \Leftrightarrow \sum_{k=1}^N \delta_{s_k, s_j} e^2 \frac{\psi_k^*(\vec{y}) \psi_k(\vec{x})}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|}$$

Mit diesen Abkürzungen gilt somit:

$$\left(\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} + V(\vec{x}) + V_H(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}) \right) + (U_X \psi_j)(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x}) \quad (5.12)$$

Diese Gleichungen müssen in einer ‘Selbstkonsistenzschleife’ numerisch gerechnet werden. Der *nichtlokale* Austauschterm birgt dabei grosse Probleme. Es wird deshalb im allgemeinen versucht, ein geeignetes *lokales* Potential für den Austausch zu finden, das dieselbe Physik enthält (aber numerisch natürlich viel einfacher zu handhaben ist).

Das Jellium Modell

(Jellium=geleeartig) Die Ladung der Ionen werden durch eine *konstante* Raumladung $\rho_+ := en_0$ ersetzt. Hierbei ist n_0 die Anzahl der Elektronen N im Grundgebiet Ω dividiert durch das Volumen Ω : $n_0 := N/\Omega$.

Das durch diese Ladungsverteilung erzeugte Potential $V(\vec{x})$ schreibt sich:

$$V(\vec{x}) = \Leftrightarrow e^2 \int_{\Omega} d^3y \frac{n_0}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|}$$

Wir vernachlässigen zunächst den Austauschterm U_X und erhalten aus der Gleichung 5.9 oder 5.11:

$$\left\{ \Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + e^2 \int_{\Omega} \frac{n(\vec{y}) \Leftrightarrow n_0}{|\vec{x} \Leftrightarrow \vec{y}|} d^3y \right\} \psi_j(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x}) \quad (5.13)$$

Die ebenen Wellen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

sind selbstkonsistente Lösungen dieser Differentialgleichung, da

$$n(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}(\vec{x})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} 1 = \frac{N}{\Omega} = n_0$$

Ausserdem gilt für die Energien:

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad \text{und} \quad E = \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k})$$

Das letzte Kapitel über freie Elektronen ist exakt im Jellium-Modell.

Das Jellium-Modell führt zum Problem freier Elektronen, die durch ebene Wellen beschrieben werden können. Dieses Modell liefert erstaunlich gute Näherungen für eine ganze Anzahl von Metallen wie z.B. für Alkalimetalle und Al.

Beispiel: Der aus Photoemissionsspektren gewonnene Wert für die Fermienergie von Natrium ist 3.2 eV. Dies entspricht innerhalb von einem Prozent dem freien Elektronenwert $\hbar^2 k_F^2 / 2m$. Diese genaue Übereinstimmung ist eigentlich erstaunlich, da das periodische Potential in der Nähe der Atomkerne sehr stark ist.

Da wir den Austauschterm bis jetzt vernachlässigt haben, besteht natürlich die (naive) Hoffnung, dass die freie Elektronenrechnung durch Mitnahme dieses Termes verbessert wird. Die ebenen Wellen sind auch Eigenfunktionen zum Austauschpotential:

$$(U_X \psi_{\vec{k}})(\vec{x}) = \frac{e^2}{\Omega} \int_{\Omega} \sum_{\vec{q}} \frac{\exp(i\vec{q} \cdot (\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}))}{|\vec{x} \leftrightarrow \vec{y}|} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{y}} d^3y$$

Die Variablensubstitution $\vec{y} = \vec{x} \leftrightarrow \vec{R}$ ergibt:

$$\begin{aligned} (U_X \psi_{\vec{k}})(\vec{x}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \left\{ \frac{e^2}{\Omega} \sum_{\vec{q}} \int_{\Omega} d^3R \frac{\exp(i\vec{R} \cdot (\vec{q} \leftrightarrow \vec{k}))}{|\vec{R}|} \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \Sigma_X(\vec{k}) \end{aligned}$$

Also

$$\epsilon_{\vec{k}}^{HF} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \Sigma_X(\vec{k}) \tag{5.14}$$

Σ_X beschreibt den Effekt der Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen auf die Dispersionsrelation der Quasiteilchen. Die Funktion Σ_X kann leicht ermittelt werden (siehe z.B. Ashcroft Mermin, Chapter 17):

$$\Sigma_X(\vec{k}) = \frac{e^2}{\pi} F(k/k_F) \text{ wobei: } F(x) = 1 + \frac{1 - x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$$

Aus der Figur 5.1 ist ersichtlich, dass die durch den Austausch verursachte Korrektur in der Dispersionsrelation enorm ist. Ausserdem besteht eine

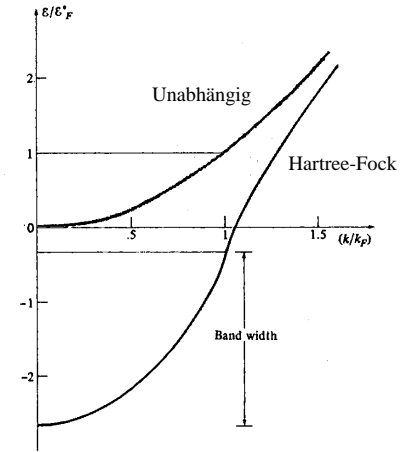


Fig 5.1 Dispersionsrelation für freie, unabhängige Elektronen verglichen mit derjenigen in der Hartree-Fock Näherung.

Singularität bei k_F , was zu völlig falschen Werten z.B. der spezifischen Wärme führt.

Warum ist das Resultat so schlecht? Eine der Ursachen ist das Verhalten des Coulombpotentials, das eine unendlich lange Reichweite besitzt. Dies ist jedoch für ein Festkörper im allgemeinen unphysikalisch, da der 'See' der Elektronen eine Ladung schon über kurze Abstände vollständig abschirmt. Es wäre daher sinnvoller, effektive 'abgeschirmte' Potentiale in der Rechnung anstelle des klassischen Coulombpotentials zu verwenden.

Der zweite Grund für das unphysikalische Resultat liegt daran, dass die Hartree-Fock Gleichung nur *statistische* Korrelationen berücksichtigt, die auf den Austausch identischer Teilchen (Elektronen mit gleichem Spin) zurückzuführen sind. Elektronen mit antiparallelem Spin sollten jedoch auch eine Korrelation aufweisen, da auch hier eine Coulombabstoßung

besteht. Diese Korrekturterme zum Austauschterm werden in der Literatur allgemein als *Elektron-Korrelations-Terme* bezeichnet.

Um die unphysikalische Dispersionsrelation zu vermeiden, hat Slater vorgeschlagen, anstelle des Fock'schen Austauschtermes ein gemittelt *lokales* Austauschpotential in der 'Hamiltongleichung' zu verwenden. Dieses Potential ist der Mittelwert von $\Sigma_X(\vec{k})$:

$$V_X^{\text{Slater}} := \left(\frac{4\pi}{3} k_F^3 \right)^{-1} \int_{|\vec{k}| < k_F} \Sigma_X(\vec{k}) d^3k$$

$$V_X^{\text{Slater}} = \Leftrightarrow \frac{3e^2}{2} \left(\frac{3}{\pi} n \right)^{1/3}, \text{ wobei } n = \text{lokale Elektronendichte}$$

Dies führt zur Differentialgleichung:

$$\left(\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) + e^2 \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|} \Leftrightarrow \alpha V_X^{\text{Slater}} \right) \psi_j(\vec{x}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{x}) \quad (5.15)$$

Der Parameter $\alpha \approx 1$ erlaubt Korrelationen global mitzuberechnen. Die Gleichung 5.15 ist der Ausgangspunkt fast aller *Bandstrukturrechnungen*. Man spricht von der **LDA** Methode (local density approximation).

Einfache Übungsaufgabe zu den Friedel-Oszillationen:
 Betrachte ein eindimensionales Jellium Modell für ein Metall und nehme an, dass an der Stelle $x = 0$ ein Defekt besteht, so dass $\Psi(x = 0) \equiv 0$. Durch Kombination von je zwei ebenen Wellen kann ein vollständiger Satz von Wellenfunktionen konstruiert werden, die der Randbedingung genügen. Die Dispersionsrelation ist identisch zu derjenigen des freien Elektronengases, d.h. $E(\vec{k}) = (\hbar k)^2/2m$. Berechne nun die modifizierte Elektronendichte $n(x)$. Sie sollten folgendes erhalten:

$$n(x) = n_0 \left(1 - \frac{\sin(2k_F x)}{2k_F x} \right)$$

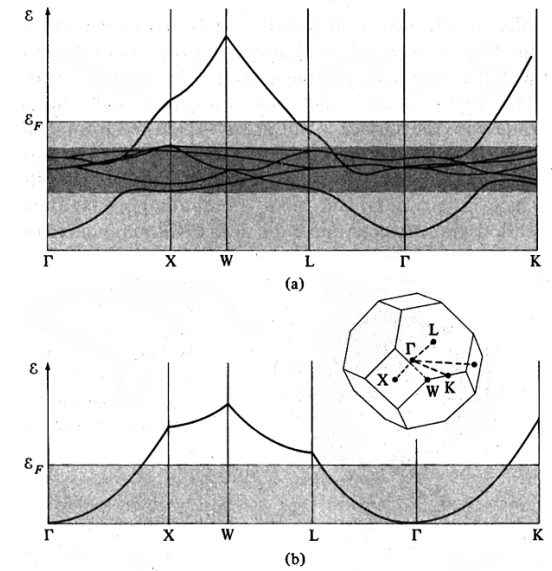


Fig 5.2 Berechnete Bandstruktur für Kupfer a) im Vergleich mit der Lösung für freie Elektronen b).

Diese Oszillationen heissen je nach Kontext *Friedel-Oszillationen* oder Rudermann-Kittel-Oszillationen.

5.3 Die verschiedenen Bindungstypen des Festkörpers

Quantenmechanischen Ursprungs sind die kovalente Bindung, die metallische Bindung und die van der Waals Bindung. Die Ionenbindung kann klassisch verstanden werden.

5.3.1 Die Kovalente Bindung

Diese Bindung ist typisch für die Bindung der Atome in Molekülen, weshalb sie häufig auch als chemische Bindung bezeichnet wird. Sie kann durch Betrachten einfacher Moleküle verstanden werden.

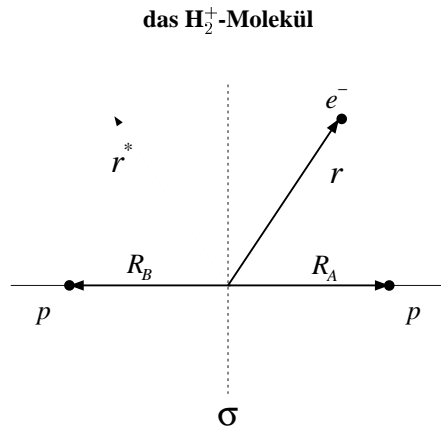


Fig 5.3 Koordinaten der beiden Protonen und des Elektrons im H_2^+ Molekül.

Der Hamiltonoperator für dieses Molekül lautet:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Leftrightarrow \frac{e^2}{|\vec{r} \Leftrightarrow \vec{R}_A|} \Leftrightarrow \frac{e^2}{|\vec{r} \Leftrightarrow \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A \Leftrightarrow \vec{R}_B|}$$

Zur näherungsweisen Lösung bieten sich Linearkombinationen von Wellenfunktionen ψ_i des Wasserstoffatoms an:

$$H\psi_i = \left(\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Leftrightarrow \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right) \psi_i = E_i \psi_i$$

Jede beliebige Funktion kann im Prinzip nach diesen $\{\psi_i\}$'s entwickelt werden. Um den Grundzustand anzunähern, ist es sinnvoll die Grundzustandsfunktionen des H-Atoms zu benutzen. Dies ist die 1s-Wellenfunktion:

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = (\pi a_B^3)^{-1/2} e^{-r/a_B},$$

wobei $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e^2$ (SI-Einheiten) = 0.53 Å der Bohr'sche Atomradius ist.

$$E_{1s} = \Leftrightarrow \left(\frac{1}{2} \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} \text{ (SI)} = \Leftrightarrow 1 \text{ Ry} = \Leftrightarrow 13.6 \text{ eV.}$$

Wir verwenden also den Ansatz

$$\Psi(\vec{r}) := \alpha\psi_A(\vec{r}) + \beta\psi_B(\vec{r}), \text{ wobei: } \psi_{A,B}(\vec{r}) = \psi_{1s}(\vec{r} \Leftrightarrow \vec{R}_{A,B}) \quad (5.16)$$

Diese Methode ist allgemein unter dem Kürzel **LCAO**= 'linear combination of atomic orbitals' bekannt.

Beachte: das H_2^+ -Molekül ist invariant unter der Spiegelung σ (siehe Figure 5.3). Mit dem Spiegelungsoperator P_σ

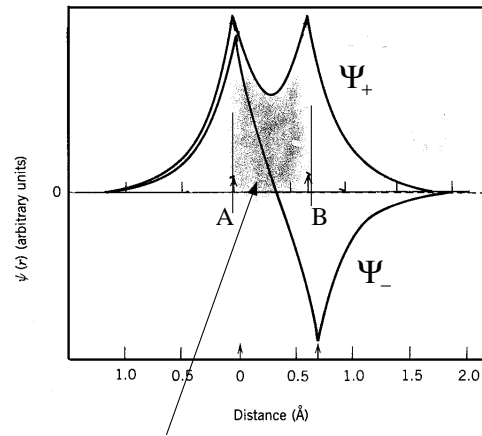
$$P_\sigma : \mathcal{H} \Rightarrow \mathcal{H}; \quad (P_\sigma \phi)(\vec{r}) = \phi(\sigma(\vec{r})) = \phi(\vec{r}^*)$$

folgt, dass H mit P_σ kommutiert: $[H, P_\sigma] = 0$. Die Eigenfunktionen von H können dann nach solchen von P_σ klassifiziert werden (Quantenzahl). Da die Eigenwerte von $P_\sigma = \pm 1$ sind, gibt es die zwei Möglichkeiten:

$$\Psi_\pm(\vec{r}) = N (\Psi_A(\vec{r}) \pm \Psi_B(\vec{r})) \quad (5.17)$$

Die Normierungskonstanten N_\pm werden so gewählt, dass

$$(\Psi_\pm, \Psi_\pm) = 1$$



konstruktive Interferenz

Fig 5.4 Die Amplitude der Wellenfunktionen Ψ_{\pm} längs der Verbindungslinie zwischen den beiden Protonen.

Man berechnet nun die Erwartungswerte der Energien ϵ_{\pm} :

$$\epsilon_{\pm}(R) := \langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle ; \quad R := |\vec{R}_A \leftrightarrow \vec{R}_B|$$

Diese funktionale Abhängigkeit ist eine obere Schranke für die exakt berechnete Energie.

Es gilt natürlich: $\lim_{R \rightarrow \infty} \epsilon(R) = \epsilon \approx 1 \text{ Ry}$

Die symmetrische Kombination führt zu einem *bindenden Zustand* mit der Bindungsenergie $0.13 \text{ Ry} \approx 1.8 \text{ eV}$ (Exp.: 2.8 eV).

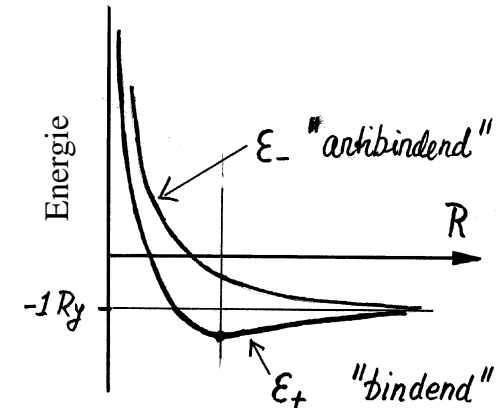


Fig 5.5 Verlauf der Energie als Funktion des Protonenabstandes R .

Es gibt zwei Ursachen für diese Bindung im symmetrischen Zustand Ψ_+ :

- A) Wegen der konstruktiven Interferenz ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nicht nur gross bei den beiden Protonen, sondern auch dazwischen. Dies reduziert die kinetische Energie, da

$$E_{kin} = \frac{1}{2m} (p\Psi, p\Psi) = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\vec{\nabla}\Psi|^2 d^3r$$

- B) Die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomen 'schirmt' die Proton-Proton Coulombabstossung partiell ab.

Die kovalente Bindung kommt durch einen grossen positiven Überlapp von zu benachbarten Atomen gehörenden Atomorbitalen der Valenzelektronen zustande. Dies reduziert die quantenmechanische kinetische Energie der Valenzelektronen und verringert die Coulombabstossung zwischen den Atomkernen. Die Bindungsenergie ist proportional zum Überlapp der Atomwellenfunktionen.

Das Wasserstoff Molekül H₂

Der Hamiltonoperator lautet nun:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + \left(\sum_{j=1,2} \sum_{i=A,B} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_i|} \right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{R}$$

Ansatz von Heitler-London:

$$\Psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N_{\pm} \{ \Psi_A(\vec{r}_1)\Psi_B(\vec{r}_2) \pm \Psi_A(\vec{r}_2)\Psi_B(\vec{r}_1) \}, \text{ wobei:}$$

$$\Psi_{A,B}(\vec{r}) := \psi_{1s}(\vec{r} \Leftrightarrow \vec{R}_{A,B})$$

Beachte: Die so definierte Funktion entspricht qualitativ dem Hartree-Fock Ansatz für die Wellenfunktion eines N-Teilchen Problems.

Für die zwei Funktionen Ψ_{\pm} bestehen die Symmetrien:

$$\Psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_+(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \text{ 'symmetrisch'}$$

$$\Psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi_-(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \text{ 'antisymmetrisch'}$$

Gemäss dem Pauli Prinzip muss daher die Spinfunktion symmetrisch (antisymmetrisch) für Ψ_- (Ψ_+) sein, um eine insgesamt antisymmetrische Wellenfunktion beim Vertauschen identischer Fermionen zu erzielen. Für Ψ_+ ist der Gesamtspin $S = 0$, während $S = 1$ für Ψ_- .

Nun berechnet man wie beim H₂⁺-Molekül die Erwartungswerte der Energien:

$$\epsilon_{\pm}(R) = \langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle$$

Es zeigt sich, dass auch hier die Wellenfunktionskombination, bei der ein grosser 'konstruktiver' Überlapp zwischen den Atomwellenfunktionen besteht, einen bindenden Zustand liefert. Die Bindungsenergie ist näherungsweise proportional zum Betragsquadrat des Überlappingsintegrals Δ :

$$\Delta := \int \Psi_A(\vec{r})\Psi_B(\vec{r})d^3r$$

Genau gleich wie beim H₂⁺ Molekül liefert die in den Ortskoordinaten symmetrische Kombination der Atomorbitale ein *bindendes* Molekülorbital, das nun mit zwei Elektronen besetzt ist.

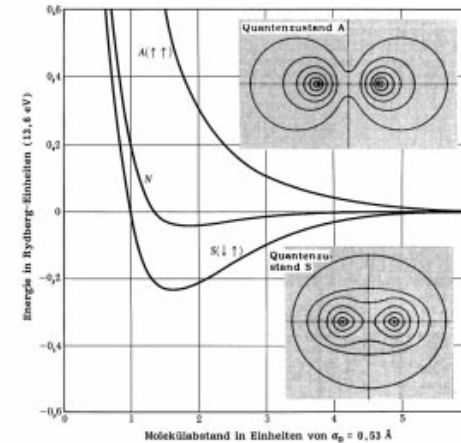


Fig 5.6 Verlauf der Energie als Funktion des Protonenabstandes für das H₂-Molekül.

Allgemein halten wir folgendes fest:

Die symmetrische und antisymmetrische Kombination zweier Atomorbitale führt zu einem *bindenden* und *antibindenden* Molekülorbital. Diese sogenannte *kovalente* Bindung wird auch *Elektronenpaarbindung* genannt, wenn das Molekülorbital mit zwei Elektronen (Spin $S = 0$) besetzt ist. Die Bindungsenergie ist maximal, wenn der Überlapp der Atomorbitale möglichst gross ist.

Gibt es im Molekül pro bindendem Molekülorbital mehr als zwei Elektronen, besetzen die restlichen Valenzelektronen auch antibindende Orbitale (dies erniedrigt natürlich die Bindungsenergie), z.B. O_2 .

Bis jetzt haben wir nur den Überlapp von zwei identischen Atomwellenfunktionen betrachtet. Im allgemeinen kann der Überlapp erhöht werden, wenn man von Kombinationen von Atomorbitalen ausgeht. Man spricht von *Hybridisierung*

Wir betrachten als Beispiel die Si Struktur. Sie ist kubisch flächenzentriert und besitzt eine zweiatomige Basis mit den Koordinaten $(0,0,0)$ und $(1/4, 1/4, 1/4)$, siehe Figur 5.7.

Jedes Siliziumatom sitzt im Zentrum eines regulären Tetraeders, der durch die vier Nachbaratome gebildet wird. Die atomare Konfiguration von Si ist $[Ne]3s^2 3p^2$, d.h. es existieren vier Valenzelektronen, genau gleich viele wie nächste Nachbarn. Paare nächster Nachbarn bilden nun durch Überlappung geeigneter Wellenfunktionen je eine kovalente Bindung, die zweifach besetzt ist, d.h. eine Elektronenpaarbindung. Die Bindungsachsen liegen in den vier äquivalenten $(1\ 1\ 1)$ Richtungen, siehe Figur 5.8. Da jedes der Si Atome äquivalent ist, müssen die Bindungen für alle vier Nachbaratome identisch sein. In der LCAO-Näherung besteht die Aufgabe nun darin, geeignete Wellenfunktionen aus den $3s$ und $3p$ Zustände zu konstruieren, die zu einem möglichst grossen Überlapp führen.

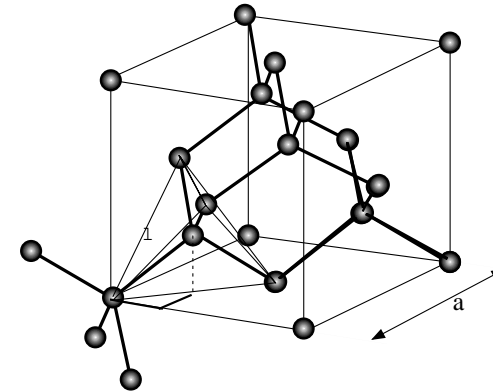


Fig 5.7 Si Kristallstruktur.

Die Atomorbitale sind von der Form:

$$\begin{aligned} |3s\rangle &= \text{Polynom}(r) \cdot \exp(\pm Zr/3a_B) \\ |3p_0\rangle &= \text{Polynom}(r) \cdot \exp(\pm Zr/3a_B) (z) \quad \text{für } m = 0 \\ |3p_{\pm 1}\rangle &= \text{Polynom}(r) \cdot \exp(\pm Zr/3a_B) (x \pm iy) \quad \text{für } m = \pm 1 \end{aligned}$$

Wir benutzen nun gerichtete p -Wellenfunktionen:

$$|p_z\rangle := |3p_0\rangle \quad (5.18)$$

$$|p_x\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|3p_{+1}\rangle + |3p_{-1}\rangle) \quad (5.19)$$

$$|p_y\rangle := \frac{1}{i\sqrt{2}} (|3p_{+1}\rangle - |3p_{-1}\rangle) \quad (5.20)$$

Die drei Funktionen sind Eigenfunktionen von \vec{L}^2 aber nicht mehr von L_z mit Ausnahme der Funktion $|p_z\rangle$. Da Spin 1 Wellenfunktionen sich wie Vektoren transformieren, verhalten sich die drei in Gleichung 5.20 beschriebenen Funktionen wie die Komponenten eines Vektors.

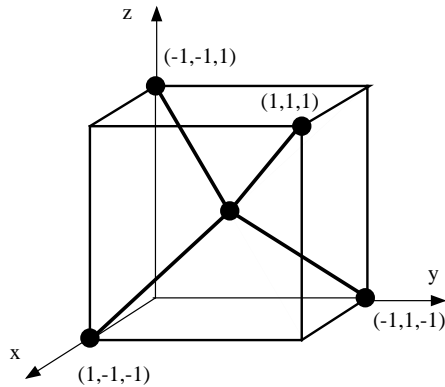


Fig 5.8 Si Kristallstruktur.

Wir benötigen nun Orbitale, die in die (1, 1, 1) Richtung weisen:

$$|p_1\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} (|p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad \text{für } [111] \quad (5.21)$$

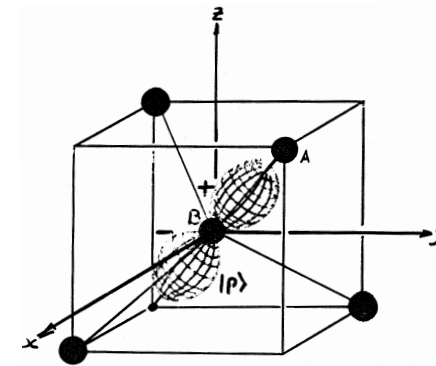
$$|p_2\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} (|p_x\rangle \Leftrightarrow |p_y\rangle \Leftrightarrow |p_z\rangle) \quad \text{für } [1\bar{1}\bar{1}] \quad (5.22)$$

$$|p_3\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} (\Leftrightarrow |p_x\rangle + |p_y\rangle \Leftrightarrow |p_z\rangle) \quad \text{für } [\bar{1}1\bar{1}] \quad (5.23)$$

$$|p_4\rangle := \frac{1}{\sqrt{3}} (\Leftrightarrow |p_x\rangle \Leftrightarrow |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad \text{für } [\bar{1}\bar{1}1] \quad (5.24)$$

Im Bild Fig. 5.9 ist die Funktion $|p_1\rangle$ dargestellt. Diese Wellenfunktion wird zu einem relativ starken Überlapp zwischen den Orbitalen der Atome A und B führen. Die 'negative' Keule des $|p_1\rangle$ Orbitals zeigt hingegen noch ins Leere. Dies lässt sich durch Hybridisierung mit dem $|3s\rangle$ -Orbital vermeiden.

Hybridzustand für ein Valenzelektron von Si in die (111)-Richtung:

Fig 5.9 Die Wellenfunktion $|p_1\rangle$.

$$|\Psi_1\rangle := \frac{1}{2} (|3s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle)$$

Beachte: Dieser Zustand ist nicht mehr Eigenzustand zum Hamiltonoperator des isolierten Si Atoms, denn die Energie E_s für den s -Zustand ist kleiner als die Energie E_p des p -Zustandes. Die Konstruktion der Wellenfunktion Ψ_1 (des Hybridzustandes) 'kostet' Energie. Der Erwartungswert der Energie für die $3s^2 3p^2$ -Konfiguration des Atoms ist:

$$\bar{E} = \frac{1}{2}E_s + \frac{1}{2}E_p$$

Für den Hybridzustand gilt jedoch:

$$\bar{E}_H = \frac{1}{4}E_s + \frac{3}{4}E_p > \bar{E}$$

Die Überlappung mit der Wellenfunktion des Nachbaratoms ergibt bei gleichem Vorzeichen ein Molekülorbital, das doppelt besetzt zu einer Energieerniedrigung führt. Diese Energieabnahme muss grösser als die zur Hybridisierung aufgewendete Arbeit sein, um einen bindenden Zustand zu erhalten.

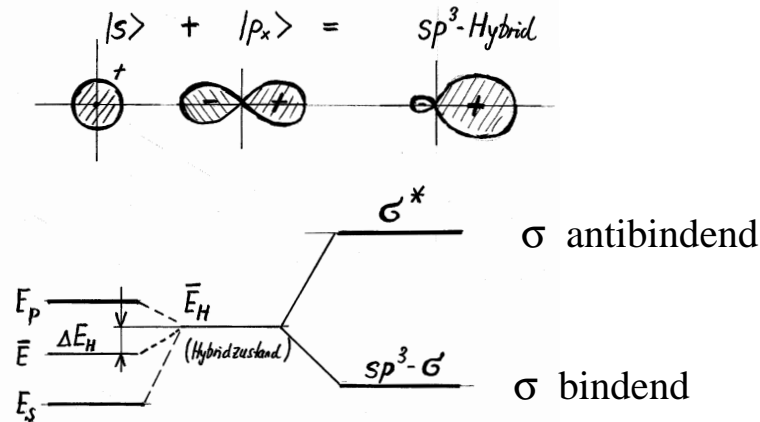


Fig 5.10 Hybridisierung und Energieschema.

Die Bindungsenergie für Si beläuft sich auf 4.64 eV und die für Diamant auf 7.36 eV pro Atom.

Die kovalente Bindung ist stark *gerichtet*, weshalb die Raumfüllung im allgemeinen gering ist (spez. Masse ist gering).

5.3.2 Die Metallische Bindung

Der Ausgangspunkt zur Berechnung metallischer Systeme bildet die Differentialgleichung von Slater, Gleichung 5.15. Da diese nur numerisch gelöst werden kann, müssen wir uns auf qualitative Argumente beschränken.

Die Valenzelektronen sind nun über den ganzen Festkörper delokalisiert. Diese starke Ausbreitung der Wellenfunktionen erniedrigt die totale kinetische Energie beträchtlich. Für das freie Fermi Gas gilt: $E_{kin} = 3E_F/5$. Wir vergleichen dies mit dem Wasserstoffatom. Das Elektron im H-Atom ist lokalisiert auf ein Gebiet der Dimension a_B (Bohr'scher Atomradius). Aus der Unschärferelation $\Delta p \Delta x \approx \hbar$ ergibt sich ein quantenmechanischer kinetischer Energiebeitrag von der Größenordnung

$$\frac{1}{2m}(\Delta p)^2 = \hbar^2/(2ma_B^2) = 1 \text{ Ry} = 13.5 \text{ eV}.$$

Dieser Energiebeitrag, der mit zunehmender Lokalisierung schnell anwächst, sorgt dafür, dass das H-Atom stabil ist. Der Energiebeitrag von $\approx 13 \text{ eV}$ pro Atom ist deutlich grösser als typische Werte für $3E_F/5$ ($E_F \approx 5 \text{ eV}$).

Anstatt von der Slater Gleichung auszugehen, könnten wir versuchen, das viel einfachere Jellium Modell zur Berechnung der Bindungsenergie anzuwenden. In diesem Modell (ohne Austauschwechselwirkung) kompensiert die Elektron-Elektron-WW gerade die Elektron-Ion-WW. Die Energieeigenwerte sind $\epsilon(\vec{k}) = (\hbar\vec{k})^2/2m > 0$! Die *positive* totale Energie $E = \sum \epsilon(\vec{k})$ besagt, dass es keine *bindenden* Zustände im Jellium Modell gibt! Dieses Modell kann deshalb die Bindungsenergie nicht vorhersagen. Der Austauschterm Σ_X ist zwar in der Lage, die totale Energie negativ werden zu lassen. Da er aber zu anderen physikalischen Problemen führt, wollen wir ihn besser weglassen.

Aus numerischen Rechnungen folgt, dass die Elektron-Elektron-WW im allgemeinen deutlich kleiner als die negative Elektron-Ion-WW ist. Die

Bindungsenergie metallischer System wird in erster Näherung durch die positive *kinetische Energie* und durch die *negative Elektron-Ion WW* bestimmt. Die Austauschenergie und die Elektron-Elektron-WW ergeben Korrekturen.

Abschätzung der Bindungsenergie

Wir betrachten ein Valenzelektron pro Atom und nehmen an, dass dieses homogen über eine Kugel mit Radius $r_0 := n^{-1/3}$ ausgeschmiert ist. Im Zentrum der Kugel befindet sich das Ion. Wir können uns diese Kugel periodisch fortgesetzt denken.

Die Coulombenergie zwischen Elektron und Ion ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} W_{EI} &= \Leftrightarrow \int \frac{e\rho(\vec{r})}{4\pi\epsilon_0 r} d^3r = \Leftrightarrow \int_0^{r_0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \frac{1}{4\pi r_0^3/3} \cdot 4\pi r^2 dr \\ W_{EI} &= \left(\frac{\Leftrightarrow e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \right) 3 \frac{a_B}{r_0} \\ &= \Leftrightarrow 1 \text{ Ry} \left(3 \frac{a_B}{r_0} \right) \end{aligned}$$

Für die kinetische Energie folgt:

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} \frac{(\hbar k_F)^2}{2m}; \text{ mit } k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \text{ folgt:} \\ &= \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \frac{1}{a_B^2} \left(\frac{a_B}{r_0} \right)^2 \\ &= 1 \text{ Ry} \left\{ \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \right\} \left(\frac{a_B}{r_0} \right)^2 \quad \left(a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} \right) \end{aligned}$$

Zusammengefasst folgt für die totale Energie

$$E = 1 \text{ Ry} \left(\frac{a_B}{r_0} \right) \left\{ \Leftrightarrow 3 + 5.74 \left(\frac{a_B}{r_0} \right) \right\} \quad (5.25)$$

Diese Energie ist negativ (entspricht der Bindungsenergie), falls r_0 nicht zu klein ist:

$$r_0 \gtrsim 2a_B \text{ oder: } n_0 \lesssim \frac{1}{8a_B^3} \quad (5.26)$$

Zwei Beispiele:

Kalium ist bcc mit $a = 5.22 \text{ \AA} \rightarrow r_0 = 4.1 \text{ \AA}$. Daraus ergibt sich $\Leftrightarrow E(\text{K}) = 3.9 \text{ eV}$. Experimentell: $\Leftrightarrow E(\text{K}) = 0.93 \text{ eV}$.

Natrium ist auch bcc mit $a = 4.22 \text{ \AA} \rightarrow r_0 = 3.35 \text{ \AA}$. Daraus ergibt sich $\Leftrightarrow E(\text{Na}) = 4.47 \text{ eV}$. Experimentell: $\Leftrightarrow E(\text{Na}) = 1.11 \text{ eV}$.

Die Übereinstimmung ist nicht besonders gut. Der Grund liegt in der Vernachlässigung des Ionenproblems. Zur Erinnerung: die Jellium- oder Slater-Gleichung behandelt nur das Elektronenproblem. Zur totalen Energie muss die Ion-Ion-WW noch mitgenommen werden. Dies ergibt einen zusätzlichen positiven Beitrag.

Die experimentellen Werte für die *Ionisierungsenergie* I für die beiden Alkalimetalle sind: $I(\text{K}) = 4.34 \text{ eV}$ und $I(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$. Dies stimmt viel besser mit der obigen Abschätzung überein.

Wir halten allgemein fest: Die totale Energie, die sich aus der Berechnung des Elektronenproblems ergibt, ist eine gute Näherung für die *Ionisierungsenergie*.

Mott'scher Metall-Isolator Übergang

Wir betrachten die Reaktion eines freien Fermigas der Dichte n_0 auf eine externe elektrostatische Störung, und zwar auf eine zusätzlich am Orte $\vec{r} = 0$ angebrachte positive Punktladung e . In die Umgebung dieser Punktladung wird ein Überschuss von Elektronen hingezogen, der die Punktladung und das elektrische Potential über eine bestimmte Länge vollständig abschirmt.

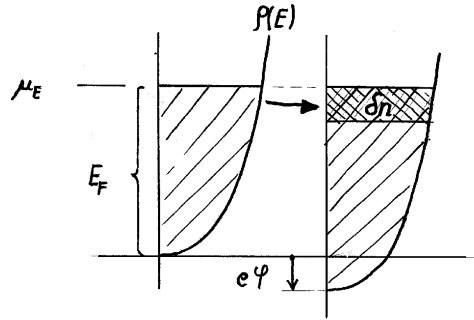


Fig 5.11 Einfluss eines lokalen Störpotentials ϕ auf das Fermigas.

Der Elektronenüberschuss sei $\delta n := n(\vec{r}) - n_0 > 0$. Das elektrische Potential ϕ ist nach unserer Konvention negativ. Gemäss Figure 5.11 gilt approximativ:

$$\delta n(\vec{r}) = \epsilon \rho(E_F) \cdot e\phi \quad \text{wobei } \rho(E_F) \text{ die Zustandsdichte ist}$$

Wir müssen die Poisson Gleichung selbstkonsistent lösen:

$$\epsilon_0 \Delta \phi = e (\delta(\vec{r}) + \rho(E_F) e\phi)$$

Definition: $\lambda_{TF}^{-2} := (e^2 \rho(E_F) / \epsilon_0)$ (5.27)

Die ist die sogenannte *Thomas-Fermi Abschirmlänge* des Elektronengases (für gute Metalle $\approx 1 \text{ \AA}$) Mit dieser Abkürzung erhalten wir:

$$\Delta \phi \Leftrightarrow \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 \phi = 0, \quad \vec{r} \neq 0$$

Dies ist die Helmholtz Gleichung für eine ‘imaginäre’ Wellenlänge, siehe Gleichung 2.8. Die Lösung unseres Problem lautet nun:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-r/\lambda_{TF}} \quad (5.28)$$

Anstelle des gewöhnlichen Coulombpotentials $\Leftrightarrow e/(4\pi\epsilon r)$ haben wir nun ein sogenanntes abgeschirmtes Potential ϕ , das eine *endliche* (sehr kurze) Reichweite besitzt.

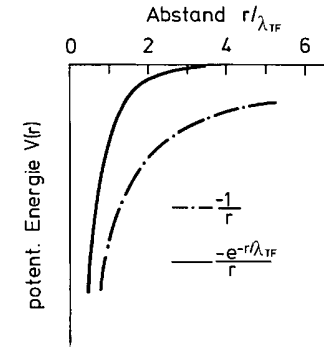


Fig 5.12 Das durch ein Fermi Gas abgeschirmtes Coulombpotential einer positiven Punktladung e am Orte 0.

Aus $\rho(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$ und $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$ folgt:

$$\begin{aligned} \lambda_{TF}^{-2} &= \frac{me^2(3\pi^2 n)^{1/3}}{\hbar^2 \pi^2 \epsilon_0} \\ &= \frac{4}{\pi} (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{n}{a_B^3}\right)^{1/3} \end{aligned}$$

$$\lambda_{TF} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{a_B^3}{n} \right)^{1/6} \quad (5.29)$$

Bedingung nach Mott:

Ein Material ist metallisch, wenn sich ein gebundener Zustand im abgeschirmten Potential aufgrund der zu starken Lokalisation nicht bilden kann, d.h. $\lambda_{TF} \lesssim a_B$. Hieraus ergibt sich für die Konzentration n_0 der Valenzelektronen:

$$n_0 \gtrsim \frac{1}{(4a_B)^3} \quad (5.30)$$

Zusammen mit der Gleichung 5.26 ergibt sich für $r_0 := n_0^{-1/3}$:

$$2a_B \lesssim r_0 \lesssim 4a_B \quad (5.31)$$

5.3.3 Die Ionenbindung

Klassische Beispiele sind die Alkalihalogenide, z.B. NaCl (fcc) oder CsCl (kubisch). Bei der Bindung erfolgt ein vollständiger Elektronentransfer vom Alkaliatom zum Halogen, so dass als Einheit das Ionenpaar Na^+Cl^- vorliegt. Die Ionen sind in erster Ordnung kugelsymmetrisch, da die Elektronenkonfiguration einer Edelgaskonfiguration entspricht. Die äußerste Elektronenschale ist also vollständig besetzt. Zum Beispiel: $\text{Na}^+ \sim [\text{Ne}]$, $\text{F}^- \sim [\text{Ne}]$ und $\text{Cl}^- \sim [\text{Ar}]$. Aus diesem Grund ist es möglich ein Kugelmodell zu benutzen, um die mögliche Struktur ausgehend von einem effektiven Ionenradius r_{\pm} vorherzusagen. Beispiele: $r_+(\text{Na}^+) = 0.95 \text{ \AA}$, $r_+(\text{Rb}^+) = 1.48 \text{ \AA}$, $r_+(\text{Cs}^+) = 1.69 \text{ \AA}$ und $r_-(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA}$. Da die Bindung durch die Anziehung zwischen Anion und Kation zustande kommt, legt man als Bedingung fest, dass sich die Ionen unterschiedlicher Polarität berühren sollen. Hierzu wollen wir die drei wichtigsten Strukturvertretern von Ionenkristallen betrachten:

Im *kubischen* Kristall (mit zweiatomiger Basis) betrachtet man einen (110)-Schnitt durch die Einheitszelle, siehe Figure 5.13.

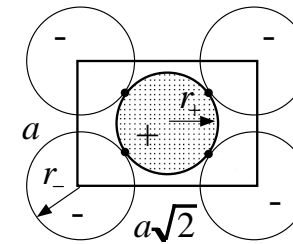


Fig 5.13 Zum Kugelmodell der Ionenbindung im kubischen Kristall. Schnitt parallel zur (110)-Fläche.

Aus den beiden Bedingungen: $2r_- + 2r_+ = \sqrt{3}a$ und $2r_- \leq a$ folgt:

$$r_+/r_- \geq \sqrt{3} \Leftrightarrow 1 = 0.732 \quad (\text{kubisch})$$

Für den fcc Kristall betrachten wir die Struktur parallel zur (100)-Ebene, Figure 5.14.

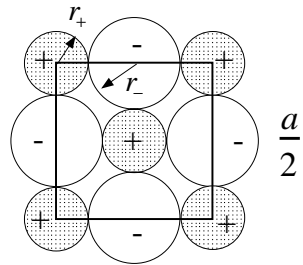


Fig 5.14 Zum Kugelmodell der Ionenbindung im fcc Kristall. Schnitt parallel zur (100) Fläche.

Aus den beiden Bedingungen: $2r_- + 2r_+ = a/2$ und $2r_- \leq a\sqrt{2}/4$ folgt:

$$r_+/r_- \geq \sqrt{2} \Leftrightarrow 1 = 0.414 \quad (\text{fcc})$$

Analog ergibt sich für die ZnS-Struktur die Bedingung (Übungen):

$$r_+/r_- \geq \sqrt{3/2} = 0.225 \quad (\text{fcc})$$

Beispiele:

- $\text{Zn}^{2+}(0.74 \text{ \AA})\text{S}^{2-}(1.84 \text{ \AA}) \Rightarrow r_+/r_- = 0.40 \Rightarrow$ 'Zinkblende Struktur'
- $\text{Na}^+(0.95 \text{ \AA})\text{Cl}^-(1.81 \text{ \AA}) \Rightarrow r_+/r_- = 0.525 \Rightarrow$ fcc Struktur
- $\text{Rb}^+(1.48 \text{ \AA})\text{Cl}^-(1.81 \text{ \AA}) \Rightarrow r_+/r_- = 0.818 \Rightarrow$ kubische Struktur
- $\text{Cs}^+(1.69 \text{ \AA})\text{Cl}^-(1.81 \text{ \AA}) \Rightarrow r_+/r_- = 0.94 \Rightarrow$ kubische Struktur

Die Bindungsenergie ist rein elektromagnetischer Natur und kann durch Summation der Coulombenergien ermittelt werden. Kommen zwei Ionen einander jedoch zu nahe, so dass besetzte Wellenfunktionen überlappen,

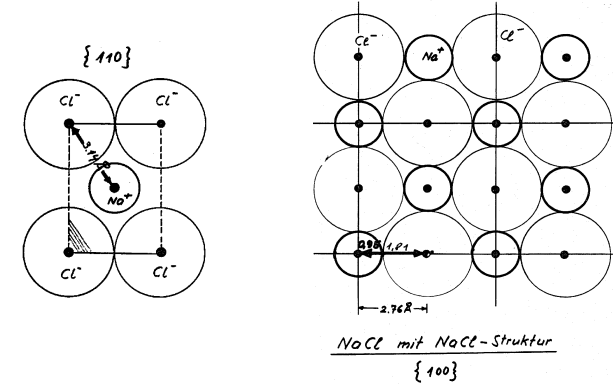


Fig 5.15 Kugelmodell für NaCl im Falle der kubischen und der fcc Struktur.

erfolgt eine Abstossung, die phänomenologisch zum Beispiel wie folgt modelliert werden kann:

$$U_r = Nzae^{-R/b}$$

Hierin ist z die Anzahl nächster Nachbarn, N die Anzahl der Ionenpaare im Kristall, R der Abstand zwischen nächsten Nachbarn und a, b Konstanten.

Die anziehende Wechselwirkung ergibt sich wie gesagt durch Summation. Wir nehmen an, dass die Ionen nur einfach geladen sind:

$$U_a = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_j|} \right) = \frac{1}{2} \sum_i \left\{ e^2 \sum_{j(\neq i)} \frac{\pm 1}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_j|} \right\} = \frac{1}{2} \sum_i U_i = NU_i,$$

da U_i unabhängig vom Index ist. Das positive Vorzeichen gilt für gleichartige Ladungen. Für die Abstände zwischen Ionen definieren wir: $p_{ij}R :=$

$|\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_j|$. Also:

$$U_i = \sum_{j(\neq i)} \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 R p_{ij}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{j(\neq i)} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$$

Die letzte Summe wird *Madelung'sche Zahl* α genannt:

$$\alpha := \sum_{j(\neq i)} \left(\frac{\pm 1}{p_{ij}} \right) \text{ Madelung'sche Zahl} \quad (5.32)$$

Mit dieser Abkürzung ergibt sich für die totale Energie $U_{tot} = U_r + U_a$:

$$U_{tot} = N \left(z a e^{-R/b} \leftrightarrow \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \quad (5.33)$$

Die Reihe in der Gleichung 5.32 konvergiert nur bedingt. Um eine schnelle Konvergenz zu erreichen, kommt es darauf an, wie die einzelnen Summanden addiert werden. Bis jetzt haben wir Oberflächeneffekte nicht mitberücksichtigt. Diese spielen beim Aufsummieren eine wichtige Rolle. Man kann den Körper so unterteilen, dass er ein resultierendes Dipolmoment besitzt oder nicht. Der Unterschied in der Energie entspricht der Coulombenergie des elektrischen Feldes im Aussenraum, das durch die Polarisation \vec{P} erzeugt wird.

Evjen hat eine einfache Methode angegeben, um die Madelung'sche Zahl leicht auszurechnen. Die Vorschrift besteht darin, bei jedem Summationsschritt dafür zu sorgen, dass das Gebiet ungeladen ist und kein resultierendes Dipolmoment aufweist. Man beginnt bei einem beliebigen Zentralion.

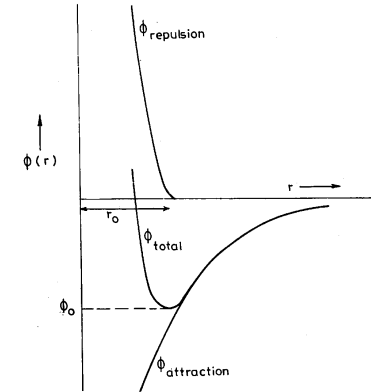


Fig 5.16 Das Verhalten der totalen potentiellen Energie.

Um dieses legt man Bereiche $B_1 \subset B_2 \subset B_3 \dots$. Die Ionen am Rand dieser Bereiche werden nur anteilmässig mitgerechnet.

Beispiel für die lineare Kette

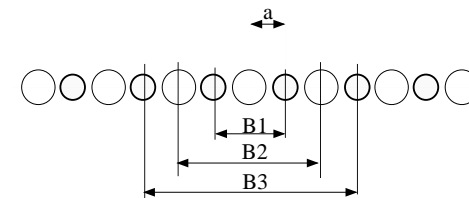


Fig 5.17 Lineare Kette eines eindimensionalen Ionenkristalls. Die Bereiche $B_1, B_2, B_3 \dots$ sind angegeben.

Für dieses Beispiel ergibt sich:

$$\alpha_1 = 1/2 + 1/2 = 1$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 + 1/2 + 1/2 \Leftrightarrow 1/4 \Leftrightarrow 1/4 = 3/2 = 1.5$$

$$\alpha_3 = \alpha_2 \Leftrightarrow 1/4 \Leftrightarrow 1/4 + 1/6 + 1/6 = 4/3 = 1.33$$

Allgemein ergibt sich:

$$\alpha = 2 \sum_k^{\infty} (\Leftrightarrow 1)^{k+1} \frac{1}{k} = 2 \log 2 = 1.39$$

Die Summation nach Evjen liefert bereits nach dem dritten Summationsschritt eine sehr gute Näherung (gute Konvergenz).

Übung: Berechne für eine zweidimensionale NaCl Struktur $\alpha_i, i = 1 \dots 3$. Der Sollwert $\alpha_{\infty} = 1.6155$

Für die drei häufigsten Vertreter ionischer Kristalle lautet die Madelung'sche Zahl:

	CsCl-Struktur	NaCl-Struktur	ZnS-Struktur
α	1.762	1.747	1.638

Mit Hilfe von α und der Ionenradien lässt sich der attraktive Anteil der Bindungsenergie (die Coulombenergie) leicht berechnen.

Übung: NaCl ist fcc mit $r_+ = 0.95 \text{ \AA}$ und $r_- = 1.81 \text{ \AA}$. Daraus folgt: $R = 2.76 \text{ \AA}$ und für die Energie

$$\Leftrightarrow \alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = \Leftrightarrow \alpha \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} \cdot \frac{2a_B}{R} = (\Leftrightarrow 1 \text{ Ry}) \times 0.671 = 9 \text{ eV}$$

Bindungsenergien der Ionenkristalle sind typisch im Bereich $5 \Leftrightarrow 10 \text{ eV}$.

5.3.4 Die van der Waals Bindung

Dies ist die schwächste Form der Bindung in Festkörpern. Sie liefert den Hauptbeitrag bei Edalgaskristallen und Molekülkristallen, z.B. bei Argon oder bei einem Kristall, der durch Alkane ($C_n H_{2n+2}$) gebildet wird. Die atomare- oder molekulare Einheit besitzt keine freien Bindungen. Bei Edalgaskristallen ist die 'Schale' der n -ten Generation vollständig besetzt. Bei einem Molekülkristall sind alle Orbitale der Moleküle doppelt besetzt. Es wäre nun noch möglich, dass jedes dieser Moleküle ein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweist. In diesem Fall ergibt sich eine attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die proportional zu r^{-3} ist (r ist der Abstand von benachbarten Molekülen). Falls aber kein permanentes Dipolmoment auftritt, besteht dennoch die Möglichkeit einer attraktiven Dipol-Dipol-WW mit einer r^{-6} Abstandsabhängigkeit. Diese sogenannte *van der Waals Wechselwirkung* entsteht durch spontane Fluktuationen des Dipolmomentes. Sie liefert einen Beitrag zur Bindungsenergie für alle Bindungstypen. Da aber die Bindungsenergien für die kovalente, metallische und ionische Bindung viel grösser sind, kann der van der Waals Beitrag in diesen Fällen vernachlässigt werden.

Annahme: Die Fluktuationen der Elektronenverteilung eines Atoms am Ort $\vec{r} = 0$ und zur Zeit $t = 0$ führen zum elektrischen Dipolmoment \vec{p}_1 . Dieser Dipol erzeugt ein elektrisches Potential ϕ_1 :

$$\phi_1(\vec{r}) = \Leftrightarrow \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{r}}{r^3}$$

Ein benachbartes Atom spürt das von \vec{p}_1 ausgehende Feld, weshalb in diesem ein Dipolmoment \vec{p}_2 induziert wird:

$$\vec{p}_2(\vec{r}) = \alpha \vec{E}_1 = \Leftrightarrow \alpha \vec{\nabla} \phi_1, \quad \text{wobei } \alpha = \text{elekt. Polarisierbarkeit}$$

Die potentielle Energie für \vec{p}_2 im Potential ϕ_1 lautet:

$$U = \Leftrightarrow \vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1 = \Leftrightarrow \alpha \left(\vec{E}_1 \right)^2 = \Leftrightarrow \alpha \left(\vec{\nabla} \phi_1 \right)^2$$

Die durch spontane Fluktuationen induzierte Dipol-Dipol-WW ist also attraktiv (negativer Beitrag zu U).

$$\vec{E}_1 = \nabla \phi_1 = \frac{\vec{p}_1 r^3 \leftrightarrow 3r\vec{r}(\vec{p}_1 \cdot \vec{r})}{r^6} \Rightarrow$$

$$U = \nabla \alpha \frac{1}{r^{12}} \{r^6 \langle \vec{p}_1 \rangle^2 + 3r^4 \langle \vec{p}_1 \cdot \vec{r} \rangle^2\}$$

Das Dipolmoment \vec{p}_1 fluktuiert zufällig so, dass $\langle \vec{p}_1(t) \rangle = 0$, aber $\langle \vec{p}_1(t)^2 \rangle = \langle \vec{p}^2 \rangle \neq 0$. Daraus ergibt sich: $\langle \vec{p}_1(t) \cdot \vec{r} \rangle = 0$ und $\langle (\vec{p}_1(t) \cdot \vec{r})^2 \rangle = \frac{1}{2} r^2 \langle p^2 \rangle$,
 \Rightarrow

$$U = \alpha \frac{5}{2} \frac{\langle p^2 \rangle}{R^6}, \quad R := r : \text{Abstand zweier Atome}$$

Einfaches QM Modell zur Erklärung der van der Waals Kraft.

Wir betrachten das in Figure 5.18 skizzierte eindimensionale Modell. Die

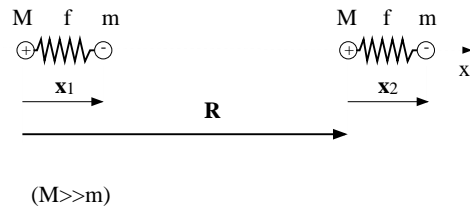


Fig 5.18 Quantenmechanisches Modell zur Erklärung der van der Waals Kraft.

zwei Atome werden als einfache harmonische Oszillatoren beschrieben. Das positive Ion steht fest im Raum, da seine Masse viel grösser als die der negativen kompensierenden Ladungen ist. Die Dipolmomente der beiden

Atome lauten $p_1 = \leftrightarrow \epsilon x_1$ und $p_2 = \leftrightarrow \epsilon x_2$, wobei wir angenommen haben, dass die Ladung gleich e ist. Für die beiden Atome gilt jeweils $\langle p_{1,2}(t) \rangle = 0$.

Wir benötigen nun das Wechselwirkungspotential U_{12} für zwei Dipole:

$$\begin{aligned} U_{12} &= \vec{p}_1 \cdot \nabla \phi_2 = \frac{1}{R^3} \{ \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 \leftrightarrow 2(\vec{p}_1 \cdot \vec{e}_R)(\vec{p}_2 \cdot \vec{e}_R) \} \\ &= \frac{2e^2}{R^3} x_1 x_2 \quad (\vec{e}_R = \vec{R}/R) \end{aligned} \quad (5.34)$$

Der Hamiltonoperator für die beiden harmonischen Oszillatoren lautet:

$$H = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{f}{2}(x_1^2 + x_2^2) \leftrightarrow \frac{2e^2}{R^3} x_1 x_2$$

Durch Übergang zu Normalkoordinaten kann die Gleichung in zwei unabhängige Anteile separiert werden. Die Normalkoordinaten sind:

$$x_s := \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \quad x_a := \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 \leftrightarrow x_2)$$

Es zeigt sich, dass der Hamiltonoperator in zwei harmonische Oszillatoren separiert werden kann, die nun zwei verschiedene Eigenfrequenzen ω_s und ω_a haben. Die Energieeigenwerte der Schrödingergleichung lauten nun:

$$E = \hbar\omega_s \left(\frac{1}{2} + n_s \right) + \hbar\omega_a \left(\frac{1}{2} + n_a \right) \quad (5.35)$$

Für die Frequenzen ergibt sich:

$$\omega_{s,a}^2 = \omega_0^2 \left(1 \mp \frac{2e^2}{fR^3} \right) \Rightarrow \omega_s < \omega_0 < \omega_a$$

Die Entwicklung der Gleichung 5.35 nach dem 'kleinen' Parameter $\beta := e^2/(fR^3)$ ergibt:

$$E(n_s, n_a) \simeq \hbar\omega_0 \left\{ (1 + n_s + n_a) + \beta(n_a \leftrightarrow n_s) \leftrightarrow \frac{1}{2}\beta^2(1 + n_s + n_a) \right\}$$

Dies ist zu vergleichen mit den Energieeigenwerten für zwei ungekoppelte Oszillatoren:

$$E_0(n_1, n_2) = \hbar\omega_0 (1 + n_1 + n_2)$$

Die Entartung der Zustände wird durch die Coulombwechselwirkung aufgehoben (siehe Figur 5.19). Insbesondere gilt für den Grundzustand

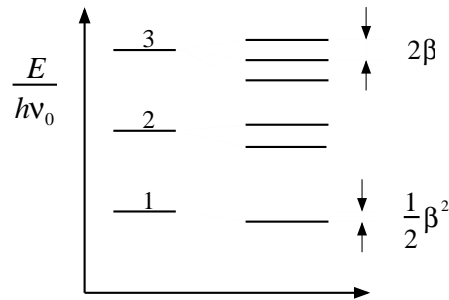


Fig 5.19 Aufspaltung der Energieeigenwerte für zwei gekoppelte harmonische Oszillatoren.

$E_0(0,0) = \hbar\omega_0$ und $E(0,0) = \hbar\omega_0(1 \Leftrightarrow \beta^2/2)$, d.h. die Wechselwirkung erniedrigt die Energie und ist somit attraktiv.

Die mittlere Energiereduktion ist:

$$\Leftrightarrow \frac{1}{2} \hbar\omega_0 \left(\frac{e^4}{f^2 R^6} \right) \propto R^{-6}$$

Das Potential nach Lennard Jones

Die anziehende Wechselwirkung für zwei Atome im Abstand r ist proportional zu r^{-6} . Die Abstossung, die sich bei zu starker Annäherung einstellt wird hier nicht durch ein exponentielles, sondern durch ein Potential $\propto r^{-12}$ beschrieben:

$$U := 4\epsilon \left((\sigma/r)^{12} \Leftrightarrow (\sigma/r)^6 \right) \tag{5.36}$$

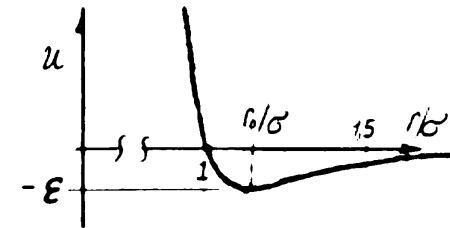


Fig 5.20 Das Lennard Jones Potential.

Für einen Kristall müssen wir nun die Paarpotentiale für alle Paare aufsummieren:

$$\begin{aligned} U_{pot} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i \left(\sum_{j(\neq i)} U_{ij} \right) = \frac{1}{2} N \sum_{j \geq 1} U_{0j} \\ &= 2\epsilon N \sum_{j \geq 1} \left\{ (\sigma/r_j)^{12} \Leftrightarrow (\sigma/r_j)^6 \right\} \end{aligned}$$

Setze $r_j = |\vec{r}_j| =: p_j R$, wobei R der Abstand der nächsten Nachbarn ist. Für das totale Potential ergibt sich nun:

$$U_{pot} = 2\epsilon N \left\{ A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \Leftrightarrow A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\} \tag{5.37}$$

Die Konstanten A_{12} und A_6 sind von der Struktur abhängig:

$$A_{12} := \sum_{j \geq 1} \left(\frac{1}{p_j} \right)^{12} = 12,13 \text{ für fcc}$$

$$A_6 := \sum_{j \geq 1} \left(\frac{1}{p_j} \right)^6 = 14,45 \text{ für fcc}$$

Der mittlere Abstand der Atome bei $T = 0$, der Gleichgewichtsabstand, erhält man aus der Bedingung:

$$\left. \frac{\partial U_{pot}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0 \Rightarrow R_0/\sigma = 1,09 \text{ (für fcc), und}$$

$$U_{pot}(R_0) = 8,6\epsilon N$$

Diese Gleichung liefert eine Bedingung an die beiden unbekannt Parameter σ und ϵ . Eine zweite Gleichung ergibt sich aus der experimentell zugänglichen isothermen Kompressibilität.

Da auch bei Temperatur $T = 0$ das Gitter Schwingungen ausführt (*Nullpunktsenergie* der Phononen) muss dieser Energiebeitrag von dem negativen Potential subtrahiert werden, um die korrekte Bindungsenergie zu erhalten. Dieser oszillatorische Anteil kann am einfachsten im Debye Modell abgeschätzt werden und ergibt sich zu:

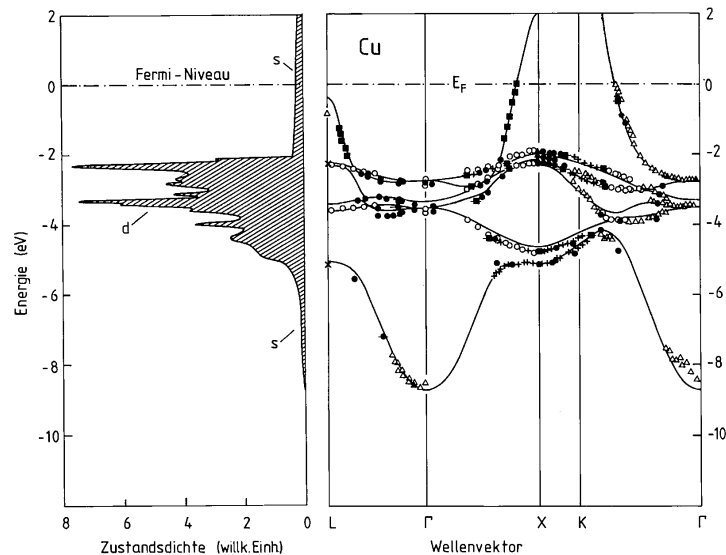
$$U_{osz} = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D$$

Die Bindungsenergie pro Atom (in diesem Fall die Sublimationswärme) lautet nun:

$$U_B = 8,6\epsilon \Leftrightarrow \frac{9}{8} k \Theta_D \quad (5.38)$$

Der attraktive Anteil ist typischerweise von der Grössenordnung 0,1 eV, der Phononenanteil 0,01 eV.

6. Elektronen im periodischen Kristallpotential



6 Elektronen im periodischen Gitterpotential

6.1 Qualitative Resultate

Am Beispiel des H_2 -Moleküls haben wir gesehen, dass der Überlapp zweier Atomorbitale zur Bildung von Molekülorbitalen *unterschiedlicher* Energie führt. Hätten wir eine lineare Kette vorliegen, die aus N sich überlappenden Atomorbitalen besteht, so würden N neue Elektronenzustände (Kristallorbitale) gebildet. Im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ fallen diese Zustände innerhalb eines bestimmten Energiebereichs $E_{min} \dots E_{max}$. Man spricht von einem 'Elektronenband'. Die Zustände eines solchen Bandes sind delokalisiert, d.h. das Elektron, das ursprünglich zum Atom i gehörte, kann sich überall im Kristall aufhalten, z.B. beim Atom j . Ein ausgedehnter Zustand ist stark *delokalisiert*, wenn sich das Elektron genau so häufig zwischen den Atomen wie im Potential eines bestimmten Atoms aufhält. Im Extremfall freier Elektronen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit gleichmässig über den Kristall verteilt. Ein Kristallzustand ist relativ stark *lokalisiert*, wenn sich ein Elektron sehr lange bei einem bestimmten Atom aufhält und nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzt, um zum Nachbaratom zu hüpfen.

Das Beispiel des H_2 -Moleküls hat gezeigt, dass die Aufspaltung der sich überlappenden Orbitale proportional zum Überlapp ist. Übertragen auf den Kristall bedeutet dies, dass ein Elektronenband relativ breit bei starkem und relativ schmal bei geringem Überlapp ist. Geringer Überlapp bedeutet aber, dass sich die Elektronen bevorzugt im Potential der Atome befinden und nur selten dazwischen. Wir folgern daraus, dass schmale Elektronenbänder eher lokalisierte Elektronen beschreiben, während breite Bänder zu stark delokalisierten Elektronen gehören. Dieses Bild gilt für die Elektronen eines Atoms in der äussersten nicht vollen Schale. Die 'inneren' Elektronen in gefüllten Schalen sind so stark an den Atomkern gebunden, dass der effektive Überlapp für diese Elektronen verschwindet. Diese inneren Elektronenzustände werden in der Literatur als 'core-levels' bezeichnet.

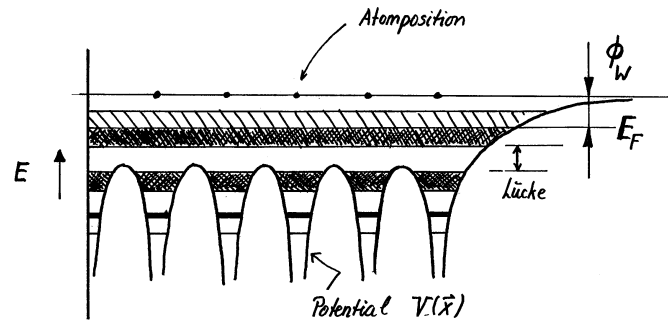


Fig 6.1 Zur Entstehung der Energiebänder. Breite Bänder beschreiben delokalisierte Zustände, während schmale Bänder zu mehr lokalisierten Zuständen gehören. ϕ_W ist die Austrittsarbeit und E_F das chemische Potential.

Die Abbildung 6.1 zeigt, dass im allgemeinen zwischen den Bändern Lücken entstehen können, sogenannte Energielücken, gap's.

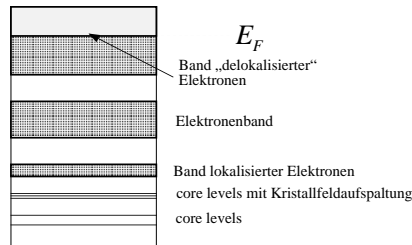


Fig 6.2 Schematische Darstellung der Energiebänder. Falls das Fermi Niveau E_F innerhalb eines Bandes liegt, ist das Material ein elektrischer Leiter. Falls hingegen E_F in eine Lücke fällt, liegt ein Isolator vor.

Obwohl es gut leitende metallische Kristalle, halbleitende, schwach leitende und isolierende Materialien gibt, ist diese Unterscheidung nur qualitativ und bedarf einer Konvention. Eindeutig definierbar ist nur, ob ein Material isolierend oder metallisch leitend ist. Die Definition bezieht sich auf einen

unendlich grossen Kristall bei $T = 0$ und ist daher relativ abstrakt. Ein bestimmtes Material ist ein *Metall*, falls die elektrische Leitfähigkeit bei $T \rightarrow 0$ für einen unendlich grossen Kristall dieses Materials verschieden von Null ist. Diese Definition ist äusserst subtil. Läge nämlich ein perfekter Einkristall endlicher Abmessung vor, so würde bei genügend tiefer Temperatur, immer unter der Voraussetzung, dass keine Defekte vorliegen, die elektrische Leitfähigkeit verschwinden!

Beispiele zur Entstehung der Elektronenbänder:

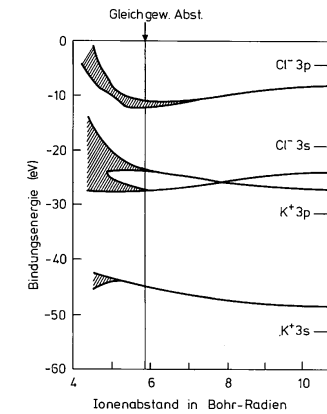


Fig 6.3 Die vier höchsten besetzten Energiebänder von KCl in Abhängigkeit vom Ionenabstand. Die Energien der freien Ionen sind durch Pfeile gekennzeichnet.

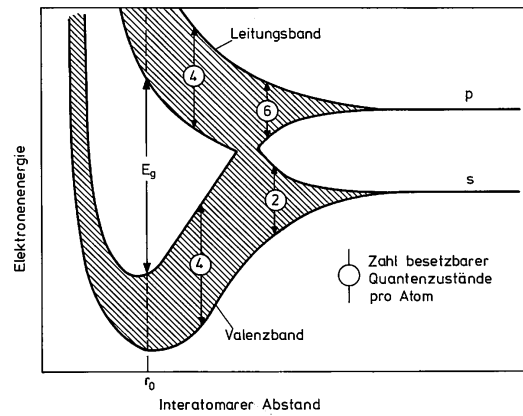


Fig 6.4 Schematischer Verlauf der Bandaufspaltung als Funktion des interatomaren Abstandes für die tetraedrisch gebundenen Halbleiter Diamant, Si und Ge. Beim Gleichgewichtsabstand r_0 existiert zwischen dem besetzten und unbesetzten Band eine Energielücke. Man beachte, dass eine Lücke im Energiespektrum nicht aus der Periodizität des Kristalls hervorgeht. Das Valenzband entsteht aus den bindenden Kombinationen von sp^3 Hybridorbitalen.

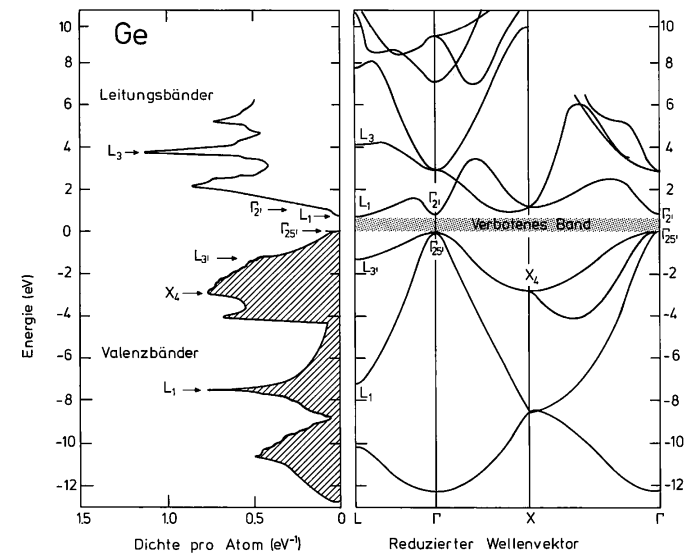


Fig 6.5 Numerisch ermitteltes Bandschema (rechts) und Zustandsdichten (links) für Ge.

Wir wollen uns jetzt etwas formaler den Elektronen in einem periodischen Potential zuwenden. Im Prinzip müssten wir ein N -Teilchen Problem in einer der Näherung des letzten Kapitels berechnen, z.B. in der LDA Approximation. Da dies jedoch nur numerisch möglich ist, benützen wir weitere Vereinfachungen.

Es gibt nun zwei Ansätze: Für Elektronen, die relativ stark am Ion gebunden sind, können wir, wie wir das beim H_2 Molekül gemacht haben, von Atomorbitalen ausgehen und Störungstheorie betreiben. Dies ist die sogenannte LCAO Methode oder 'rigid band theory'. Dieser Ansatz ergibt gute Näherungen für die schmalen Energiebänder lokalisierter Elektronen. Im entgegengesetzten Fall stark delokalisierte Elektronen können wir vom Jellium Modell ausgehen und die Periodizität des (selbstkonsistenten) Potentials als Störung einführen. Dieser Ansatz liefert gute Näherungen für breite Bänder, die zu Zuständen gehören, die mit kleinen Abweichungen freie Elektronenzustände entsprechen. Wir werden zunächst anhand dieses Modells die wesentlichen Eigenschaften 'periodischer Elektronen' diskutieren.

Wir gehen von einem einzelnen Elektronenzustand im periodischen Potential $V(\vec{x})$ aus. Der Hamiltonoperator lautet:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x}), \quad \text{mit } V(\vec{x} + \vec{\tau}) = V(\vec{x}), \quad \forall \vec{\tau} \in \mathbf{TG} \quad (6.1)$$

Falls das Potential sehr klein ist, sind die Lösungen laufende ebene Wellen, die am schwachen Potential gestreut werden, falls die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist, d.h. falls $\vec{k} \in \partial B(\text{Zonenrand})$. Für diese Wellenvektoren, sind die laufenden Wellen $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x})$ im allgemeinen keine zulässige Lösungen mehr. Betrachten wir eine Dimension: Die Zonenränder gehören zu den Wellenzahlwerten $k_n = n\pi/a$, $n \in \mathbf{Z}$. Alle Wellen mit $k \neq k_n$ werden durch das periodische Potential nur unwesentlich modifiziert. Am Zonenrand kommt es durch Interferenz zur Bildung von

stehenden Wellen. Für $k = \pm\pi/a$ erhalten wir die beiden Kombinationen:

$$\psi_+ = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \text{und} \quad \psi_- = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

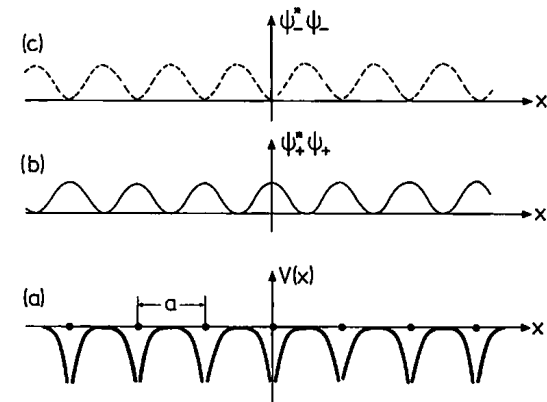


Fig 6.6 (a) Qualitativer Verlauf des Potential $V(x)$ eines eindimensionalen Kristalls mit Gitterkonstante a . (b,c): Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen in den beiden Zuständen ψ_{\pm} .

Für das in Fig.6.6 skizzierte Potential gilt mit den Definitionen $V_+ := \langle \psi_+ | V | \psi_+ \rangle$ und $V_- := \langle \psi_- | V | \psi_- \rangle$: $V_+ < V_-$. Wir wollen nur die erste Fourierkomponente des Potentials mitnehmen. Da $V(x)$ eine gerade Funktion ist, folgt: $V = V_0 - \Delta V \cos(2\pi x/a)$. Es folgt im Limes $L \rightarrow \infty$:

$$V_+ = V_0 - \Delta V \frac{2}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx = V_0 - \frac{1}{2}\Delta V$$

$$V_- = V_0 - \Delta V \frac{2}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx = V_0 + \frac{1}{2}\Delta V$$

Für die totale Energie erhalten wir nun:

$$E(\pi/a) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + V_0 \mp \frac{1}{2}\Delta V$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_0; \quad |k| \ll \frac{\pi}{a}$$

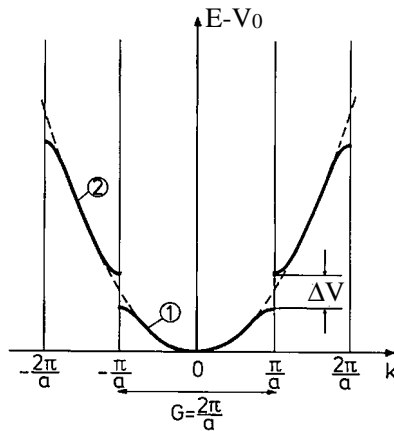


Fig 6.7 Das gitterperiodische Potential erzeugt eine Aufspaltung des parabolischen Energiebandes freier Elektronen an den Zonenränder.

Wir sehen also, dass das periodische Potential zu einer Aufspaltung der Energie an den Zonenrändern führt. Es bilden sich Energielücken.

Die Dispersionsrelation für Elektronen in einem schwachen gitterperiodischen Potential erfährt die grösste Änderung für Elektronenzustände, die konstruktiv am Gitter streuen (Bragg-Streuung), d.h. für Wellenvektoren, die auf einen Zonenrand fallen. Dort bilden sich Energielücken.

Bei den Gitterschwingungen haben wir gesehen, dass es hinreichend ist Wellenvektoren in der ersten Brillouin Zone zu betrachten. Dies gilt auch

für Elektronen. Die Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ kann nun verschieden dargestellt werden. Man nennt die (nichtperiodische) Darstellung der Fig. 6.7 *ausgedehntes Zonenschema*. Werden die \vec{k} -Vektoren in die 1. BZ zurücktransformiert (durch Addieren entsprechender reziproker Gittervektoren), dann spricht man vom *reduzierten Zonenschema*. Diese reduzierte Form kann man natürlich periodisch fortsetzen. Man spricht dann vom *periodischen Zonenschema*, siehe Fig. 6.8

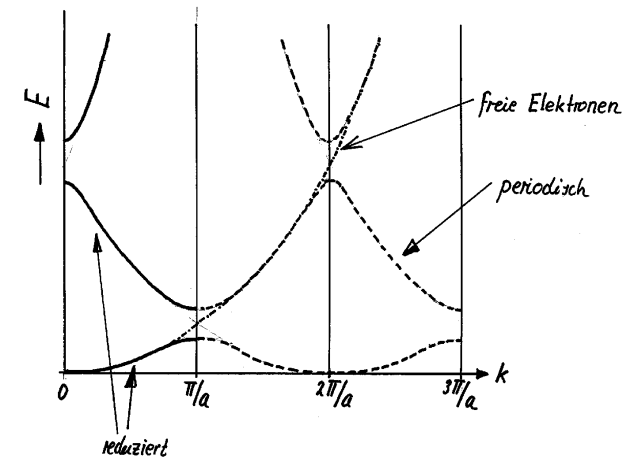


Fig 6.8 Ausgedehntes, reduziertes and periodisches Zonenschema.

6.2 Bloch-Welle und allgemeine Eigenschaften

Für einen idealen (periodischen) Kristall können die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung als *Blochwellen* geschrieben werden:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} u_{n,\vec{k}}(\vec{x}), \quad \text{wobei } u_{n,\vec{k}}(\vec{x} + \vec{\tau}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{x}), \quad \forall \vec{\tau} \in \mathbf{TG} \quad (6.2)$$

Hierin ist n der Index, der Wellenfunktionen zu verschiedenen Bänder unterscheidet, der sogenannte Bandindex, und \vec{k} ist analog zum Wellenvektor freier Elektronen (jedoch mit modifizierten Eigenschaften). Für Bloch'sche Wellen werden wir folgende Schreibweisen verwenden: $\psi_{n,\vec{k}}(\cdot) = \psi_n(\vec{k}, \cdot) = \psi(\vec{k}, \cdot) \dots$

Sei nun Ψ eine (allgemeine) Eigenfunktion des Hamiltonoperators

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x})$$

und $\vec{R} := \sum n_i \vec{a}_i$ ein Translationsvektor des Gitters. Wir definieren den Translationsoperator $\mathcal{T}_{\vec{R}}$:

$$\mathcal{T}_{\vec{R}} \Psi(\vec{x}) = \Psi(\vec{x} + \vec{R})$$

\mathcal{H} ist unter der Translationsgruppe invariant, das heisst es gilt:

$$[\mathcal{H}, \mathcal{T}_{\vec{R}}] = 0, \quad \forall \vec{R} \in \mathbf{TG}$$

Deshalb ist mit Ψ auch $\mathcal{T}_{\vec{R}} \Psi$ Eigenfunktion von \mathcal{H} zum selben Eigenwert.

In der Sprache der linearen Algebra induziert der Translationsoperator eine Darstellung der Gruppe \mathbf{TG} in jedem Eigenraum von \mathcal{H} . Da die Gruppe abelsch ist, zerfällt die Darstellung in irreduzible Teilräume, die alle eindimensional sind. Anders ausgedrückt: In jedem Eigenraum von \mathcal{H} existiert eine Basis von Wellenfunktionen, die gleichzeitig Eigenfunktionen aller Translationsoperatoren sind. Wir nehmen nun an, dass die Eigenfunktion Ψ ein solcher Basisvektor ist. Es gilt also:

$$\mathcal{T}_{\vec{R}} \Psi = \lambda(\vec{R}) \Psi, \quad \lambda \in \mathbf{C}, \quad \text{und } \mathcal{H} \Psi = E \Psi$$

Da der Translationsoperator die Norm von Ψ invariant lässt, muss $|\lambda|^2 = 1$. Für jeden primitiven Gittervektor \vec{a}_j definieren wir den Eigenwert λ gemäss:

$$\lambda(\vec{a}_j) := e^{i2\pi\xi_j}$$

Auf Grund der Gruppeneigenschaft, gilt für einen beliebigen Translationsvektor $\vec{R} = \sum n_k \vec{a}_k$:

$$\mathcal{T}_{\vec{R}} \Psi = e^{i2\pi(\sum n_k \xi_k)} \Psi$$

Weiter definieren wir den \vec{k} -Vektor gemäss $\vec{k} = \sum \xi_j \vec{b}_j \implies$

$$\mathcal{T}_{\vec{R}} \Psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi$$

\vec{k} klassifiziert bestimmte Zustände in einem Eigenraum zum Eigenwert E , d.h. zu diesem Energieeigenwert kann es mehrere verschiedene \vec{k} geben. Das Umgekehrte ist natürlich auch möglich, nämlich, dass zu einem bestimmten Wellenvektor mehrere Zustände verschiedener Energie vorkommen. Letzteres wird mit dem Bandindex n unterschieden.

$$\mathcal{T}_{\vec{R}} \Psi_n(\vec{k}, \vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi_n(\vec{k}, \vec{x}), \quad \forall \vec{R} \in \mathbf{TG} \quad (6.3)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung zeigt man leicht, dass die in 6.2 definierte Funktion $u_{n,\vec{k}}$ gitterperiodisch ist (Übung).

Mit der Zeitabhängigkeit sieht die Blochfunktion wie folgt aus:

$$\Psi(\vec{x}, t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega t)} u(\vec{k}, \vec{x})$$

Dies ist eine ebene Welle, die in die Richtung \vec{k} läuft und deren Amplitude gitterperiodisch moduliert ist. Bei freien Elektronen ist $u \equiv \text{const}$ und das Elektron hat den *Impuls*

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \left(\text{Erwartungswert von } \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right)$$

Für freie Elektronen ist der Impuls eine Erhaltungsgröße, weil keine Kräfte auf das Elektron einwirken. Elektronen, die sich in einem Kristall 'bewegen' unterliegen periodischen Kräften, so dass der *physikalische Impuls* keine Erhaltungsgröße ist. Wie wir sehen, ist aber $\hbar\vec{k}$ auch eine Erhaltungsgröße für Kristallelektronen, zu mindestens so lange, wie keine zusätzlichen nichtperiodischen Kräfte wirken. Man nennt $\hbar\vec{k}$ den *Kristallimpuls* (analog zu den Phononen).

Wir können einen *Kristallimpulsoperator* \mathcal{P} einführen:

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{P}}\Psi_n(\vec{k}, \cdot) &:= \hbar\vec{k}\Psi_n(\vec{k}, \cdot) \Rightarrow \\ \exp(i\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{R}_n/\hbar)\Psi_n(\vec{k}, \cdot) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}\Psi_n(\vec{k}, \cdot) = \mathcal{T}_{\vec{R}_n}\Psi_n(\vec{k}, \cdot)\end{aligned}$$

Der Kristallimpulsoperator \mathcal{P} ist die Erzeugende der Translationsgruppe **TG** des Gitters.

Dieser Satz ist analog zum Impuls eines freien Teilchens, für das der Impulsoperator die Erzeugende der vollen Translationsgruppe in \mathbf{R}^3 ist.

Darstellung der Wellengleichung im k-Raum

$$\mathcal{H}\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x}) \right] \Psi = E\Psi$$

Da das Potential $V(\vec{x})$ gitterperiodisch ist, folgt:

$$V(\vec{x}) = \sum_{\vec{q} \in G^*} V_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}}, \quad \vec{q} := \sum h_i \vec{b}_i, \quad h_i \in \mathbf{Z}$$

Wir entwickeln nun die allgemeine Lösung Ψ nach ebenen Wellen:

$$\Psi(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}, \quad \vec{k} \in \mathbf{R}^3$$

Hierin seien nur solche \vec{k} -Vektoren gewählt, die mit periodischen Randbedingungen eines endlichen Kristalls verträglich sind. Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ergibt:

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} V_{\vec{q}} C_{\vec{k}-\vec{q}} \right\} = 0$$

Da diese Gleichung für alle \vec{x} verschwinden soll, muss $\{\dots\} = 0$ sein.

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q} \in G^*} V_{\vec{q}} C_{\vec{k}-\vec{q}} = 0 \quad (6.4)$$

In Gedanken sei \vec{k} fest vorgegeben und $E(\vec{k})$ so bestimmt, dass eine nicht-triviale Lösung existiert. Wir sehen, dass in der reziproken Darstellung der Wellengleichung der Fourierkoeffizient $C_{\vec{k}}$ nur gerade mit $C_{\vec{k}-\vec{q}}$, $\vec{q} \in G^*$ koppelt. Andere Koeffizienten kommen nicht vor. Dies bedeutet, dass die Eigenzustände, die nach \vec{k} klassifiziert werden, von folgender Form sind:

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{q}} C_{\vec{k}-\vec{q}} e^{i(\vec{k}-\vec{q}) \cdot \vec{x}} \implies$$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \left(\sum_{\vec{q} \in G^*} C_{\vec{k}-\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} \right) = u_{\vec{k}}(\vec{x}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

Dies ist eine andere Herleitung des *Bloch'schen Theorems* (Gleichungen 6.2 und 6.3). Wir folgern weiter:

$$\begin{aligned}\Psi_{\vec{k}} &= \sum_{\vec{q}} C_{\vec{k}-\vec{q}} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{x}} \\ \Psi_{\vec{k}+\vec{G}} &= \sum_{\vec{q}} C_{\vec{k}+\vec{G}-\vec{q}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}-\vec{q})\cdot\vec{x}} \\ &= \sum_{\vec{q}'} C_{\vec{k}-\vec{q}'} e^{i(\vec{k}-\vec{q}')\cdot\vec{x}} = \Psi_{\vec{k}}(\vec{x})\end{aligned}$$

$$\Psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{x}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad \forall \vec{G} \in \mathbf{TG}^*$$

Bloch-Wellen, die sich nur um einen reziproken Gittervektor unterscheiden, sind identisch. Im Prinzip ist es daher hinreichend, nur \vec{k} -Vektoren in der ersten Brillouin Zone zu betrachten.

Es folgt unmittelbar:

$$E_n(\vec{k} + \vec{G}) = E_n(\vec{k}), \quad \forall \vec{G} \in \mathbf{TG}^*$$

Der Wellenfunktion Ψ wird der Index (Quantenzahl) \vec{k} zugeordnet, falls der Eigenwert dieser Funktion bezüglich des Translationsoperators $\mathcal{T}_{\vec{R}}$ gleich $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$ ist.

Falls $\Psi_{\vec{k}}$ Eigenfunktion von \mathcal{H} ist, dann gilt das auch für $\Psi_{\vec{k}}^*$ (Zeitumkehrinvarianz). Es folgt:

$$(\mathcal{T}_{\vec{R}}\Psi_{\vec{k}})^* = \mathcal{T}_{\vec{R}}\Psi_{\vec{k}}^* = \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\right) \Psi_{\vec{k}}^*$$

Daher gehört $\Psi_{\vec{k}}^*$ zum Index $-\vec{k} \Rightarrow$

$$\Psi_{n,-\vec{k}} = \Psi_{n,\vec{k}}^* \quad \text{und} \quad E_n(-\vec{k}) = E_n(\vec{k})$$

Periodische Randbedingungen

Das Grundgebiet eines Kristalls habe die Kantenlängen $\vec{L}_j := N_j \vec{a}_j$, $N_j \in \mathbf{Z}$. Es gibt dann genau $N = N_1 N_2 N_3$ primitive Zellen in diesem Kristall. Um die \mathbf{TG} -Invarianz nicht zu zerstören, fordern wir periodische Randbedingungen:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{L}_j) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \Rightarrow e^{i\vec{k}\cdot N_j \vec{a}_j} = 1, \quad \forall j$$

In der Basis des reziproken Gitters sei $\vec{k} = \sum \xi_n \vec{b}_n$. Es gilt daher:

$$e^{i2\pi \sum_n \xi_n N_n} = 1 \quad \forall m_n := \xi_n N_n \in \mathbf{Z} \Rightarrow$$

$$\vec{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \vec{b}_j \quad m_n \in \mathbf{Z}$$

In der ersten Brillouin Zone gibt es genau soviele verschiedene \vec{k} -Vektoren, wie es primitive Zellen im Kristall gibt.

Da das Volumen V^* der 1. Brillouinzone gleich $(2\pi)^3/V_Z$ ist (V_Z ist das Volumen der primitiven Zelle im direkten Gitter), ergibt sich die Zustandsdichte im \vec{k} -Raum zu:

$$\rho_{\vec{k}} = \frac{N\text{-Zustände}}{V^*} = \frac{NV_Z}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

$$\rho_{\vec{k}} = \frac{V}{(2\pi)^d}, \quad d = \text{Dimension}, \quad V = \text{Gesamtvolumen}$$

6.3 Symmetrieeigenschaft von $E_n(\vec{k})$

$\{\alpha|\vec{a}\}$ bezeichne eine affine Abbildung in \mathbf{R}^3 :

$$\{\alpha|\vec{a}\}\vec{x} := \alpha\vec{x} + \vec{a}, \quad \alpha \in \mathbf{O}(3), \quad \vec{a} \in \mathbf{R}^3$$

Die Funktion $E_n(\vec{k})$ ist invariant unter den Symmetrieeoperationen der kristallographischen Gruppe

$$E_n(\alpha(\vec{k})) = E_n(\vec{k}), \quad \forall \{\alpha|\vec{a}\} \in \mathbf{RG} \quad (6.5)$$

Für die Kristallpunktgruppe \mathbf{KP} ist dieser Satz evident. Die Symmetrie gilt aber auch für die (grössere) kristallographische Gruppe $\mathbf{KG} \supset \mathbf{KP} \subset \mathbf{RG}$. Der Beweis dieses Satzes ist elementar, zieht sich aber in die Länge. Er wird hier nur skizziert.

Eigenschaften der affinen Abbildungen:

$$\{\beta|\vec{b}\}\{\alpha|\vec{a}\} = \{\beta\alpha|\beta\vec{a} + \vec{b}\}$$

$$\{\alpha|\vec{a}\}^{-1} = \{\alpha^{-1} | -\alpha^{-1}\vec{a}\}$$

$$\{\alpha|\vec{a}\}\{E|\vec{r}\}\{\alpha|\vec{a}\}^{-1} = \{E|\alpha\vec{r}\}, \quad E = \text{Identität}$$

Diese Eigenschaften gelten allgemein. Im folgenden seien alle affinen Abbildungen Elemente der Raumgruppe. Wir definieren den unitären Operator $S_{\{\alpha|\vec{a}\}}$:

$$S_{\{\alpha|\vec{a}\}}f(\vec{x}) := f(\alpha\vec{x} + \vec{a})$$

Unter Ausnutzung der obigen Eigenschaften folgt:

$$S_{\{\alpha|\vec{a}\}}^{-1} = S_{\{\alpha|\vec{a}\}}^{-1}$$

$$S_{\{\alpha|\vec{a}\}}S_{\{\beta|\vec{b}\}} = S_{\{\beta\alpha|\beta\vec{a} + \vec{b}\}}$$

$$S_{\{\alpha|\vec{a}\}}^{-1}T_{\vec{R}}S_{\{\alpha|\vec{a}\}} = T_{\alpha\vec{R}} \implies$$

$$T_{\vec{R}}S_{\{\alpha|\vec{a}\}} = S_{\{\alpha|\vec{a}\}}T_{\alpha\vec{R}}$$

Anwenden dieser letzten Gleichung auf eine Bloch'sche Welle $\Psi_n(\vec{k}, \vec{x})$ ergibt:

$$T_{\vec{R}}\left(S_{\{\alpha|\vec{a}\}}\Psi_n(\vec{k}, \vec{x})\right) = e^{i\vec{R}(\alpha^{-1}\vec{k})}\left(S_{\{\alpha|\vec{a}\}}\Psi_n(\vec{k}, \vec{x})\right)$$

Die Funktion $S_{\{\alpha|\vec{a}\}}\Psi_n(\vec{k}, \cdot)$ hat also denselben Eigenwert wie die Funktion $\Psi_n(\alpha^{-1}\vec{k}, \cdot)$. Da die beiden Funktionen demselben Energieband angehören, sind sie bis auf eine Konstante λ mit $|\lambda| = 1$ identisch. Nun kann man explizit die Energie noch auswerten:

$$\begin{aligned} E_n(\alpha^{-1}\vec{k}) &= \langle \Psi(\alpha^{-1}\vec{k}, \cdot), H\Psi(\alpha^{-1}\vec{k}, \cdot) \rangle \\ &= \langle S_{\{\alpha|\vec{a}\}}\Psi_n, HS_{\{\alpha|\vec{a}\}}\Psi_n \rangle \\ &= \langle \Psi_n, S_{\{\alpha|\vec{a}\}}^{-1}HS_{\{\alpha|\vec{a}\}}\Psi_n \rangle \\ &= \langle \Psi_n, H\Psi_n \rangle = E_n(\vec{k}) \end{aligned}$$

q.e.d.

6.4 Freie 'periodische' Elektronen

Wir betrachten freie Elektronen und untersuchen die Konsequenzen, die sich aus der Gitterperiodizität ergeben. Die ebene Welle der freien Elektronen

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$$

ist eine Bloch'sche Welle. Die Gittersymmetrie ist darin aber nicht enthalten, denn die Funktion genügt nicht der Bedingung:

$$\phi_{\vec{k}+\vec{q}}(\vec{x}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad \forall \vec{q} \in \mathbf{G}^*$$

Wir führen diese Bedingung explizit ein, in dem wir \vec{k} in die erste Brillouin zurücktransformieren:

$$\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}, \text{ mit } \vec{K} \in 1.\text{BZ}, \vec{q} \in \text{G}^*$$

Aus der ursprünglichen Wellenfunktion ergibt sich nun als neue Funktion:

$$\Psi_{n=\vec{q},\vec{K}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = e^{i(\vec{K}+\vec{q})\cdot\vec{x}}$$

Der reziproke Gittervektor \vec{q} entspricht dem Bandindex n . Für ein festes Band können wir uns die Funktion periodisch über den ausgedehnten reziproken Raum fortgesetzt denken. Wir haben nun, etwas künstlich zwar, Bloch Wellen konstruiert.

Die Energie dieser Bloch'schen Wellen lautet:

$$E_{\vec{q}}(\vec{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K} + \vec{q})^2$$

Als Beispiel betrachten wir ein einfaches quadratisches Gitter in zwei Dimensionen. Die Gitterkonstante sei a . Wir interessieren uns für die Dispersion entlang der x -Achse, d.h. $K_y = 0$. Die Elektronenbänder erhält man in aufsteigender Reihenfolge, wenn man mit $\vec{q}_1 = 0$ beginnt und dann zu längeren reziproken Gittervektoren übergeht: $|\vec{q}_1| \leq |\vec{q}_2| \leq |\vec{q}_3| \dots$. Sei $\epsilon(\vec{K}) := 2ma^2 E(\vec{K})/\hbar^2$ und K_x, \vec{q} in Einheiten von $2\pi/a$:

- | | | | |
|----|------------------------|-----------------------------------|------------------|
| 1. | $\vec{q} = 0$ | $\epsilon(K_x) = K_x^2$ | $ K_x \leq 1/2$ |
| 2. | $\vec{q} = (1, 0)$ | $\epsilon(K_x) = (K_x + 1)^2$ | ... |
| 3. | $\vec{q} = (-1, 0)$ | $\epsilon(K_x) = (K_x - 1)^2$ | |
| 4. | $\vec{q} = (0, \pm 1)$ | $\epsilon(K_x) = K_x^2 + 1$ | |
| 5. | $\vec{q} = (1, \pm 1)$ | $\epsilon(K_x) = (K_x + 1)^2 + 1$ | |
| | ... | | |

Siehe die Figur 6.9.

Wir haben gesehen, dass ein schwaches Potential zur Aufspaltung der Energien am Zonenrand führt. Es ist eine allgemeine Tatsache, dass Dispersionskurven, die sich kreuzen, aufsplitten können. Entartete Zustände sind mit Symmetrien verbunden. In einem allgemeinen Potential würden alle Entartungen aufgehoben. In einem Potential, dass mit der Kristallsymmetrie verträglich ist, werden die Entartungen nur an besonderen Symmetriepunkten innerhalb der ersten Brillouin Zone erhalten bleiben. Mit dieser Bemerkung können wir erahnen, wie die Energiebänder in einem schwachen Potential aussehen könnten (gestrichelte Kurven in Fig. 6.9).

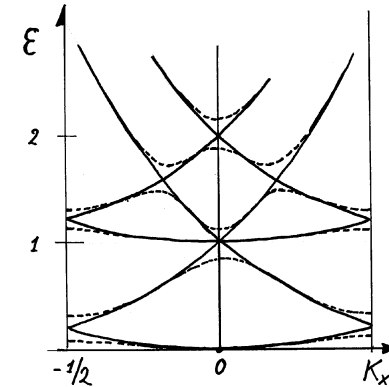


Fig 6.9 Dispersionsrelation für freie 'periodische' Elektronen am Beispiel eines einfachen quadratischen Gitters in 2D.

6.5 Elektronen in einem schwachen periodischen Potential

Wie oben bereits ausgeführt entwickeln wir das Potential in eine Fourierreihe:

$$V(\vec{x}) = \sum_m V(\vec{q}_m) e^{i\vec{q}_m \cdot \vec{x}}, \quad \text{wobei } \vec{q}_m \in \mathbf{G}^*$$

Da $V \in \mathbf{R}$ gilt für die Koeffizienten: $V(\vec{q}_m)^* = V(-\vec{q}_m)$. Die Wellenfunktion ist von der Bloch'schen Form:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_{\vec{k}}(\vec{x}) = \sum_j u_{\vec{k}}(\vec{q}_j) e^{i(\vec{q}_j + \vec{k}) \cdot \vec{x}}$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \Psi_{\vec{k}} = E \Psi_{\vec{k}} \quad \text{ergibt:}$$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_n u_{\vec{k}}(\vec{q}_n) (\vec{q}_n + \vec{k})^2 e^{i(\vec{q}_n + \vec{k}) \cdot \vec{x}} + \sum_{m,j} V(\vec{q}_m) u_{\vec{k}}(\vec{q}_j) e^{i(\vec{q}_m + \vec{q}_j + \vec{k}) \cdot \vec{x}} \\ = \sum_n E u_{\vec{k}}(\vec{q}_n) e^{i(\vec{q}_n + \vec{k}) \cdot \vec{x}} \end{aligned}$$

Ersetze im zweiten Summanden $\vec{q}_m + \vec{q}_j$ durch \vec{q}_n und multipliziere mit $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x})$. Es folgt:

$$\sum_n e^{i\vec{q}_n \cdot \vec{x}} \left[u_{\vec{k}}(\vec{q}_n) \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q}_n + \vec{k})^2 - E \right\} + \sum_j V(\vec{q}_n - \vec{q}_j) u_{\vec{k}}(\vec{q}_j) \right] = 0$$

Für jedes fest gewählte \vec{q}_n muss diese Gleichung für alle \vec{x} identisch verschwinden.. Daher muss [...] = 0.

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q}_n + \vec{k})^2 - E \right\} u_{\vec{k}}(\vec{q}_n) + \sum_j V(\vec{q}_n - \vec{q}_j) u_{\vec{k}}(\vec{q}_j) = 0 \quad (6.6)$$

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir $V(0) = 0$ setzen. In nullter Näherung setzen wir $V \equiv 0$, d.h. wir gehen zuerst von freien Elektronen aus. Für diese gilt: $u_{\vec{k}}(0) = 1$ und $u_{\vec{k}}(\vec{q}_n) = 0 \quad \forall \vec{q}_n \neq 0$. Dies entspricht der ebenen Welle. Wenn das Potential nun sehr schwach ist, erwarten wir in erster Näherung: $u_{\vec{k}}(\vec{0}) \approx 1$ und $|u_{\vec{k}}(\vec{q}_n)| \ll 1$. Wenn wir die Gleichung 6.6 in der folgenden Form schreiben

$$u_{\vec{k}}(\vec{q}_n) = \frac{-1}{\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{q}_n)^2 - E \right\}} \sum_j V(\vec{q}_n - \vec{q}_j) u_{\vec{k}}(\vec{q}_j),$$

dann können wir sie iterativ auswerten. Die erste Korrektur zur nullten Näherung ergibt sich durch Einsetzen der nullten Näherung in den rechten Teil (Beachte, dass $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ in nullter Näherung):

$$u_{\vec{k}}(\vec{q}_n) \simeq \frac{-V(\vec{q}_n)}{\frac{\hbar^2}{2m} [(\vec{k} + \vec{q}_n)^2 - \vec{k}^2]}$$

Diese Näherung kann nur gültig sein, so lange der Nenner gross ist. Sie versagt, falls

$$(\vec{k} + \vec{q}_n)^2 \simeq \vec{k}^2 \quad (6.7)$$

Diese Gleichung entspricht aber gerade der *Streubedingung* für elastische Streuung, wenn wir annehmen, dass die einlaufende Welle den Wellenvektor \vec{k} hat und die auslaufende den Vektor $\vec{k} + \vec{q}_n$. Die Gleichung ist äquivalent zur Gleichung

$$\vec{k} \cdot \vec{q}_n = -\frac{1}{2} |\vec{q}_n|^2,$$

die die Brillouinfläche zum reziproken Gittervektor $-\vec{q}_n$ definiert.

Wir nehmen nun an, dass die Bragg'sche Bedingung für diesen reziproken Gittervektor erfüllt ist. Dann sind die beiden Komponenten $u_{\vec{k}}(0)$ und $u_{\vec{k}}(\vec{q}_n)$ gross. Aus der Gleichung 6.6 ergeben sich (Näherung) ein Paar von Gleichungen:

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E(\vec{k})\right) & V(\vec{q}_n)^* \\ V(\vec{q}_n) & \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E(\vec{k})\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\vec{k}}(0) \\ u_{\vec{k}}(\vec{q}_n) \end{pmatrix} = 0$$

Dieses System hat nur dann eine nichttriviale Lösung, falls die Determinante verschwindet. Daraus ergibt sich:

$$E(\vec{k}) = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \pm |V(\vec{q}_n)|, \text{ falls } (\vec{k} + \vec{q}_n)^2 \simeq \vec{k}^2 \quad (6.8)$$

Zusammengefasst erhalten wir folgendes Bild:

1. Wir sind von freien Elektronen mit $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ ausgegangen.
2. Dann haben wir noch bei Potential $V = 0$ die Gitterperiodizität für die Wellenfunktionen erzwungen, d.h. wir haben verlangt, dass $\Psi_{\vec{k}+\vec{q}} = \Psi_{\vec{k}}$.
In diesem Modell des 'leeren' Gitters sind die Zustände, für die \vec{k} auf eine Brillouinfläche fällt, (mindestens) zweifach entartet.
3. Durch Einschalten eines schwachen periodischen Potentials $V(\vec{x})$ wird die Entartung an den Zonenrändern (teilweise) aufgehoben. Die Aufspaltung auf der Brillouinfläche definiert durch den reziproken Gittervektor \vec{q}_n ist von der Grössenordnung $|V(\vec{q}_n)|$

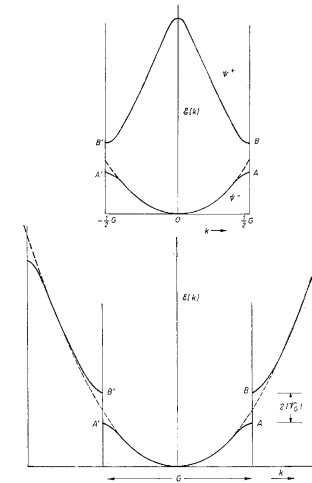


Fig 6.10 Nochmals zur Elektronenenergie in einer Dimension. Oben: *reduziertes* Zonenschema. Unten: *ausgedehntes* Zonenschema.

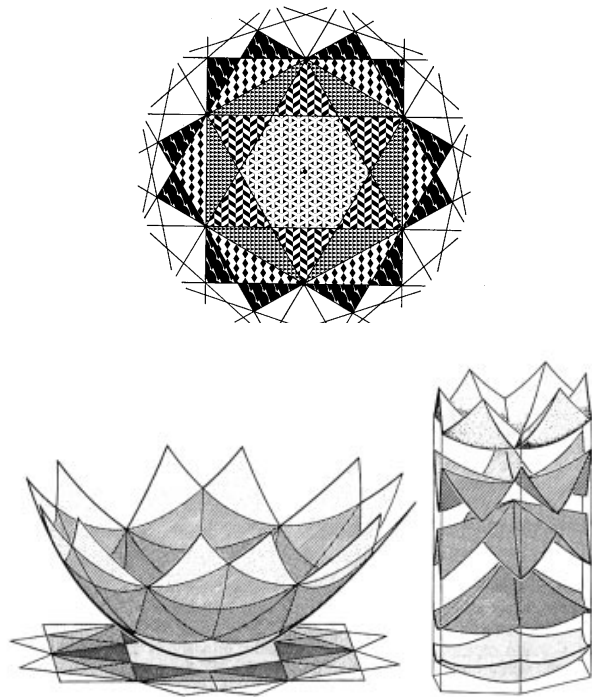


Fig 6.11 Oben: Brillouin-Zonen für das hexagonale Gitter in zwei Dimensionen. Unten: Energieparaboloid freier Elektronen (links) und Reduktion auf die erste Brillouinzone (rechts).

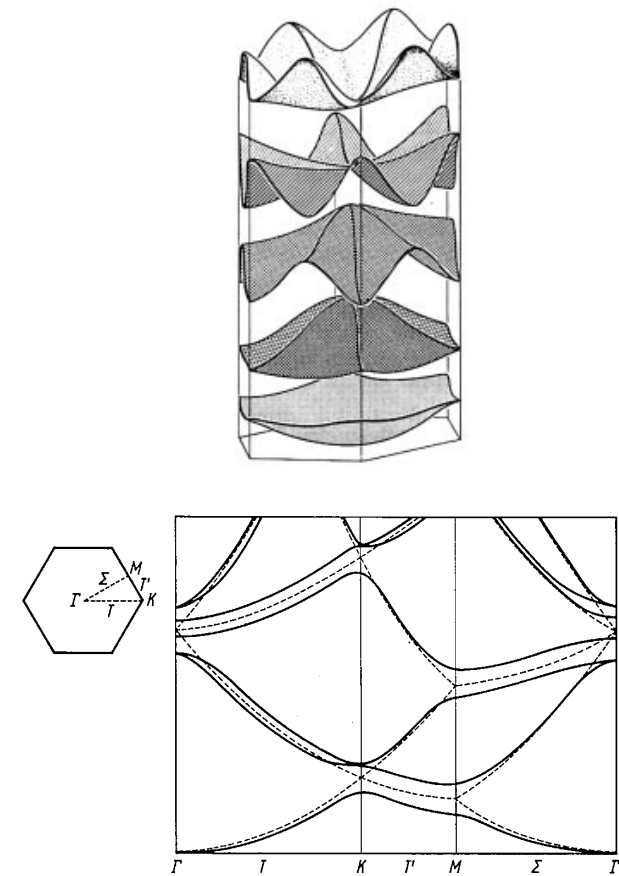


Fig 6.12 Oben: Durch den Einfluss eines schwachen Gitterpotentials 'ausgeglättete' Bänder der Fig. 6.11. Unten: Energiespektrum. Die gestrichelten Kurven entsprechen den freien 'periodischen' Elektronen.

Bemerkung zur Energiefläche

Wir wollen kurz eine Eigenschaft der Flächen konstanter Energie der Dispersionsgleichung für Elektronen betrachten. Eine solche Fläche wird definiert durch $E(\vec{k}) = E_c = \text{const.}$ Der Gradient $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})$ steht senkrecht auf dieser Fläche. Wir betrachten nun zuerst den Fall eines zweidimensionalen quadratischen Gitters, siehe Fig. 6.13. Unter der Voraussetzung,

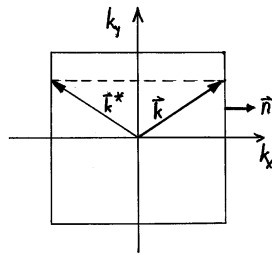


Fig 6.13 1. Brillouinzone eines einfachen quadratischen Gitters in 2D.

dass die kristallographische Gruppe die beiden Spiegelachsen σ_x und σ_y besitzt, gilt:

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \Big|_{\partial B_1} = 0$$

Hierin ist \vec{n} Normalenvektor auf der 1. Brillouinzone. Daraus ergibt sich aber unmittelbar, dass die Flächen konstanter Energie die Brillouinflächen senkrecht schneiden. Dieser Satz gilt nur unter der Voraussetzung, dass bestimmte Symmetrieelemente im Kristall enthalten sind. Zeitumkehrinvarianz und Periodizität sind nicht hinreichend.

Besitzt der Kristall die maximale Punktsymmetriegruppe, d.h. alle Symmetrieelemente, die die Wigner-Seitz Zelle invariant lassen, dann enden die Flächen konstanter Energie immer senkrecht auf den Brillouinflächen.

Diese Tatsache ist hilfreich zur qualitativen Konstruktion der Energieflächen. Im Kapitel über freie Elektronen (Kapitel 4) haben wir gesehen, dass die Zustände unter Berücksichtigung des Pauli Prinzips ausgehend von kleinen Energien zu immer grösseren Energien aufgefüllt werden. Im reziproken Raum erhalten wir, falls alle Valenzelektronen auf Zustände verteilt sind, die Fermi Kugel mit Radius k_F . Die Stärke aller physikalischen Effekte, die kleinen Anregungsenergien ($\ll E_F$) entsprechen, werden durch die Zustandsdichte am Fermie Niveau bestimmt. Die Energiefläche $E(\vec{k}) = E_F$ ist für die Physik daher besonders wichtig. Sie heisst *Fermi Fläche*.

Wir betrachten zunächst ein einfaches kubisches Gitter. Wie sieht die Fermi Fläche aus, wenn freie Elektronen vorliegen? Betrachten Sie dazu die Figur 6.14.

Falls $k_F < \pi/a$ passt die Fermi-Kugel der freien Elektronen in die 1. Brillouin Zone Fig. 6.14a), d.h. nur ein Band ist (teilweise) besetzt. Wird nun k_F vergrößert, so dass $\pi/a < k_F < \sqrt{2}\pi/a$, dann schneidet die Fermi Kugel einige der Brillouinflächen, und zwar die ersten. Ein Teil der Kugel fällt nun in die zweite Brillouin-Zone. Im reduzierten Zonenschema bedeutet dies aber, dass ein zweites Band partiell besetzt ist. Die Fig. 6.14 entspricht dem reduzierten Zonenschema. Wird nun das (periodische) Potential eingeschaltet, dann werden die Flächen leicht modifiziert: a) die Entartung am Zonenrand wird aufgehoben, und b) die Energieflächen enden i.a. senkrecht auf dem Zonenrand.

In den Abbildungen 6.15 bis 6.17 wird die Konstruktion der Fermi-Flächen in der Näherung eines schwachen Potential für ein Rechteckgitter dargestellt. Die Figur 6.17 zeigt Kurven konstanter Energie.

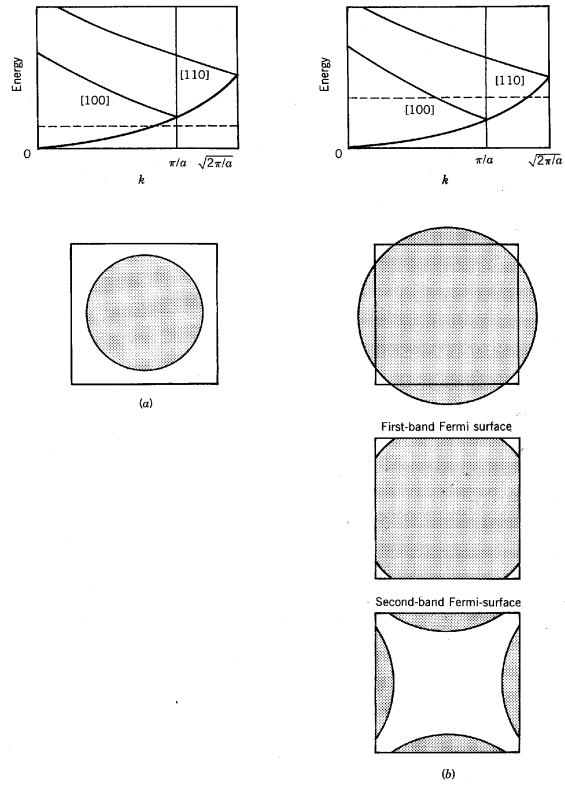


Fig 6.14 Fermi Fläche für 'freie' Elektronen eines einfachen kubischen Gitters. a) entspricht einem Elektron pro primitive Zelle und b) entspricht zwei Valenzelektronen.

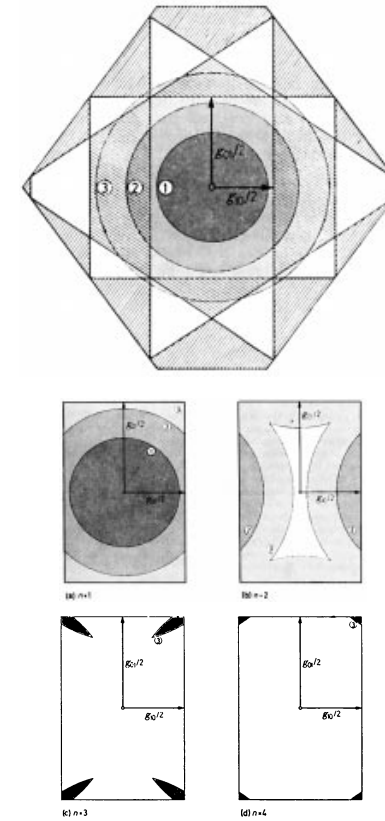


Fig 6.15 Oben: Brillouinzone für ein rechteckiges Flächengitter mit Kreisen (1-3) konstanter Energie. Unten: Die Anteile der Kreisflächen aufgeteilt in die verschiedenen Zonen im reduzierten Zonenschema. Jeder Anteil einer Zone entspricht einem Band.

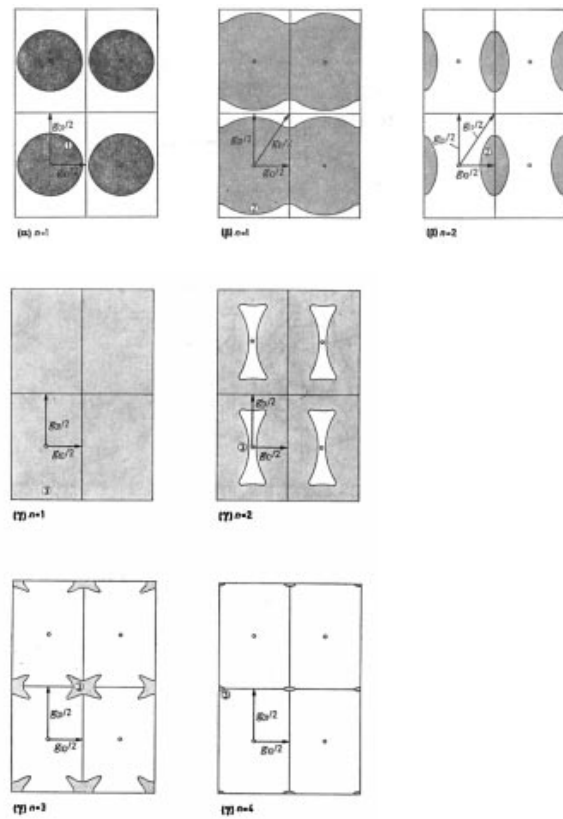


Fig 6.16 Wie in Fig. 6.15 jedoch im periodisch fortgesetzten Zonenschema. Der Index n bezeichnet den Bandindex und umkreiste Nummern entsprechen den verschiedenen Kreisradien.

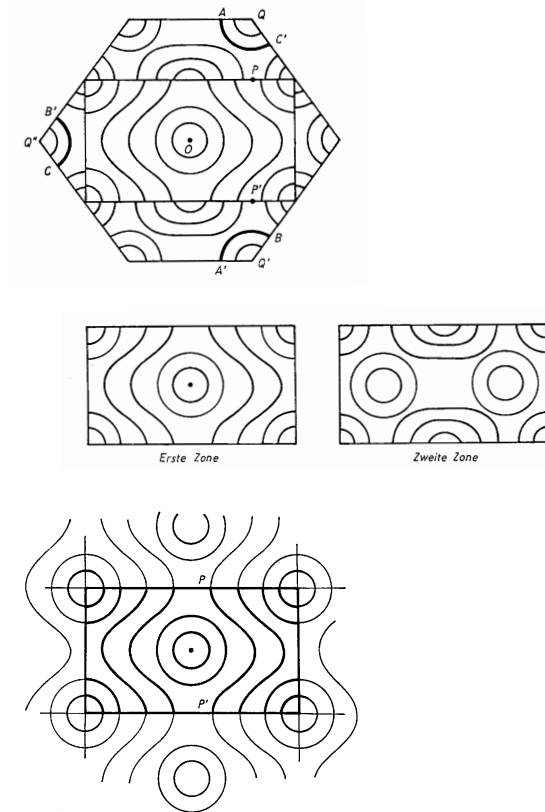


Fig 6.17 Energielinien in einer rechteckigen Zone dargestellt im ausgedehnten, reduzierten und periodischen Zonenschema (von oben nach unten).

6.6 Die LCAO Methode, 'rigid band theory'

Dieser Ansatz zur Berechnung der Energiebänder geht von periodisch fortgesetzten *Atomorbitalen* aus. Die Methode liefert nur dann brauchbare Resultate, wenn die Orbitale einen schwachen Überlapp aufweisen, also für schmale Bänder (typisch für *d*-Elektronen). Wir demonstrieren dies für *s*-Elektronen.

Sei $\phi(\vec{x})$ die Wellenfunktion, die zum Atom am Orte $\vec{x} = 0$ gehört. Wir bilden durch Superposition eine Blochwellen gemäss:

$$\Psi(\vec{x}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{x} - \vec{R}), \quad \vec{R} \in G$$

Für die Norm dieser Wellenfunktion erhält man:

$$\|\Psi\|^2 = \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)} \int d^3y \phi^*(\vec{y}) \phi(\vec{y} - (\vec{R}_1 - \vec{R}_2))$$

Das Integral liefert nur einen wesentlichen Beitrag, falls $\vec{R}_1 = \vec{R}_2$ oder $\vec{R}_1 - \vec{R}_2 =: \vec{\rho}_n$, wobei $\vec{\rho}_n$ ein Vektor ist, der das Atom im Ursprung mit einem seiner nächsten Nachbarn verbindet. Sei N die Anzahl der primitiven Zellen im Grundgebiet und $\alpha(\vec{\rho}_n)$ das Überlappungsintegral

$$\alpha(\vec{\rho}_n) := \int d^3y \phi^*(\vec{y}) \phi(\vec{y} - \vec{\rho}_n),$$

dann ergibt sich für die Norm:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = N \left\{ 1 + \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_n} \alpha(\vec{\rho}_n) \right\}$$

Den Erwartungswert der Energie kann man analog behandeln. Es folgt:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = N \left\{ \langle \phi | H | \phi \rangle - \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_n} \gamma \vec{\rho}_n \right\}, \text{ wobei:}$$

$$\begin{aligned} \gamma(\vec{R}) &:= - \int d^3y \phi^*(\vec{y}) H(\vec{y}) \phi(\vec{y} - \vec{R}) \\ \langle \phi | H | \phi \rangle &\simeq \epsilon \quad (\text{Eigenwert des Atoms}) \end{aligned}$$

Für das Elektronenband ergibt sich nun in erster Näherung:

$$E(\vec{k}) := \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \simeq \epsilon - \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_n} \gamma(\vec{\rho}_n)$$

Beispiel eines solchen Bandes für ein fcc Gitter (einatomig):

Wegen der hohen Symmetrie ist $\gamma(\vec{R}) = \gamma = \text{const}$ für alle nächste Nachbarn. Man erhält:

$$E(\vec{k}) = \epsilon - 4\gamma [\cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) + \cos(k_x a/2) \cos(k_z a/2) + \cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2)]$$

$$E(k_x, 0, 0) = \epsilon - 4\gamma (1 + 2\cos(ak_x/2))$$

$$E(k/\sqrt{3}(1, 1, 1)) = \epsilon - 6\gamma (1 + \cos(ak/\sqrt{3}))$$

Für zwei spezielle Richtungen ist diese Dispersionsrelation in der Figur 6.18 dargestellt.

Aus dem Gerechneten ergibt sich, dass ein Band einen Energiebereich überstreicht, der proportional zu γ ist. Also, je grösser der Überlapp um so breiter das Band.

6.7 Besetzung der Elektronenzustände bei $T = 0$ und die Fermi-Fläche

Gemäss der Fermi-Dirac Verteilung sind alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie E_F bei $T = 0$ besetzt und oberhalb unbesetzt.

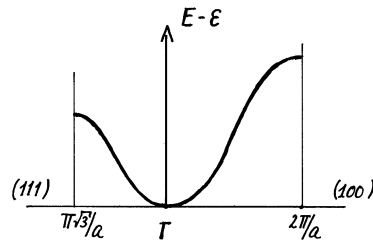


Fig 6.18 Banddiagramm für ein LCAO-s-Band für einen fcc Kristall.

Sei N die Anzahl primitiver Zellen des Grundgebietes. In der 1. Brillouin-Zone gibt es genau N verschiedene k -Vektoren, die zu N Eigenzuständen eines Bandes gehören. Da jeder Zustand zweifach entartet ist, ergeben sich genau $2N$ Zustände pro Band.

Bei N primitiven Zellen im Grundgebiet des Kristalls kann jedes Elektronenband maximal $2N$ Elektronen aufnehmen. Anders ausgedrückt: Pro primitiver Zelle und pro Band gibt es zwei Zustände.

Um nun l Elektronenbänder vollständig aufzufüllen werden $2lN$ Valenzelektronen benötigt. Sei Z die Anzahl der Valenzelektronen pro primitiver Zelle, dann erwarten wir

- $Z = 1$ das erste Band ist halbgefüllt
- $Z = 2$ das erste Band ist vollständig gefüllt
- folgendes: $Z = 3$ das zweite Band ist halbgefüllt
- $Z = 4$ das zweite Band ist vollständig gefüllt
- ...

Wie wir noch sehen werden, liefert ein vollständig gefülltes Elektronenband keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit. Für alle ungeraden Z erwarten wir daher ein Metall und für alle geraden Z einen Isolator. Diese einfache Überlegung ist nur gültig, falls keine Bänder im Energiebereich überlappen. Was wir mit Bandüberlappung meinen, ist in der Fi-

gur 6.19 dargestellt. Die beiden ersten Bänder überlappen im Energiebereich, weil die Dispersion richtungsabhängig ist. Falls also die Bänder

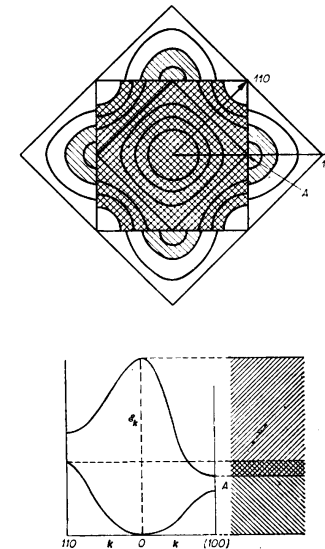


Fig 6.19 Entstehung der Bandüberlappung.

überlappen (was im allgemeinen der Fall ist), dann schneidet bei zwei Valenzelektronen das Fermi-Niveau sowohl das erste wie auch das zweite Band. Die Fermi-Fläche besitzt zwei Anteile: einen, der von der 1. Brillouin-Zone (1. Band) und einen, der von der zweiten Zone herrührt.

Ein Kristall ist ein *Metall*, falls E_F mindestens ein Elektronenband schneidet. In diesem Band existiert eine Fermi-Fläche. Ein Kristall ist ein *Isolator*, falls die Fermi-Energie in eine Energielücke fällt. Eine Fermi-Fläche existiert nicht!

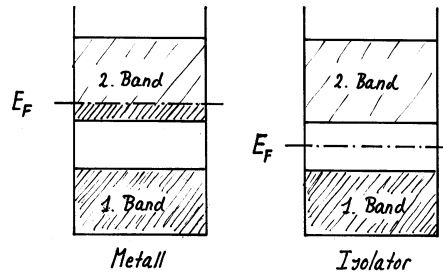


Fig 6.20 Bei einem Metall (links) schneidet E_F mindestens ein Elektronenband, während bei einem Isolator (rechts) E_F in eine Energielücke fällt.

Die sogenannten *Halbleiter* sind auch *Isolatoren*. Der Unterschied zu ‘echten’ Isolatoren muss irgendwie festgelegt werden. Man spricht von einem Halbleiter, falls die Energielücke (beim Fermi-niveau) $E_g \lesssim 1 - 2 \text{ eV}$ ist. In einem Halbleiter können Atome durch ‘ähnliche’ mit einer anderen Valenz ersetzt werden (dotieren). Dadurch kann die elektrische Leitfähigkeit (bei endlicher Temperatur) eingestellt werden. Typische Werte für den spezifischen Widerstand sind $\rho = 1 \text{ m}\Omega\text{cm} \dots 100 \Omega\text{cm}$ bei $T = 300 \text{ K}$.

Bei einem *intrinsischen* Halbleiter (ohne Dotierung) ist das Band, das unterhalb E_F liegt, vollständig besetzt, während das nächst höhere leer ist. Man nennt diese beiden Bänder Valenz- und Leitungsband.

Neben Halbleitern und Isolatoren unterscheidet man Metalle von *Halbmetallen*. Halbmetalle sind nach unserer Definition Metalle (d.h. endliches $\rho(T \rightarrow 0)$), deren Leitfähigkeit relativ gering ist (vergleichbar mit dotierten Halbleitern). Die geringe Leitfähigkeit entsteht, weil das Fermi-Niveau an einer Stelle der Bandstruktur mit relativ geringem Bandüberlapp liegt. Im Unterschied zu Halbleitern besitzen Halbmetalle eine Fermi-Fläche! Man kann ein Halbmetall als ‘Fast-Halbleiter’ betrachten, bei dem das Valenzband (beinahe vollständig) gefüllt ist, und das Leitungsband sehr

schwach mit dem Valenzband überlappt, siehe Fig 6.21.

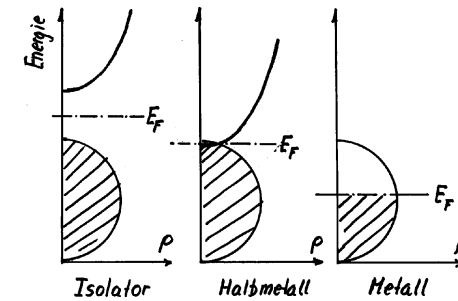


Fig 6.21 Der qualitative Unterschied zwischen Isolator, Halbmetall und Metall (ρ ist die Zustandsdichte).

Betrachten wir nochmals einen Kristall, der pro primitiver Zelle z -Valenzelektronen besitzt:

$z=1$:

Ein Festkörper mit *einem* Elektron pro Elementarzelle ist immer ein Metall. Das energetisch niedrigste Band kann nicht vollständig besetzt sein. Die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, Cs und die Edelmetalle (z.B. $3d^{10}4s^1$) sind also Metalle. Sie besitzen ein halbgefülltes Band. Die Alkalimetalle haben die bcc- und die Edelmetalle die fcc-Struktur. Bei einem Elektron pro primitiver Zelle ist das niedrigste Band halbgefüllt, d.h. die \vec{k} -Werte besetzter Zustände entsprechen dem halben Volumen der 1. Brillouin-Zone $= \frac{1}{2}V^* = \frac{1}{2}(2\pi)^2/V_Z$. Betrachten wir nun in erster Näherung freie Elektronen. Der Radius der Fermi-Kugel k_F ist gegeben durch

$$\frac{4\pi}{3}k_F^3 = \frac{1}{2} \frac{(2\pi)^3}{V_Z} = \frac{4\pi^3}{V_Z}, \quad \Rightarrow \quad k_F = \left(\frac{3\pi^2}{V_Z} \right)^{1/3}$$

Für einen fcc-Kristall ($V_Z = a^3/4$) ergibt sich daraus:

$$k_F = \frac{(12\pi^2)^{1/3}}{a} = 4.91/a$$

Sie können nun leicht nachweisen, dass die Fermi-Kugel den Rand der ersten Brillouin-Zone nicht schneidet (Übung). Der minimale Abstand vom Nullpunkt zum Rand ∂B_1 ist $5.44/a$. In der Figur 6.22 ist die erste Brillouin-Zone für einen fcc-Kristall zur Erinnerung nochmals wiedergegeben.

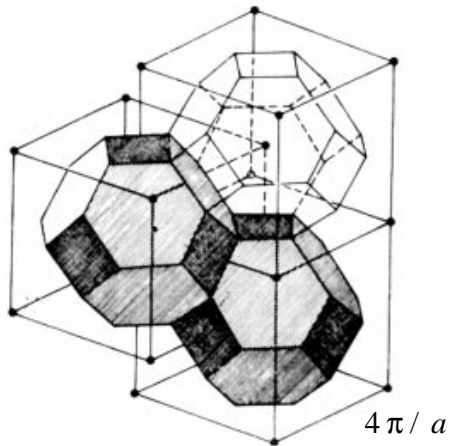


Fig 6.22 Brillouin-Zone für das fcc Gitter.

z=ungerade:

Wir haben nur dann einen Isolator (Halbleiter) vorliegen, wenn alle besetzten Bänder auch *vollständig* besetzt sind ($T = 0$). Dies ist aber bei einer ungeraden Anzahl von Valenzelektronen nicht möglich. Also:

Ein Festkörper mit einer *ungeraden* Anzahl von Valenzelektronen pro Elementarzelle ist immer ein Metall.

Beispiel sind $\text{Al}(3s^2 3p^1)$, Ga und In. Man beachte aber, dass $\text{As}(3d^{10} 4s^2 4p^3)$, $\text{Sb}(4d^{10} 5s^2 5p^3)$ und Bi in eine Struktur mit *zwei* Ato-

men pro Elementarzelle kristallisieren. Daher gibt es total 10-Valenzelektronen pro primitiver Zelle. Diese Materialien sind Halbmetalle. Die 10-Elektronen füllen ziemlich genau fünf Bänder. Das 5. Band ist jedoch nicht ganz voll, da ein geringer Überlapp mit dem 6. Band besteht.

z=gerade:

Ein Festkörper mit einer geraden Anzahl von Elektronen pro primitiver Zelle ist nicht notwendigerweise ein Isolator.

Wie wir gerade gesehen haben, können Bänder überlappen. Dies ist in einer Dimension nicht möglich. Es stellt sich heraus, dass *alle* realen *zweiwertigen Elemente* (in 3D) *Metalle* sind. Die Erdalkalimetalle sind also Metalle. Dies kann man leicht einsehen, wenn wir von fast freien Elektronen ausgehen. Die Fermi-Kugel schneidet nun den Rand der ersten Brillouin-Zone. Ein Teil der Elektronen kommt im zweiten Band, das von der 2. Brillouin-Zone herrührt, zurecht. (Für Al, was dreiwertig ist, schneidet die Fermi-Kugel sogar die 3. und 4. Brillouin-Zone).

z=4 (vierwertig):

Vierwertige Elemente sind entweder Metalle oder Halbleiter. Diese Materialien haben die Tendenz, kovalente Bindungen zu formen. Diese stark gerichtete Bindungsform führt zu einer relativ starken Lokalisierung der Elektronen. Starke Lokalisierung entspricht aber schmalen Energiebändern und dementsprechend grossen Energielücken. Die Energielücken sind hier so gross, dass im allgemeinen kein Bandüberlapp auftritt. In diesem Fall sind die Kristalle Isolatoren. Dies gilt für C (Diamant), Si und Ge. Zinn (Sn) ist ein Grenzfall. Er kommt in zwei Formen vor, metallisch oder halbleitend. Die Energielücken sind hier so klein, dass das Valenzband mit dem Leitungsband überlappt. Bei Blei (Pb) ist dieser Überlapp bereits signifikant.

Übergangsmetalle:

Die Übergangsmetalle wie Cr, Mn, Fe, Co, Ni,... sind durch ihre ungefüllte

d-Schale charakterisiert. Die d-Wellenfunktionen überlappen nur schwach und führen zu relativ schmalen d-Bändern in der Nähe der Fermi-Energie. Da die Bänder schmal sind, ist die Zustandsdichte vergleichsweise gross. Zusätzlich liegt ein breites s-Band am Fermi-Niveau vor, das die d-Bänder kreuzt: die d- und s-Bänder hybridisieren.

Einige Beispiele und Illustrationen

A) Alkalimetalle

Die Fermi-Fläche ist in sehr guter Näherung eine Kugelfläche, die innerhalb der ersten Brillouin-Zone Platz findet.

B) Edelmetalle

Oben haben wir angenommen, dass die Edelmetalle einwertig sind und sich daher gleich wie die Alkalimetalle verhalten sollten. In Wirklichkeit spielen die d-Elektronen hier eine wichtige Rolle, obwohl sie energetisch deutlich unter dem Fermi-Niveau liegen. Durch Hybridisierung der d-Bänder mit dem s-Band wird die effektive Valenz etwas erhöht (also etwas grösser als 1). Die Fermi-Fläche ist zum grössten Teil eine Kugel, die zusätzlich dünne Hälse aufweist, die die 1. BZ schneiden, siehe Figur 6.23.

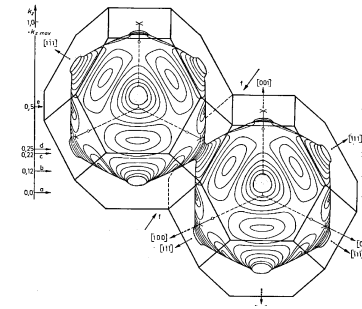


Fig 6.23 Fermifläche des Kupfers.

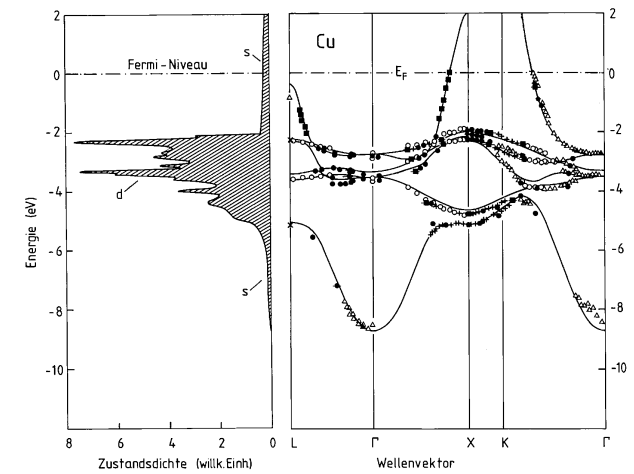


Fig 6.24 Bandstruktur von Kupfer.

C) Aluminium (dreiwertig)

Die gesamte Fermi-Kugel liegt ausserhalb der 1. Brillouin-Zone. Sie schneidet sogar die vierte Zone.

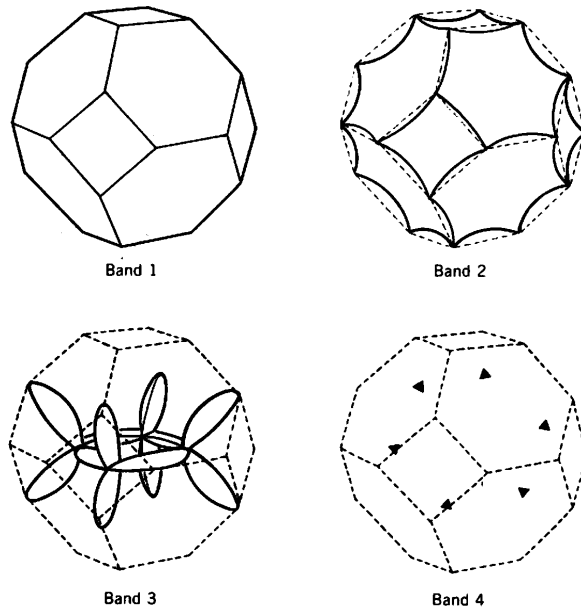


Fig 6.25 Die Fermi-Fläche von Aluminium.

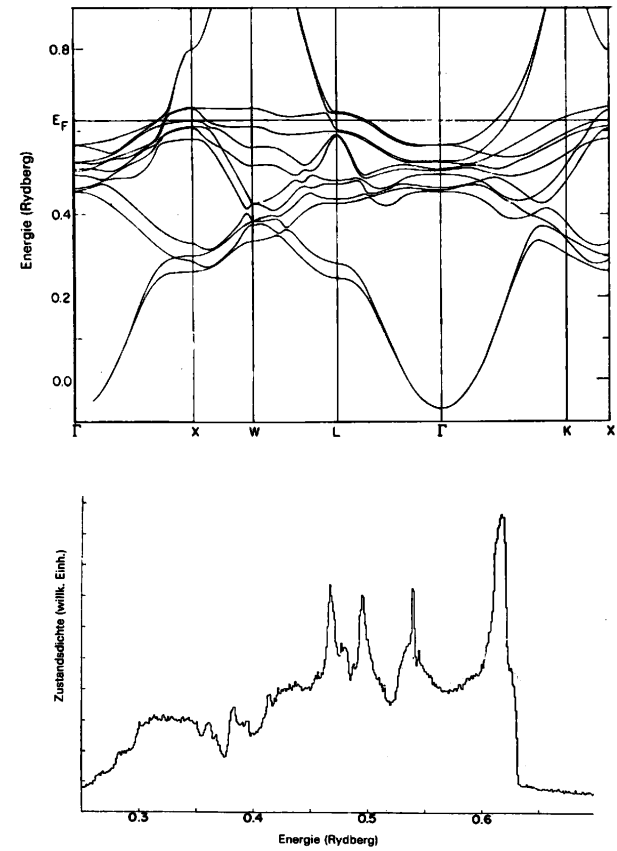
D) Nickel (Übergangsmetall)

Fig 6.26 Bandstruktur von Nickel (oben) und die Zustandsdichte (unten). Vergleiche mit Kupfer Figur 6.24.

E) Klassische Halbleiter

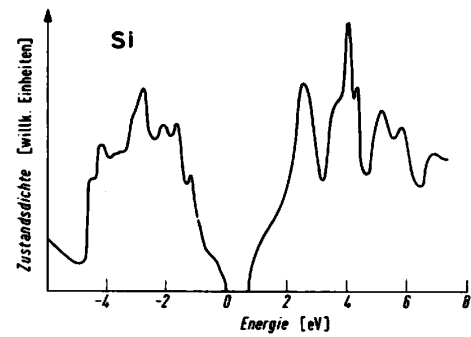
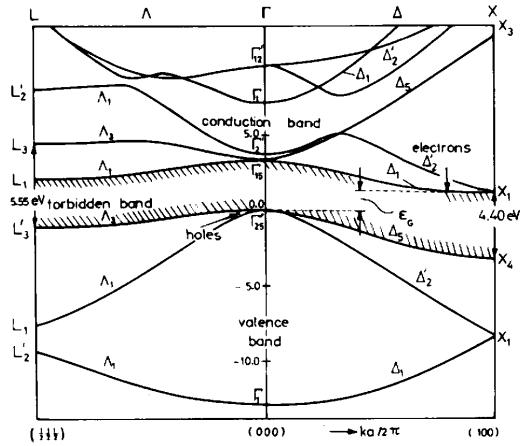


Fig. 6.27 Bandstruktur von Silizium (oben) und die Zustandsdichte (unten).

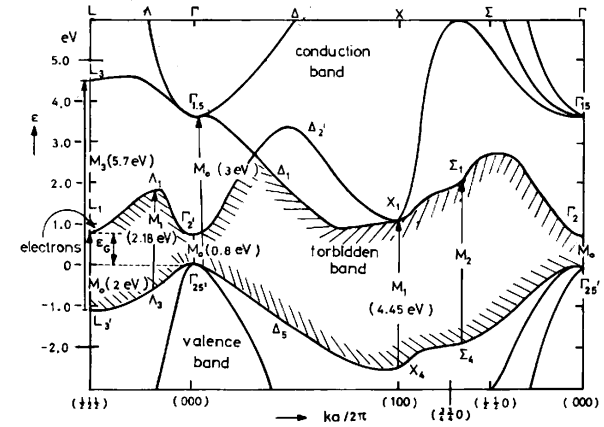


Fig. 6.28 Bandstruktur von Germanium

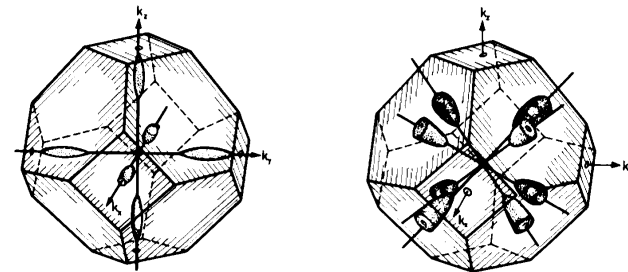


Fig. 6.29 Fermi-Fläche von Silizium (links) und Germanium (rechts) für die Leitungselektronen.

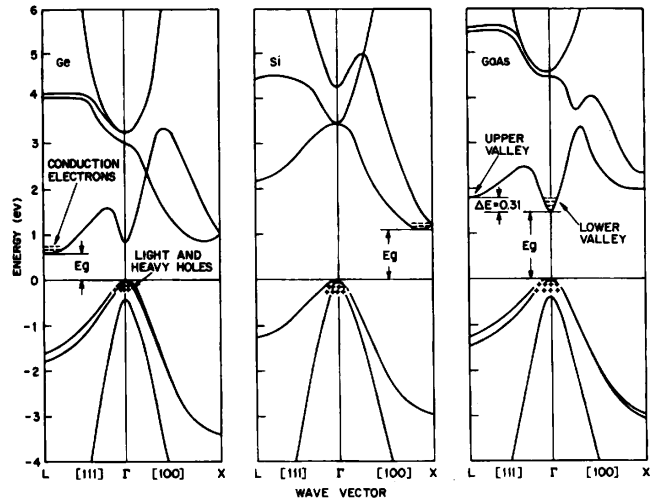


Fig. 6.30 Bandstruktur von GaAs (rechts), ein Material mit einem 'direkten' gap, im Vergleich mit Si und Ge.

6.8 Dynamik der Kristallelektronen

Wir argumentieren zuerst qualitativ. Wir beschreiben ein (Quasi-) Teilchen (Elektron) als ein Wellenpaket, das aus Bloch-Wellen aufgebaut ist. Dieses Teilchen sei zur Zeit $t = 0$ im direkten Raum in einem Bereich der Grösse $\Delta x \gg a$ 'lokalisiert' (a ist die Gitterkonstante). Gemäss der Unschärferelation $\Delta k \Delta x \approx 2\pi$ ist die Ausdehnung des Wellenpaketes im reziproken Raum klein gegenüber der 1. Brillouin Zone. Daher ist das Zentrum (\vec{k}) des Wellenpaketes gut definiert.

$$\Psi(\vec{x}, t) = \int d^3q c_{\vec{q}} u_{\vec{q}}(\vec{x}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{x} - E(\vec{q})t/\hbar)}$$

Diese Superposition ergibt nur dann einen wesentlichen Beitrag, wenn die Phase stationär ist:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \left(\vec{k} \cdot \vec{x} - \frac{1}{\hbar} E(\vec{k})t \right) &\simeq 0 \\ \Rightarrow \vec{x} &= \left(\frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \right) t \end{aligned}$$

Das Wellenpaket bewegt sich also mit der *Gruppengeschwindigkeit*:

$$\vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E_n}{\partial \vec{k}} \right)$$

Sei \vec{F} die äussere Kraft, die auf das Elektron der Ladung $q := -e$ wirkt. Die Kraft leistet die folgende Arbeit pro Zeiteinheit:

$$\vec{F} \cdot \vec{v}_n = \frac{\partial}{\partial t} E_n(\vec{k}(t)) = \dot{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n = \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n \Rightarrow$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = \vec{F}$$

Diese Gleichung kann nur für *schwache* externe Kräfte richtig sein. Relativ starke Kräfte zerstören die periodische Potentialstruktur. Dadurch sind Bloch-Zustände (auch näherungsweise) keine Eigenzustände mehr. Bei sehr starken äusseren Kräften ist ein Übergang von einem Band zu einem anderen möglich (Zener Tunneln).

Quantenmechanische Herleitung

Der Hamiltonoperator H für das periodische Potential $V(\vec{x})$ lautet:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})$$

Die Lösungen sind Bloch-Wellen von der Form

$$\Psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} u_{\vec{k}}(\vec{x})$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung und multiplizieren mit $\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{x})$ ergibt eine Differentialgleichung für $u_{\vec{k}}(\vec{x})$:

$$H_{\vec{k}} u_{\vec{k}} = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla}_{\vec{x}} + \vec{k} \right)^2 + V(\vec{x}) \right] u_{\vec{k}} = E(\vec{k}) u_{\vec{k}}$$

Hierbei haben wir einen neuen Operator $H_{\vec{k}}$ eingeführt. Die Funktion $u_{\vec{k}}$ muss die Randbedingung

$$u_{\vec{k}}(\vec{x} + \tau) = u_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad \forall \tau \in \mathbf{G}$$

erfüllen. Wir bestimmen nun den Gradienten der Energie $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})$, indem wir uns die Eigenfunktion in der unmittelbaren Umgebung von \vec{k} betrachten:

$$E(\vec{k} + \vec{q}) = E(\vec{k}) + \sum_i \left. \frac{\partial E}{\partial k_i} \right|_{\vec{k}} q_i + O(q^2)$$

Die Wellenfunktion $u_{\vec{k}+\vec{q}}$ ist Eigenfunktion zum Operator

$$H_{\vec{k}+\vec{q}} = H_{\vec{k}} + \frac{\hbar^2}{m} \vec{q} \cdot \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla}_{\vec{k}} + \vec{k} \right) + \frac{\vec{q}^2 \hbar^2}{2m}$$

Den ‘kleinen’ zu $H_{\vec{k}}$ additiven Term können wir als Störung behandeln. Gemäss der Störungstheorie gilt somit:

$$E_n(\vec{k} + \vec{q}) = E_n(\vec{k}) + \int u_{n,\vec{k}}^* \frac{\hbar^2}{m} \vec{q} \cdot \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla}_{\vec{k}} + \vec{k} \right) u_{n,\vec{k}} d^3x + O(q^2)$$

Also gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} &= \frac{\hbar^2}{m} \int u_{n,\vec{k}}^* \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla}_{\vec{k}} + \vec{k} \right) u_{n,\vec{k}} d^3x \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \int \Psi_{n,\vec{k}}^* \frac{1}{i} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \Psi_{n,\vec{k}} d^3x \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n}{\partial \vec{k}} = \frac{1}{m} \left\langle \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \right\rangle_{\Psi_{n,\vec{k}}} = \frac{\langle \vec{p} \rangle}{m}$$

Der Erwartungswert des *physikalischen* Impulses für den Bloch-Zustand $\Psi_n(\vec{k})$ ist durch den Gradienten des Energieeigenwertes $E_n(\vec{k})$ gegeben.

Diese Gleichung entspricht der zuerst mittels eines Wellenpaketes hergeleiteten Gleichung.

Für die Elektronen lässt sich nun eine Bewegungsgleichung ableiten, die formal mit der Newton'schen übereinstimmt:

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{v}}{dt} &= \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} (\vec{\nabla} E(\vec{k})) = \frac{1}{\hbar} (\vec{\nabla} \otimes \vec{\nabla} E(\vec{k})) \frac{d\vec{k}}{dt} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} (\vec{\nabla} \otimes \vec{\nabla} E(\vec{k})) \vec{F}\end{aligned}$$

Beachte: \vec{v} ist der quantenmechanische Erwartungswert der Geschwindigkeit. Der Tensor zweiter Stufe $\nabla \otimes \nabla E / \hbar^2$ entspricht der inversen *effektiven Masse* der Teilchen. Man definiert daher:

$$\left[\frac{1}{m^*} \right] := \frac{1}{\hbar^2} \vec{\nabla} \otimes \vec{\nabla} E(\vec{k}), \text{ resp. } \left[\frac{1}{m^*} \right]_{ij} := \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (6.9)$$

Beispiel: Für freie Elektronen gilt (natürlich):

$$E = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \implies \left[\frac{1}{m^*} \right]_{ij} = \delta_{ij}/m$$

Die Bewegungsgleichung lautet nun:

$$\left[\frac{1}{m^*} \right]^{-1} \frac{d}{dt} \vec{v} = \vec{F} \quad (6.10)$$

Diese letzte Gleichung hat aber im allgemeinen nur symbolische Bedeutung und kann für Berechnungen nur in Spezialfällen eingesetzt werden.

Die Quasiteilchen bewegen sich in der Zeit entlang einer Bahn $\vec{k}(t)$ im Phasenraum. Da die Energiebänder eine komplizierte Struktur aufweisen, ist der Massentensor $[m^*] = [m^*(\vec{k}(t))]$ zeitabhängig! Die obige Gleichung 6.10 kann nur dann eingesetzt werden, wenn die Koeffizienten im Massentensor nicht von \vec{k} abhängen. Häufig betrachtet man Elektronen eines bestimmten Bandes n mit \vec{k} -Werten in der Umgebung eines ausgezeichneten Punktes \vec{q} . Dann kann der Energieeigenwert $E_n(\vec{k})$ um \vec{q} in einer Taylorreihe entwickelt werden, die nach dem Term zweiter Ordnung abgebrochen wird. Der (inverse) Massentensor ist dann näherungsweise konstant und kann ausserdem in einem geeigneten Koordinatensystem in Diagonalf orm gebracht werden. In drei Dimensionen erhalten wir dann im Prinzip drei effektive Massen. Dieser Ansatz wird häufig zur Behandlung von Transporteigenschaften in der Halbleitert heorie verwendet.

Übung: Effektive Massen für Si/Ge (Leitungsband), GaAs (Leitungs- und Valenzband).

Falls wir das Bewegungsproblem allgemein lösen möchten, dann müssen wir die folgenden zwei gekoppelten Gleichungen simultan lösen:

$$\frac{d}{dt}(\hbar \vec{k}) = \vec{F} = q(\vec{v} \wedge \vec{B} + \vec{\mathcal{E}}) \quad (6.11)$$

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \quad (6.12)$$

Achtung: $\vec{\mathcal{E}}$ = elekt. Feld, $E_n(\vec{k})$ = Energie-Eigenwert

Vergleich Bloch-Elektronen mit freien Elektronen

	freie Elektronen	Bloch-Elektronen
Wellenfunktion	$e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$	$e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}u_{n,\vec{k}}(\vec{x})$
Energie-Eigenwert	$(\hbar\vec{k})^2/2m$	Bandstruktur $E_n(\vec{k})$
Erwartungswert Impuls	$\hbar\vec{k}$	$m\vec{\nabla}E_n(\vec{k})/\hbar$
Dynamische Masse	m	$[m^*] = [\vec{\nabla} \otimes \vec{\nabla} E_n(\vec{k})/\hbar^2]^{-1}$

Einfache Konsequenzen

Ein Elektron im Bloch-Zustand $\Psi_{n,\vec{k}}$ liefert den Beitrag $-e\vec{v}_{n,\vec{k}}/V$ zur elektrischen Stromdichte \vec{j} :

$$\vec{j} = \frac{-e}{V} \sum \vec{v}_{n,\vec{k}} = \frac{-e}{\hbar V} \sum \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

Die Summe läuft über alle besetzten Zustände.

Angenommen das System ist im thermodynamischen Gleichgewicht. Dann ist das elektrochemische Potential konstant und die Zustände sind gemäss der Fermi-Dirac Verteilung besetzt. Diese Verteilung ist aber *nur* von der Energie der Zustände abhängig. Aus $E_n(-\vec{k}) = E_n(\vec{k})$ folgt daher, dass die beiden Zustände $\Psi_{-\vec{k}}$ und $\Psi_{\vec{k}}$ mit derselben Wahrscheinlichkeit besetzt sind.

Definiere die Funktion $\tilde{E}_n(\vec{k}) := E_n(-\vec{k}) = E_n(\vec{k}) \Rightarrow$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \tilde{E}_n(\vec{k}) = -\left(\vec{\nabla} E_n\right)(-\vec{k}) = \left(\vec{\nabla} E_n\right)(\vec{k}) \implies$$

$$\vec{v}_{n,-\vec{k}} = -\vec{v}_{n,\vec{k}}$$

Zusammen mit der obigen Eigenschaft bedeutet dies, dass im thermodynamischen Gleichgewicht der totale elektrische Strom identisch verschwindet!

Wir nehmen nun an, dass zuerst thermodynamisches Gleichgewicht herrscht und bringen in Gedanken zusätzlich ein Elektron in einen unbesetzten Zustand oberhalb E_F . Dieses Quasiteilchen liefert nun im allgemeinen einen endlichen elektrischen Strom, der *nicht* mit der Zeit abklingt. Obwohl ein stark veränderliches mikroskopisches Potential vorliegt, *relaxiert* der totale Impuls eines 'Bloch-Kristalls' **nicht**. Relaxation erfolgt erst dann, wenn die exakte Periodizität verloren geht. In einem Realkristall sind dafür Defekte (auch Grenzflächen) und Gitterschwingungen verantwortlich.

In einem idealen periodischen Kristall (Bloch-Kristall) *relaxieren die Elektronen nicht*. Die Relaxationszeit ist unendlich lang.

6.9 Dynamik der Kristallelektronen (mit Relaxation)

Im Kapitel über *Freie Elektronen* haben wir elektrische Phänomene identisch zur klassischen kinetischen Gastheorie behandelt. Die dynamische Grösse ist in diesem Modell der statistische Mittelwert (Ensemble-Mittelwert) des Impulses der Elektronen. Danach haben wir das freie Elektronengas quantenmechanisch als Fermi-Dirac-Gas beschrieben (bei $T = 0$). Formal bleibt die Bewegungsgleichung unverändert, ausser dass der Impuls nun als quantenmechanischer und statistischer Mittelwert zu interpretieren ist. Im jetzigen Kapitel haben wir gezeigt, dass sich die Bewegungsgleichung auch auf Bloch-Elektronen übertragen lässt (immer unter der Voraussetzung schwacher externer Kräfte). Im Unterschied zu freien Elektronen entspricht $\hbar\vec{k}$ (der sog. Kristallimpuls) *nicht* dem kinematischen Impuls. Der quantenmechanische Erwartungswert der Geschwindigkeit eines Bloch-Elektrons ist nun durch die Bandstruktur bestimmt (proportional zum Gradienten der Energieflächen). Die Bandstruk-

tur bewirkt, dass die Elektronen eine effektive Masse annehmen, die im allgemeinen nicht konstant ist. Mit den Bewegungsgleichungen sind wir nun in der Lage dynamische Effekte von Bloch-Elektronen in einem perfekten Kristall (ohne Relaxation) zu behandeln (Beispiele folgen weiter unten). Um Transportprozesse in einem realen Kristall zu beschreiben, müssen wir die Wirkung der Streuung der Elektronen mit Gitterdefekten und -schwingungen miteinbeziehen. Diese Streuung haben wir bis anhin mit einer effektiven Relaxationszeit berücksichtigt. Dieses Modell wollen wir hier beibehalten. Es ist aber sinnvoll kurz zu skizzieren, wie die Transportphänomene allgemein behandelt werden können. Neben einem äusseren elektrischen Feld kann ein Gradient im chemischen Potential (Fermi-Energie über die Teilchenzahldichte bestimmt) oder in der Temperatur zu einem Strom der Ladungsträger führen. Wir behandeln zuerst die elektrische Leitfähigkeit und skizzieren kurz, wie man andere Transportkoeffizienten berechnen kann.

Wir nehmen an, dass lokal ein chemisches Potential definiert werden kann. Es existiert also ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht. Die Verteilungsfunktion f hängt allgemein von der Zeit (bei dynamischen Problemen), vom Ort (z.B. über einen Temperaturgradienten) und von \vec{k} ab (über die Energie $E(\vec{k})$). Im folgenden beschränken wir uns auf ein einziges Band. Im (globalen) Gleichgewicht ist f durch die Fermi-Dirac Verteilung gegeben:

$$f = f_0 = \frac{1}{e^{(E(\vec{k})-\mu)/kT} + 1}$$

Die Verteilungsfunktion ändert sich durch 'treibende' Kräfte gemäss:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}}$$

Wegen $\dot{\vec{k}} = q\vec{\mathcal{E}}$, wobei $\vec{\mathcal{E}}$ das elektrische Feld ist, ergibt sich:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \frac{q}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}}$$

Bis jetzt haben wir noch keine Stösse betrachtet. Die Änderung von f erfolgt nur durch ein elektrisches Feld oder durch Gradienten im direkten Raum (z.B. der Teilchenzahldichte). Das lokale Gleichgewicht wird durch Stösse der Elektronen erreicht. Diese Änderung von f bezeichnen wir mit:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st}$$

Lokales Gleichgewicht bedeutet, dass die folgende Gleichung gilt:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \frac{q}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} \quad (6.13)$$

Dies ist die Transportgleichung von *Boltzmann*. Der Stossterm kann leicht allgemein angegeben werden:

$$\left(\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right)_{st} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q \left\{ [1 - f(\vec{k})] w_{\vec{k},\vec{q}} f(\vec{q}) - [1 - f(\vec{q})] w_{\vec{q},\vec{k}} f(\vec{k}) \right\}$$

Hierin geben die Koeffizienten $w_{\vec{q},\vec{k}}$ die Übergangswahrscheinlichkeit für den Streuprozess $\vec{k} \rightarrow \vec{q}$ an. Es ist sicher nicht leicht den Stossterm in voller Allgemeinheit zu berechnen.

Um das zeitabhängige Problem zu lösen, behilft man sich mit einem sinnvollen Ansatz, der *Relaxationsnäherung*:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} = -\frac{f(\vec{k}) - f_0}{\tau}$$

Die so eingeführte Relaxationszeit ist im allgemeinen von \vec{k} und vom Ort abhängig. In vielen Fällen erhält man eine gute Beschreibung, wenn τ nur von der Energie abhängig angenommen wird. Im einfachsten Modell, dem Drude Modell, ist die Relaxationszeit sogar konstant.

Für eine zeitunabhängige (stationäre) Lösung gilt:

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \frac{q}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = -\frac{f(\vec{k}) - f_0}{\tau(\vec{k})}$$

Diese Gleichung kann iterativ gelöst werden, indem man links zuerst die Gleichgewichtsverteilung einsetzt. Dies ergibt eine erste Korrektur, die linear im elektrischen Feld ist. Setzt man das neue f links wieder ein, erhält man eine Korrektur zweiter Ordnung. Da wir mit kleinen Feldern rechnen, wollen wir uns mit dem linearen Term zufrieden geben:

$$f(\vec{x}, \vec{k}) = f_0(\vec{x}, \vec{k}) - \tau \vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{x}} - \frac{q\tau}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} \quad (6.14)$$

In der ersten Anwendung berechnen wir die verallgemeinerte elektrische Leitfähigkeit, d.h. f soll vorläufig nicht ortsabhängig sein. Also gilt:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - \frac{q\tau}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}}$$

In unserer Näherung ist diese Gleichung identisch mit:

$$f(\vec{k}) = f_0 \left(\vec{k} - \frac{q\tau}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \right)$$

In Übereinstimmung mit früheren Resultaten verursacht das äussere elektrische Feld eine Verschiebung der 'Fermi-Kugel' im \vec{k} -Raum. Für diese Situation, in der das chemische Potential nicht explizit vom Ort abhängt, wollen wir die Herleitung für die Stromdichte \vec{j} wiedergeben:

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \left\langle \frac{q}{V} \sum \vec{v}(\vec{k}) \right\rangle_{\text{Ensemble}} = \frac{q}{4\pi^3} \int d^3k f(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \\ &= \frac{q}{4\pi^3} \int d^3k f_0(\vec{k}) \vec{v} - \frac{q^2}{\hbar 4\pi^3} \int d^3k \left(\vec{\mathcal{E}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}} \right) \vec{v} \tau(\vec{k}) \end{aligned}$$

Der erste Summand in der letzten Gleichung verschwindet identisch. Der zweite lässt sich leicht umformen:

$$\vec{j} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int d^3k (\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{v}) \vec{v} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(\vec{k})$$

Wir schreiben nun das Integral um, in dem wir zuerst über die Energiefläche und dann über die Energie integrieren:

$$d^3k = dS(\vec{k}) dk_{\perp} = dS(\vec{k}) \frac{dE}{|\vec{v}_{\vec{k}} E|}$$

Hierin ist dS ein Flächenelement auf der Energiefläche \Rightarrow

$$\vec{j} = -\frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int dE \int_{E(\vec{k})=\text{const}} dS(\vec{k}) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{\vec{v}(\vec{v} \cdot \vec{\mathcal{E}})}{|\vec{v}|} \tau(\vec{k})$$

Für Metalle gilt in guter Näherung: $\partial f_0 / \partial E = -\delta(E - \mu)$. Damit erhalten wir für die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{E(\vec{k})=E_F} dS(\vec{k}) \frac{v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k})}{|\vec{v}|} \tau(\vec{k}) \quad (6.15)$$

Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Metalls ist durch eine Integral über die Fermi-Fläche bestimmt (dies gilt auch für andere Transportphänomene). Dies ist der Grund, warum die Fermi-Fläche physikalisch sehr wichtig ist.

Die Leitfähigkeit σ ist im allgemeinen ein Tensor. Die relevante Relaxationszeit ist durch $\tau = \tau(k_F)$ gegeben, da nur Streuprozesse in der unmittelbaren Umgebung der Fermifläche bedeutsam sind.

Übung: Leiten sie die Drude Formel, die für eine quadratische Dispersionsrelation gilt, aus obiger Gleichung ab.

Im allgemeinen Fall, in dem zusätzlich die Ortsabhängigkeit eingeht, verfährt man in analoger Weise. Um den Strom zu berechnen, müssen wir die zwei letzten Summanden in der Gleichung 6.14 mitnehmen. Den einen haben wir soeben behandelt. Es handelt sich um den Term:

$$-\frac{q\tau}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{k}}.$$

Benütze das elektrostatische Potential $\vec{\mathcal{E}} = \nabla\Phi$, dann erhält man:

$$-q\tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_x \Phi$$

Der zweite Term der Gleichung 6.14, der den Gradienten im Ortsraum enthält, liefert zwei Beiträge, da

$$\frac{\partial f_0}{\partial \vec{x}} = \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{\partial E}{\partial \vec{x}} + \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial \vec{x}}$$

Wir sehen, dass auch hier eine Proportionalität mit $\partial f_0/\partial E$ besteht. Diese Funktion ist verantwortlich, dass wir nur über die Fermi-Fläche integrieren müssen. Wir dürfen daher schon jetzt $\partial E/\partial \vec{x}$ durch $\partial\mu/\partial \vec{x}$ ersetzen. Wir haben daher insgesamt drei Beiträge, die proportional zu den Gradienten des elektrostatischen- und chemischen Potentials, sowie der Temperatur im direkten Raum sind. Die Potentialterme sind von identischer Form; ihr Anteil an $f - f_0$ lautet:

$$-q\tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_x [\Phi + \mu/q]$$

Nun ist klar, dass bei konstanter Temperatur der elektrische Strom allgemein durch den Gradienten des *elektrochemischen Potentials* bestimmt ist:

$$\vec{j}_E = \sigma \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_E}{e} \right), \quad \mu_E := \mu - e\Phi \quad (6.16)$$

Der thermoelektrische Anteil zu $f - f_0$ ist von der Form

$$-\tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right) \vec{v} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{x}}$$

Damit ergibt sich der elektrische Strom, der von einem Temperaturgradienten herrührt, zu:

$$\vec{j}_T = -q \int dE \rho(E) \vec{v} \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right) \vec{v} \cdot \frac{\partial T}{\partial \vec{x}}$$

Wichtig ist hier folgendes festzuhalten:

Die treibende Kräfte für einen elektrischen Strom (oder Teilchenstrom) sind ortsabhängige elektrostatische- und chemische Potentiale, sowie Temperaturgradienten.

Wie für den elektrischen Strom kann eine analoge Gleichung für den Wärmestrom \vec{j}_Q formuliert werden. Formal lauten die Transportgleichungen dann:

$$\begin{aligned} \vec{j}_E &= \mathcal{L}_{11} \frac{\partial \mu_E}{\partial \vec{x}} + \mathcal{L}_{12} \frac{\partial T}{\partial \vec{x}} \\ \vec{j}_Q &= \mathcal{L}_{21} \frac{\partial \mu_E}{\partial \vec{x}} + \mathcal{L}_{22} \frac{\partial T}{\partial \vec{x}} \end{aligned}$$

Die Koeffizienten sind nicht unabhängig: *Onsager Relationen*.

Beispiele: (Übung) Seebeck und Peltier Effekt.

6.10 Einige Beispiele zum Thema 'Kristallelektronen'

6.10.1 Bloch-Oszillationen

Wir betrachten ein Elektron eines idealen (ohne Streuung) eindimensionalen Kristalls. Die Dispersionsrelation wird wie folgt beschrieben:

$$E(\vec{k}) = \epsilon(1 - \cos(ka))$$

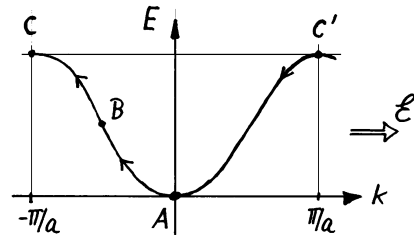


Fig 6.31 Bewegung eines Bloch-Elektrons in einem elektrischen Feld ohne Relaxation.

Diese Funktion hat die richtige Periodizität von $2\pi/a$ und das Energieminimum liegt im Ursprung bei $k = 0$. Wie bewegt sich nun ein solches Bloch-Elektron in einem konstanten elektrischen Feld \mathcal{E} . Dazu müssen wir die folgenden zwei Gleichungen lösen:

$$\hbar \dot{k} = -e\mathcal{E} \quad \text{und} \quad v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

Aus der ersten Gleichung folgt, dass der Wellenzahlvektor linear mit der Zeit zunimmt: $k = -e\mathcal{E}t/\hbar$. Die Geschwindigkeit des Quasiteilchens ergibt sich damit zu

$$v = \frac{ea}{\hbar} \sin\left(\frac{e}{\hbar}\mathcal{E}at\right).$$

Im direkten Raum führt das Elektron eine *oszillierende* Bewegung mit der Kreisfrequenz $\omega = e\mathcal{E}a/\hbar$ aus. Die Amplitude ist durch $\epsilon/\mathcal{E}e$ gegeben. Grössenordnung: Für $\epsilon \approx 1 \text{ eV}$, $\mathcal{E} \approx 1 \text{ V/mm}$ erhalten wir für die Frequenz 10^8 s^{-1} und für die Amplitude ca. 1 mm. Die Amplitude im Ortsraum ist sehr gross. Gute Kristalle mit dieser Perfektion können leider nicht hergestellt werden. Die Elektronen streuen innerhalb einer Periode, so dass die Oszillation nicht beobachtbar ist. Dazu müsste folgende Bedingung erfüllt sein: $\omega\tau \gg 1$.

In der Figur 6.31 wird das Entstehen der Bloch-Oszillation noch verdeutlicht. Wenn ein Bloch-Elektron bei $k = 0$ mit $v(t = 0) = 0$ star-

tet, so wird es zuerst wie ein freies Elektron beschleunigt. Die kinetische Energie nimmt monoton zu. Für ein Elektron in einem Elektronenband ist die Energie nach oben beschränkt. Im oberen Bereich des Bandes wird das Elektron wieder verzögert. Die Ursache ist eine *negative* effektive Masse. In der Figur wird das Elektron im Bereich A-B beschleunigt und im Bereich B-C abgebremst.

6.10.2 Zener-Tunneln

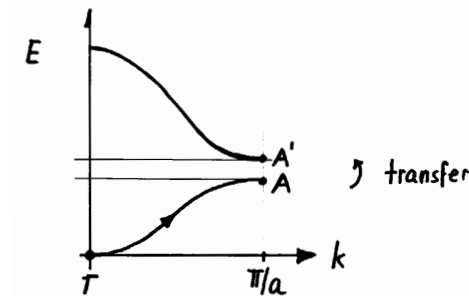


Fig 6.32 Zum Zener-Tunneln

Betrachte die Bandstruktur der Figur 6.32. Bei einem genügend starken elektrischen Feld kann ein Elektron an der Stelle A ins nächsthöhere Elektronenband an die Stelle A' im k -Raum tunneln. Dies kann man verstehen, wenn man die Elektronenbänder schematisch im Ortsraum darstellt. Durch das angelegte elektrostatische Feld wird das Potential ortsabhängig. Dies ist in der Figur 6.33 dargestellt. Die Energiezustände A und A' können unter Berücksichtigung der Ortsabhängigkeit identische Totalenergie besitzen (notwendige Bedingung für elastisches Tunneln). A und A' bezeichnen dann nicht nur verschiedene Zustände im k -Raum, sondern gehören auch zu verschiedenen Orten, die um die Distanz $d := E_{gap}/e\mathcal{E}$ voneinander

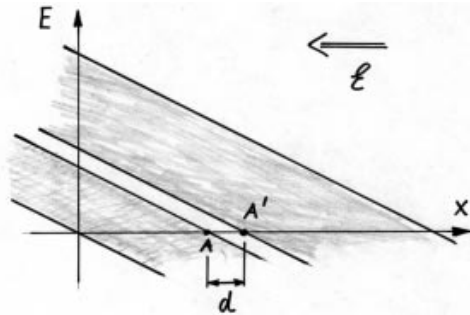


Fig 6.33 Der Zener-Tunnel-Übergang im Ortsraum dargestellt.

entfernt sind. Innerhalb dieser Zone der Breite d gibt es keine eigentlichen Blochzustände sondern nur exponentiell gedämpfte. Die Situation ist identisch zum elastischen Tunnel 'durch' eine Potentialbarriere. Falls d genügend klein ist, resp. \mathcal{E} genügend gross, können Elektronen das 'verbotene' Gebiet durchtunneln.

6.10.3 Das Konzept der Löcher

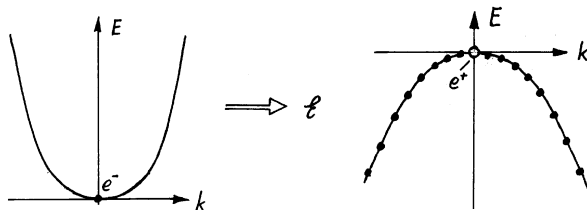


Fig 6.34 Links: Ein Elektron in einem unbesetzten Band mit positiver Krümmung. Rechts: Ein fehlendes Elektron (Loch) in einem besetzten Band mit negativer Krümmung.

In der Figur 6.34 wird die einfachste elementare Anregung eines unbesetzten Elektronenbandes mit positiver Bandkrümmung ($m^* > 0$) mit derjeni-

gen eines vollständig besetzten Bandes mit negativer Krümmung ($m^* < 0$) verglichen (in einer Dimension). Im ersten Fall haben wir ein zusätzliches Elektron und im zweiten Fall ein fehlendes Elektron im Zustand bei $\vec{k} = 0$. Wir diskutieren kurz, was beim Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes \mathcal{E} für den Fall des 'Lochzustandes' (fehlendes Elektron) geschieht. Für alle Zustände gilt: $\hbar \dot{\vec{k}} = -e\mathcal{E}$. Daher verschieben sich alle Elektronen pro Zeiteinheit um $-e\mathcal{E}/\hbar$ im Wellenzahlraum. In der Figur 6.34 bewegen sich also alle besetzten Zustände gleichförmig nach links. Also bewegt sich auch der Lochzustand nach links. Für die Dispersion des 'Lochbandes' schreiben wir näherungsweise:

$$E = E_0 - \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2|m^*|}, \text{ mit } m^* < 0$$

Für die Geschwindigkeit im direkten Raum gilt für alle Elektronenzustände dieses Bandes

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = -\frac{\hbar k}{|m^*|} \rightarrow$$

$$\dot{v} = -\frac{\hbar \dot{k}}{|m^*|} = \frac{e\mathcal{E}}{|m^*|} \Rightarrow$$

$$|m^*| \dot{v} = e\mathcal{E}$$

Im direkten Raum bewegen sich die Elektronenzustände nach rechts, also auch der fehlende Elektronenzustand. Die Situation, die schematisch in Fig. 6.34 rechts skizziert ist, tritt auf, wenn ein Elektronenband fast vollständig besetzt ist. Für den elektrischen Strom gilt:

$$I = \frac{-e}{V} \sum_{\text{besetzt}} \vec{v}(\vec{k}),$$

wobei die Summe über alle besetzten Zustände läuft. Da das Band fast vollständig besetzt ist, ist es sinnvoll den Strom durch die unbesetzten Zustände auszudrücken. Dies ist möglich, weil ein vollständig besetztes Band keinen Beitrag zum Strom liefert:

$$I = \frac{-e}{V} \left(\sum_{\text{Band}} \vec{v} - \sum_{\text{unbesetzt}} \vec{v} \right) = \frac{e}{V} \sum_{\text{unbe.}} \vec{v}$$

Es ist also hinreichend, die leeren Zustände zu betrachten. Sie verhalten sich wie positive Ladungsträger mit der Ladung $q = e > 0$ und werden *Löcher* genannt.

Sei \vec{k}_e der Elektronenzustand, der *nicht* besetzt ist und $m^* < 0$ die zugehörige Masse des Bandes. Der Lochzustand (relativ zum vollständig gefüllten Band) gehört zum Zustand $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$ mit der effektiven Masse $m_h^* = |m^*|$ und der Ladung $q = -e$.

6.10.4 Bewegung im Magnetfeld: A) Zyklotronresonanz

Wir betrachten im folgenden die Wirkung eines konstanten Magnetfeldes auf die Bloch-Elektronen. Relaxation wollen wir vorerst vernachlässigen. Gesucht ist eine Lösung für $\vec{k}(t)$ der Gleichung:

$$\hbar \dot{\vec{k}} = q \vec{v} \wedge \vec{B} = \frac{q}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E \wedge \vec{B}$$

Sei $\vec{k}(t)$ eine solche Lösung. Es gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\vec{k} \cdot \vec{B}) &= 0, \Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{B} = \text{const} \\ \frac{d}{dt} E(\vec{k}(t)) &= (\vec{\nabla}_{\vec{k}} E) \cdot \dot{\vec{k}} = 0 \Rightarrow \end{aligned}$$

In einem konstanten Magnetfeld \vec{B} ist die Bahnkurve $\vec{k}(t)$ eine Schnittkurve einer Ebene senkrecht zu \vec{B} mit einer Energiefläche.

Wir betrachten als Beispiel zuerst freie Elektronen. Die Flächen konstanter Energie sind Kugelflächen (siehe die Figur 6.35) und die Schnittkurven mit einer Ebene senkrecht zu \vec{B} sind Kreise. Für diesen sehr einfachen Fall, kann die Umlauffrequenz sofort angegeben werden:

$$\dot{\vec{k}} = \frac{e}{m} \vec{B} \wedge \vec{k} \Rightarrow \omega =: \omega_C = \frac{eB}{m}$$

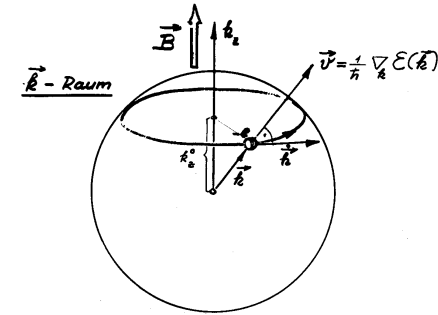


Fig 6.35 Bahnkurve im konstanten Magnetfeld für freie Elektronen.

Der Anteil k_{\perp} von \vec{k} , der senkrecht zu \vec{B} liegt rotiert im indirekten (reziproken) Raum um den Magnetfeldvektor. Deshalb ist die Bahnkurve im direkten Raum eine Schraubenlinie. Die periodische Oszillation in der Ebene senkrecht zu \vec{B} heisst *Zyklotronschwingung*.

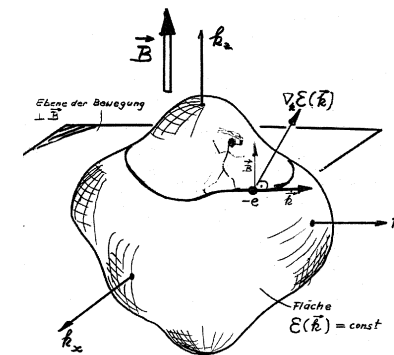


Fig 6.36 Bahnkurve im konstanten Magnetfeld für eine Energiefläche, bei der die Energie nach *ausen* zunimmt.

In der Figur 6.36 ist derselbe Sachverhalt für eine etwas verzerrte Energiefläche gezeichnet. Wir merken uns:

Falls $\vec{\nabla}E$ nach aussen weist, bewegen sich die Elektronen im direkten und im reziproken Raum mit positivem Umlaufssinn um den Vektor des Magnetfeldes.

Da für Transportphänomene (bei endlicher Relaxation) nur die Fermi-Fläche von Bedeutung ist, verhält sich eine Fermifläche, deren Energiegradienten, nach 'aussen' weist, wie ein Elektron (Quasiteilchen). Im allgemeinen gibt es auch andere Energieflächen. Eine solche, die aus der 2. Brillouin-Zone stammt, ist in der Figur 6.37 in zwei Dimensionen dargestellt. In diesem Fall bewegt sich das Elektron in die andere Richtung.

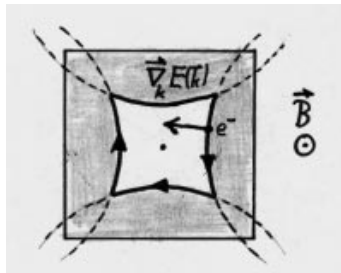


Fig 6.37 Energiefläche, bei der der Energiegradient auf der Fläche nach innen weist.

Wenn wir nichts über Bandstruktur und Fermi-Flächen wüssten, würden wir diesen Sachverhalt einem Teilchen mit positiver Ladung zuschreiben. Bahnkurven mit diesem 'verkehrten' Umlaufsinn nennt man *Loch-Bahnen*. Nun haben wir die Erklärung für den anomalen Halleffekt vorliegen. Bei den Erdalkali-Elementen liegt ein grosser Teil der Fermi-Fläche in der 2. Brillouin-Zone. Der Beitrag von dieser Zone hat ein anderes Vorzeichen.

Sei $\vec{B} = (0, 0, B)$. In der xy -Ebene bewegen sich die Elektronen periodisch auf geschlossenen Bahnkurven. Geschlossene Bahnen müssen

gemäss Bohr einer Quantenbedingung genügen. Dadurch wird die Menge der zulässigen Bahnkurven diskret und die Zustandsdichte wird modifiziert. Eine Folge davon ist der *de Haas van Alphen Effekt*: eine vom Magnetfeld abhängige Oszillation der magnetischen Suszeptibilität.

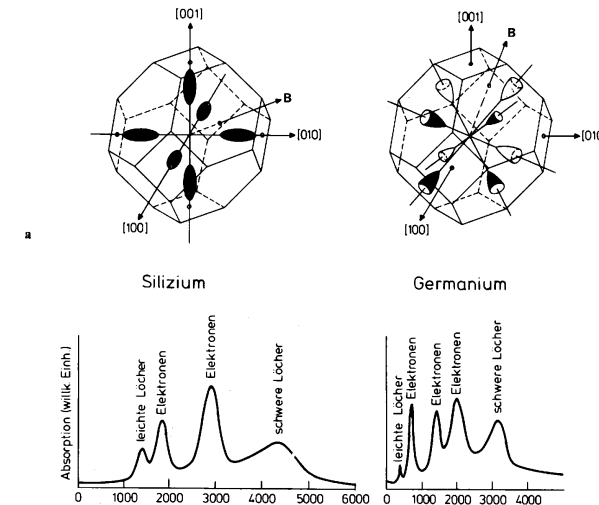


Fig 6.38

Ein anderer Effekt ist die Zyklotronresonanz. Die quantisierte Zyklotronbewegung führt zu einer Aufspaltung der Zustände im Magnetfeld, die durch $\hbar\omega_C$ gegeben ist. Durch Einstrahlen von elektromagnetischen Wellen im Mikrowellenbereich können resonante Übergänge induziert werden. Aus diesen Resonanzen kann man Eigenschaften der Fermi-Fläche bestimmen. Insbesondere lässt sich die effektive Masse in einfachen Systemen (wie Halbleitern) bestimmen (siehe die Figur 6.38).

Bei zirkularem Licht, das entlang des Magnetfeldes eingestrahlt wird, hängt der Brechungsindex von der Helizität ab. Das Material wird dadurch

doppelbrechend: magnetischer Dichronismus.

6.10.5 Bewegung im Magnetfeld: B) Landau Quantisierung

Quantenmechanische Bewegung von freien Elektronen im konstanten Magnetfeld $\vec{B} = (0,0,B)$. Die Bewegung in die z-Richtung wird durch das Magnetfeld nicht beeinflusst. Dieser Energieanteil ist daher:

$$E_z = \frac{(\hbar k_z)^2}{2m}$$

In der xy -Ebene bewegen sich die Elektronen auf Kreisbahnen, d.h. sie oszillieren. Quantenmechanisch entspricht dies einem harmonischen Oszillator, so dass dieser Energieanteil von

$$E_{xy} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \text{ in } E_{xy} = \hbar\omega_c(\nu + 1/2) =: E_\nu \text{ übergeht.}$$

Im Magnetfeld sind k_x und k_y keine Quantenzahlen mehr (nicht erhalten). An ihrer Stelle tritt ν mit einem bestimmten Entartungsgrad.

Wir definieren die Querschnittsfläche

$$S := \pi (k_x^2 + k_y^2) ,$$

die entsprechend der kinetischen Energie nun quantisiert ist:

$$S_\nu = \frac{2\pi eB}{\hbar} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) .$$

Interpretation: Die ursprünglich im \vec{k} -Raum gleichverteilten Zustände fallen im quantisierten Fall auf Zylinder, die *Landau-Zylinder* genannt werden (Figur 6.39). Es gilt:

$$S_{\nu+1} - S_\nu = 2\pi \frac{eB}{\hbar}$$

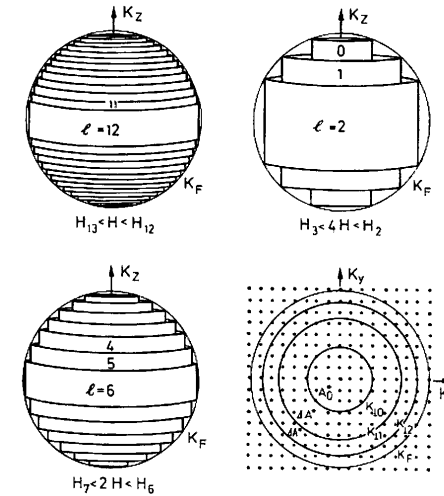


Fig 6.39 Landau-Zylinder.

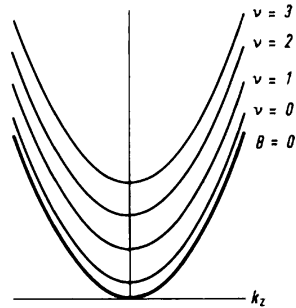
Bei kleinen Feldern liegen diese Zylinder sehr dicht beieinander, bei grossen Feldern laufen sie auseinander.

Da sich die Elektronen nur noch in einer Richtung frei bewegen können, erhalten wir eindimensionale Energiebänder (Figur 6.40).

Jedes dieser Teilbänder liefert einen Beitrag zur Zustandsdichte, der proportional zu

$$\rho_\nu(E) \propto (E - E_\nu)^{-1/2} , \quad E \geq E_\nu \text{ ist.}$$

Die totale Zustandsdichte ist in der Figur 6.41 wiedergegeben. Aus der Zustandsdichte ist leicht folgendes einzusehen: Falls die Fermi-Energie zwischen zwei Spitzen der Zustandsdichte liegt, dann ist die totale Energie kleiner als im magnetfeldfreien Fall. Liegt E_F gerade unterhalb einer Spitze, dann ist die totale Energie mit der klassischen vergleichbar. Wir



Eindimensionale magnetische Teilbänder. Fig 6.40

erwarten daher, dass die totale Energie U mit zunehmendem Magnetfeld oszilliert. Da die magnetische Suszeptibilität der Ableitung $\partial U / \partial H$ entspricht, gilt das auch für diese Grösse. Die Oszillation in der magnetischen Suszeptibilität ist der *de Haas van Alphen Effekt*.

Wir skizzieren hier kurz die allgemeine, für freie Elektronen gültige Herleitung: Der Hamiltonoperator \mathcal{H} lautet:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2$$

Hierin ist $\vec{p} = (\hbar/i)\vec{\nabla}$ der Impulsoperator, \vec{A} das Vektorpotential, d.h. $\vec{\nabla} \wedge \vec{A} = \vec{B}$ und $\vec{B} = (0, 0, B)$ das Magnetfeld. Das Vektorpotential lautet: $\vec{A} = (0, Bx, 0)$. Um die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen, macht man den Ansatz für die Wellenfunktion Ψ :

$$\Psi := e^{i(k_y y + k_z z)} \phi(x)$$

Einsetzen ergibt eine neue Differentialgleichung für die (eindimensionale) Funktion $\phi(x)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \phi'' + \frac{m\omega_C^2}{2} (x - x_0)^2 \phi = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \phi$$

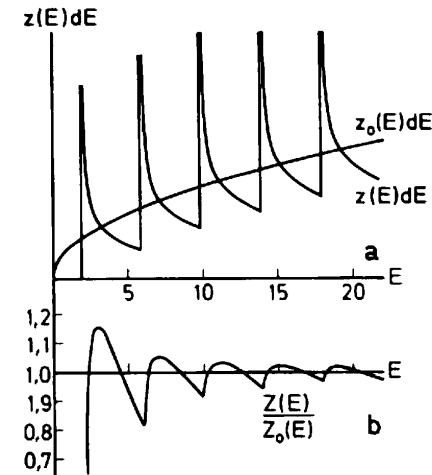


Fig 6.41 a) Energieabhängigkeit der Zustandsdichte für $\vec{B} \neq 0$ und $\vec{B} = 0$. b) Verhältnis der Zahl der Zustände unterhalb der Energie E im Magnetfeld zu der Zahl ohne Magnetfeld.

Diese Differentialgleichung entspricht dem harmonischen Oszillator. Lösungen sind Hermite'sche Funktionen. Beachte: x_0 ist ein Parameter ($\phi(x) = \phi_{x_0}(x)$), der mit k_y zusammenhängt:

$$x_0 = \frac{\hbar k_y}{eB}$$

x_0 entspricht dem Zentrum der Wellenfunktion. Die Eigenwerte des harmonischen Oszillators kennen wir bereits, und wir sehen unmittelbar, dass das Resultat mit der qualitativen Überlegung übereinstimmt.

Wir können nun den Entartungsgrad eines magnetischen Teilbandes bestimmen. Das Grundgebiet in der xy -Ebene sei durch die beiden Längen L_x und L_y gegeben. Das Zentrum der Wellenfunktion x_0 muss innerhalb

des Grundgebietes liegen:

$$-L_x/2 \leq x_0 \leq L_x/2$$

Dadurch ist aber auch k_y auf einen Bereich der Grösse eBL_x/\hbar beschränkt. Da es auf der k_y -Achse im Abstand $2\pi/L_y$ jeweils einen (Spin nicht mitgezählt) Zustand gibt, ist der Entartungsgrad gegeben durch:

$$\frac{eBL_xL_y}{2\pi\hbar} = \frac{\Phi}{\Phi_0}, \text{ wobei: } \Phi_0 := \frac{h}{e}$$

Hierin ist Φ der totale magnetische Fluss durch das Grundgebiet und $\Phi_0 = h/e$ das sogenannte magnetische Flussquantum.

Jedes magnetische Teilband (magnetic Landau-subband) enthält pro Flussquantum einen Zustand.

In der z -Richtung haben wir $(L_z/2\pi)dk_z$ -Zustände im Intervall k_z . Die Zustandsdichte (pro Volumeneinheit und pro Teilband) ist somit:

$$\rho(\nu, k_z)dk_z = \frac{2eB}{(2\pi)^2\hbar}dk_z$$

Mit Hilfe von

$$E(\nu, k_z) = E_\nu + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

lässt sich die Zustandsdichte durch die Energie ausdrücken. Dies ist in der Figur 6.41 dargestellt.

Was passiert nun, wenn wir von einem *zweidimensionalen* Elektronengas ausgehen? Das Magnetfeld stehe senkrecht auf dem Leiter. Die Elektronen können sich nur noch in der xy -Ebene bewegen, die Quantenzahl k_z ist überflüssig. Ein solches Elektronengas (2DEG) kann in Heterostrukturen realisiert werden. Anschaulich wird ein schmaler Potentialtopf senkrecht zur xy -Ebene generiert und die Elektronen kondensieren in den niedrigsten Eigenzustand dieses Topfes. Da wir k_z nun nicht mehr berücksichtigen müssen, lauten die Energieeigenwerte nun:

$$E(\nu) := E_0 + \hbar\omega_c(\nu + 1/2).$$

Das Energiespektrum ist diskret mit einer Entartung, die derjenigen der magnetischen Teilbänder entspricht. Diese Zustände nennt man auch *Landau levels*. Die Zustandsdichte besteht idealerweise aus delta-Funktionen.

Nach unserer einfachen Herleitung im Drude-Bild ist der Hall-Widerstand gegeben durch:

$$R_H = \frac{B}{ne} \quad n = 2D\text{-Elektronenkonzentration}$$

Falls genau p Landau-Niveaus vollständig besetzt sind, ergibt sich für die Elektronenkonzentration $n = 2pBe/h$, \implies

$$R_H = \left(\frac{h}{2e^2}\right) \frac{1}{p} \quad p = 1, 2, 3, \dots \quad (6.17)$$

Dies ist die Ursache des quantisierten Hall-Effektes. Der inverse Widerstand (Leitwert) kommt quantenmechanisch nur in Vielfachen des Quantenleitwertes $2e^2/h$ vor. Der Quantenwiderstand R_Q wird manchmal auch '1-Klitzing' genannt zu Ehren des Entdeckers dieses (unerwarteten) Quantenphänomens.

Bemerkungen: Fractionaler Quanten-Hall-Effekt, Landau-Büttiker und eindimensionale Randzustände.

6.10.6 Bewegung im Magnetfeld: C) de Haas van Alphen Effekt

Im konstanten Magnetfeld \vec{B} liegt die Bahnkurve $\vec{k}(t)$ auf einer Ebene, die senkrecht zu \vec{B} liegt. Der Flächeninhalt S_k dieser geschlossenen Kurve in dieser Ebene geben wir hier nun allgemein an (siehe die Figur 6.43). Dazu zerlegen wir $d\vec{k}$ (in der Ebene) in zwei Komponenten: a) dk_\perp senkrecht zu

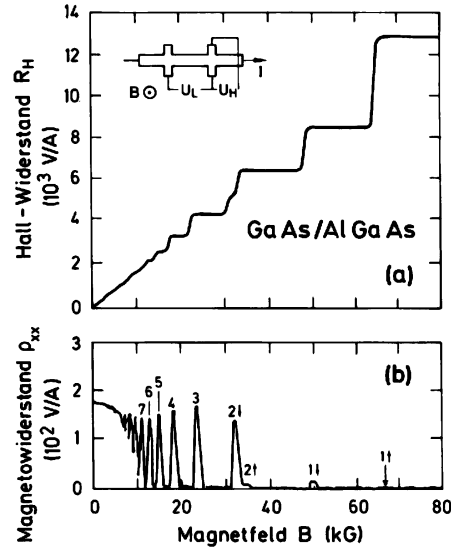


Fig 6.42 Zum Quanten-Hall-Effekt.

\vec{k} und b) $d\vec{k}_{||}$ parallel dazu.

$$dk_{\perp} = \frac{dE}{|(\vec{\nabla}E)_{\perp}|} \rightarrow \frac{dS_{\vec{k}}}{dE} = \oint \frac{d\vec{k}_{||}}{|(\vec{\nabla}E)_{\perp}|}$$

$$S_{\vec{k}} = \int_0^E dE' \oint_{E'=const} \frac{d\vec{k}_{||}}{|(\vec{\nabla}E)_{\perp}|}$$

Die Frequenz ergibt sich aus der Gleichung:

$$\hbar \dot{\vec{k}} = q\vec{v} \wedge \vec{B}, \quad \text{resp.} \quad \hbar \dot{k}_{||} = qv_{\perp} B$$

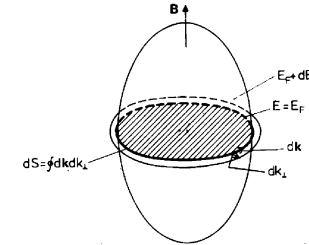


Fig 6.43 Umlaufbahn eines Elektrons um die Energiefläche (Fermi-Fläche) im konstanten Magnetfeld.

Also erhalten wir $dt = \hbar dk_{||} / (qBv_{\perp})$ und daraus für die Umlaufzeit:

$$T = \frac{\hbar}{qB} \oint \frac{dk_{||}}{v_{\perp}} = \frac{\hbar^2}{qB} \oint \frac{dk_{||}}{|(\vec{\nabla}E)_{\perp}|}$$

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T} = \left(\frac{eB}{m} \right) \left\{ \frac{2\pi m}{\hbar^2} \frac{1}{dS/dE} \right\} \quad (6.18)$$

Wie wir sehen, ist ω_c nicht konstant, sondern hängt von der Bahnkurve ab. Für eine allgemeine Fermi-Fläche gibt es daher verschiedene Frequenzen, die einen Beitrag zur Zyklotronresonanz geben können.

Wir betrachten nun die Quantisierung. Dazu benutzen wir die Bohr'sche Bedingung:

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{x} = 2\pi\hbar(\nu + 1/2), \quad \vec{x} \text{ in Ebene } \perp \text{ zu } \vec{B}$$

Für den Impuls ist hier $\vec{p} = \hbar\vec{k} + q\vec{A}$ einzusetzen, wobei \vec{A} das Vektorpotential ist. Für den ersten Teil des Integrals erhalten wir:

$$\begin{aligned} \oint \hbar\vec{k} \cdot d\vec{x} &= q \oint (\vec{x} \wedge \vec{B}) \cdot d\vec{x} = -B \oint \vec{x} \wedge d\vec{x} \\ &= -2qBS_{\vec{x}} \end{aligned}$$

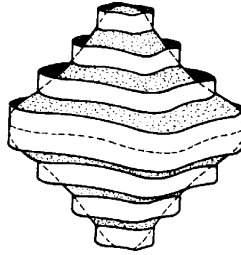


Fig 6.44 Röhren von quantisierten magnetischen Niveaus (entspricht den Landau-Zylindern).

Hierin ist $S_{\vec{x}}$ die Fläche (projektiert auf eine Ebene senkrecht zum Magnetfeld) der Bahnkurve im direkten Raum. Für den zweiten Anteil ergibt sich:

$$\oint q\vec{A} \cdot d\vec{x} = q \int \text{rot}(\vec{A}) \cdot d\vec{F} = qBS_{\vec{x}}$$

Damit ergibt sich die Fläche $S_{\vec{x}}$ zu:

$$S_{\vec{x}} = \frac{\Phi_0}{B}(\nu + 1/2)$$

Je grösser das Magnetfeld, um so enger werden die Zyklotronbahnen im direkten Raum. Im Wellenzahlraum gilt genau das umgekehrte. Beachte: die Gleichung ist exakt identisch zu derjenigen des freien Elektronengases.

Aus der Gleichung

$$\hbar\vec{k} = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad \text{folgt:} \quad \hbar\vec{k} = q\vec{x} \wedge \vec{B}$$

Daher gilt $S_{\vec{k}} = (qB/\hbar)^2 S_{\vec{x}}$

$$S_{\vec{k}} = \frac{B}{\Phi_0}(\nu + 1/2)$$

Bei freien Elektronen waren die ursprünglich kontinuierlich im \vec{k} -Raum verteilten Zustände im Magnetfeld auf konzentrische Zylinder zusammengezogen. Oszillationen in der magnetischen Suszeptibilität treten immer dann ein, wenn eine Zylinderfläche die Fermi-Kugel verlässt und die in ihr enthaltenen Zustände auf Zustände der nächst tieferen Zylinderfläche zurückfallen. Diese Deutung kann auf den allgemeinen Fall übertragen werden. Anstelle von Zylindern erhalten wir nun Röhren mit einem Querschnitt, der keine Kreisfläche mehr ist, aber derselben Quantisierungsbedingung genügt. Jedesmal wenn mit steigendem Magnetfeld eine 'Röhre' die Fermi-Fläche verlässt, tritt eine ziemlich abrupte Änderung der freien Energie und damit der Magnetisierung auf.

Die Periode der de Haas-van Alphen Oszillationen ist also durch die *Extremalquerschnitte der Fermi-Fläche* bestimmt (siehe die Figur 6.45). Für bestimmte Magnetfeldrichtungen kann es mehrere Extremalbahnen geben, so dass Überlagerungen von Oszillationen gemessen werden.

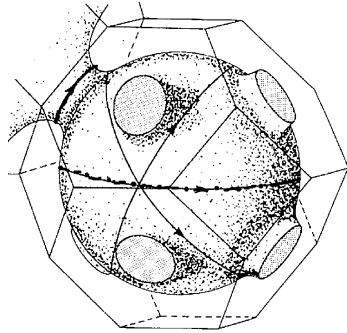


Fig 6.45 Fermi-Fläche der Edelmetalle Ag, Au, Au. Für ein Magnetfeld, das in die $[111]$ -Richtung weist, gibt es zwei Extremalbahnen und daher zwei dominante Perioden in der Oszillation der magnetischen Suszeptibilität.

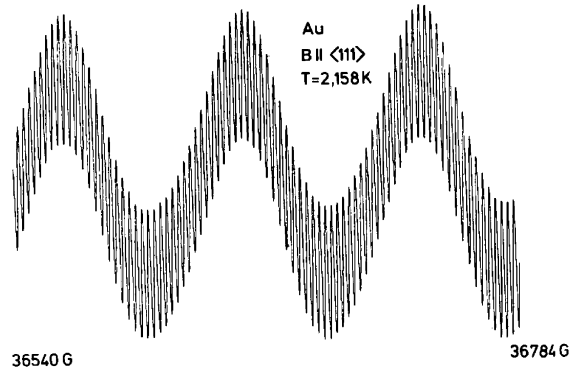


Fig 6.46 Messung der magnetischen Suszeptibilität von Au mit dem Magnetfeld in die $[111]$ -Richtung orientiert.

Bandstructure of Graphene and Carbon Nanotubes: An Exercise in Condensed Matter Physics

developed by Christian Schönberger, April 2000

1 Introduction

This is an example for the application of the LCAO method to bandstructure calculation. We will apply this method to a two-dimensional sheet of graphite, called graphene, and carbon nanotubes, which are slices of graphene rolled into a seamless cylinder. Graphene and carbon nanotubes (CN) have peculiar electronic properties, which can be derived by the LCAO method (also called tight-binding method).

Graphene is a single sheet of carbon atoms arranged in the well known honeycomb structure. This lattice is shown in Fig. 1. Carbon has four valence electrons, of which three are used for the sp^2 bonds. This exercise is concerned with the bandstructure of the fourth electrons. Chemists refer to this band as the π band. Thinking in terms of atomic orbitals this fourth electron is in a p_z orbital. Note, there are two such electrons per unit-cell. Hence, there will be two π -bands (the π and π^* bands). The even number of electrons per unit-cell makes this example very interesting because we do not know a priori whether the material will be metallic or semiconducting.

Referring to Fig. 1 the lattice vectors can be written as:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a_0\sqrt{3} \left(1/2, \sqrt{3}/2 \right) \\ \vec{a}_2 &= a_0\sqrt{3} \left(-1/2, \sqrt{3}/2 \right)\end{aligned}\quad (1)$$

in the (x, y) basis and with a_0 denoting the nearest neighbor distance, $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$. The p_z atomic-orbitals are oriented perpendicular to the plane and are rotational symmetric around the z -axis.

2 LCAO Bandstructure of Graphene

We start with the following Ansatz for the wavefunction:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{R} \in G} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi(\vec{x} - \vec{R}), \quad (2)$$

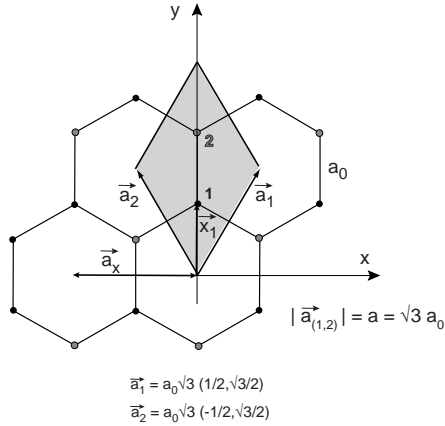


Figure 1: Lattice of graphene. Carbon atoms are located at each crossings and the lines indicate the chemical bonds, which are derived from sp^2 -orbitals. Also shown are the primitive lattice vectors $\vec{a}_{1,2}$ and the unit-cell (shaded). There are two carbon atoms per unit-cell, denoted by 1 and 2.

where G denotes the set of lattice vectors. According to the construction, this is a Bloch wave. Such a representation is also called *Wannier function*. $\phi(\vec{x})$ are the atomic wavefunctions, i.e. the p_z atomic orbitals. Now, we have to take into account that there are two such orbitals per unit-cells. We call these functions ϕ_1 and ϕ_2 , where the index refers to the respective carbon atoms. It is important to remember that the LCAO approximation assumes that the atomic wave-functions are well localized at the position of the atom. The total function ϕ is a linear combination of ϕ_1 and ϕ_2 :

$$\phi(\vec{x}) = b_1\phi_1(\vec{x}) + b_2\phi_2(\vec{x}) = \sum_n b_n\phi_n \quad (3)$$

Next, we consider the Hamiltonian for a single electron in the atomic potential given by all the carbon atoms:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\vec{R} \in G} \left(V_{at}(\vec{x} - \vec{x}_1 - \vec{R}) + V_{at}(\vec{x} - \vec{x}_2 - \vec{R}) \right) \quad (4)$$

Recall that $\vec{x}_{1,2}$ denote the position of the two carbon atoms within the unit-cell. Applying for

example ϕ_1 to this Hamiltonian results in:

$$H\phi_1 = \epsilon_1\phi_1 + \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \left(V_{at}(\vec{x} - \vec{x}_1 - \vec{R}) + V_{at}(\vec{x} - \vec{x}_2 - \vec{R}) \right) + V_{at}(\vec{x} - \vec{x}_2) \right) \phi_1 \quad (5)$$

Here ϵ_1 is the eigenvalue for the atomic p_z state. The second part to the right of this equation looks very ugly, so we abbreviate it by $\Delta U_1\phi_1$. It is important to realize that this product is small, because ΔU_1 is small in the vicinity of atom 1 and ϕ_1 is small everywhere away from location 1. With this abbreviation we have the following two equations, which are the starting point of the LCAO calculation:

$$H\phi_{1,2} = \epsilon_{1,2} + \Delta U_{1,2}\phi_{1,2} \quad (6)$$

This can be further simplified by noting that $\epsilon_1 = \epsilon_2$ and that we are free to set the zero of energy. We choose $\epsilon_{1,2} = 0$. Therefore:

$$H\phi_1 = \Delta U_1\phi_1 \quad \text{and} \quad H\phi_2 = \Delta U_2\phi_2 \quad (7)$$

We need to solve the Schrödinger equation:

$$H\psi_{\vec{k}} = E(\vec{k})\psi_{\vec{k}} \quad (8)$$

Since there are two parameters, b_1 and b_2 , two equations are required for this eigenvalue problem. They are simply given by projecting ψ on to the two states ϕ_1 and ϕ_2 . Show that:

$$E(\vec{k})\langle\phi_j|\psi\rangle = \langle\phi_j|\Delta U_j|\psi\rangle \quad (9)$$

Calculate the terms $\langle\phi_1|\psi\rangle$ and $\langle\phi_2|\psi\rangle$. Assume that only nearest-neighbor overlap integrals have to be taken into account. For example, $\int \phi_1^*\phi_2$ is non-zero as is $\int \phi_1^*(\vec{x})\phi_2(\vec{x} - \vec{a}_1)$, see Fig. 1 We obtain the two equations:

$$\begin{aligned} \langle\phi_1|\psi\rangle &= b_1 + b_2 \left(\int \phi_1^*\phi_2 \right) \left(1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right) \\ \langle\phi_2|\psi\rangle &= b_2 + b_1 \left(\int \phi_2^*\phi_1 \right) \left(1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

We will assume that the overlap integral is real:

$$\gamma_0 = \int \phi_1^*\phi_2 \in \mathbf{R} \quad (11)$$

In the next step we need to calculate $\langle \phi_j | \Delta U_j | \psi \rangle$. Again, only on-site and nearest-neighbor overlap integrals will be considered. Furthermore, you can use the abbreviation:

$$\gamma_1 = \int \phi_1^* \Delta U_1 \phi_2 = \int \phi_2^* \Delta U_2 \phi_1 \quad (12)$$

The two integrals are equal because interchanging the indicies should not matter due to symmetry and $\gamma_1 \in \mathbf{R}$. We arrive at the following two equations:

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | \Delta U_1 | \psi \rangle &= b_2 \gamma_1 \left(1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} \right) \\ \langle \phi_2 | \Delta U_1 | \psi \rangle &= b_1 \gamma_1 \left(1 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

Putting everything together, i.e. Eq. (9), (10) and (13), and using the abbreviation

$$\alpha(\vec{k}) = 1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}, \quad (14)$$

the eigenvalue problem is finally formulated as:

$$\begin{pmatrix} E(\vec{k}) & \alpha(\gamma_0 E(\vec{k}) - \gamma_1) \\ \alpha^*(\gamma_0 E(\vec{k}) - \gamma_1) & E(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

For $\gamma_0 = 0$ and $\gamma_1 = 0$ the solution is simply $E(\vec{k}) = 0$, as it should be. The dispersion relation $E(\vec{k})$ is obtained from Eq. 15 in the standard way by putting the determinant to zero. Try to express $E(\vec{k})$. Make use of the fact that γ_0 is small. If the latter is used, one obtains (as an approximation) the very simple dispersion relation

$$E(\vec{k}) = \pm \gamma_1 \left| \alpha(\vec{k}) \right| \quad (16)$$

Calculate the magnitude of α . One obtains:

$$E(\vec{k}) = \pm \gamma_1 \sqrt{3 + 2\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2\cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2\cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_2 - \vec{a}_1))} \quad (17)$$

This result is often expressed in a different form by using the (x, y) components for \vec{k} , see Fig. 1. Show that:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ak_x}{2}\right)} \quad (18)$$

a is the lattice constant, i.e. $a = \sqrt{3}a_0$.

As an next exercise, plot this function using Maple or Mathematica. Discuss the bandstructure and try to answer the question whether graphene is a metal or a semiconductor. Recall, there are two valence electrons per unit-cell. Where is the Fermi energy?

Discuss the eigenspace at $\vec{k} = 0$. From Eq. 15 we obtain: $b_2 = \pm b_1$, so that $\phi = (\phi_1 \pm \phi_2)/\sqrt{2}$ with the plus sign valid for $E > 0$ and the minus sign for $E < 0$. The symmetric combination (i.e. $E > 0$) corresponds to the antibonding state and the asymmetric combination to the bonding one.

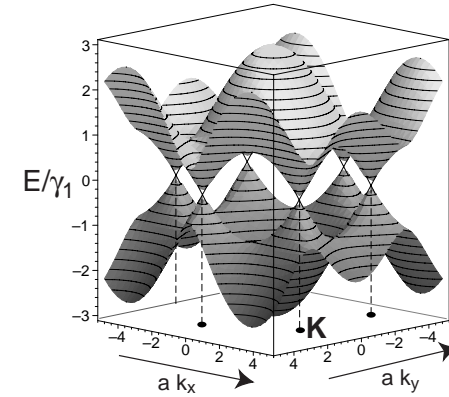


Figure 2: LCAO-bandstructure of graphene.

3 Reciprocal Lattice of Graphene and the \vec{K} -Point

Draw the reciprocal lattice, the primitive vectors \vec{b}_1 and \vec{b}_2 and the 1. Brillouin zone (BZ). The BZ is hexagonal. There are six corner points located at the BZ boundary. These points are called K -points.

Show that

$$|\vec{b}_{1,2}| = \frac{4\pi}{3a_0} \quad (19)$$

In Fig. 3 one K -point is shown with its respective wavevector \vec{K} pointing along the x -axis.

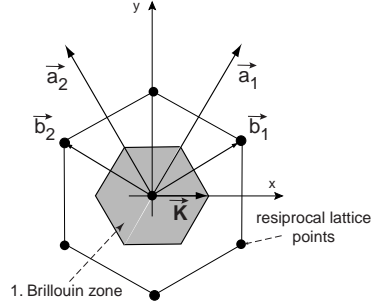


Figure 3: Reciprocal lattice of graphene with the 1st Brillouin zone (shaded). \vec{b}_1 and \vec{b}_2 are the primitive lattice vectors.

Show that

$$\vec{K} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a_0} \vec{e}_x \quad (20)$$

Use this result to prove that

$$E(\vec{K}) = 0 \quad (21)$$

Once again the question, how large is E_F ?

The eigenvalue is zero for all K-points, but how large is the dimension of the Eigenraum? In order to answer this question, one has to have a look at Eq. 15. The answer is simple: The ‘Eigenraum’ is \mathbb{C}^2 , i.e. b_1 and b_2 can be chosen arbitrarily. It is common practice (also in view of the symmetry of the states at $\vec{k} = 0$) to use normalized symmetric and antisymmetric wavefunctions. If $p_z(\vec{x})$ is the atomic p_z orbital, then we can write $\phi_{1,2}(\vec{x}) = p_z(\vec{x} - \vec{x}_{1,2})$. The symmetric ϕ_s and antisymmetric ϕ_a wavefunctions are:

$$\phi_{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_z(\vec{x} - \vec{x}_1) \pm p_z(\vec{x} - \vec{x}_2)) \quad (22)$$

There are two *degenerate* wavefunctions at $\vec{k} = \vec{K}$:

$$\psi_{\vec{K},(s,a)}(\vec{x}) = \sum_{\vec{R} \in G} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \phi_{(s,a)}(\vec{x} - \vec{R}) \quad (23)$$

The symmetric wavefunction is called the ‘antibonding’ state and the antisymmetric one is the ‘bonding’ state. However, at \vec{K} these two states are degenerate. Therefore, this distinction is unimportant here.

4 Carbon Nanotubes

The following figure, Fig. 4, shows the structure of carbon nanotubes. Fig. 4(a) is a so-called ‘armchair’ tube. This special type of nanotube is obtained from a slice of graphene cut along the x -axis and then rolled into a seamless cylinder in the y direction. Hence, the tube axis is in the x direction. Since nanotubes are seamless objects, the wavefunctions have to obey periodic boundary conditions around the circumference.

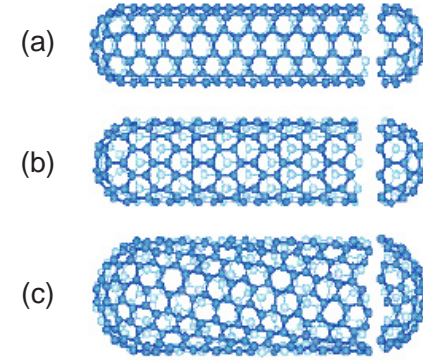


Figure 4: (a) shows a so-called *armchair* carbon nanotube, (b) a *zig-zag* tube, and (d) a general *chiral* tube.

The next task is to obtain the one-dimensional bandstructure for an armchair nanotube (NT) using the two-dimensional bandstructure of graphene. The latter has to be supplemented by periodic boundary conditions. The armchair NT is obtained by cutting out a slice from the graphene sheet oriented parallel to the x -axis. The slice has a width, which can be expressed as the length of the so-called wrapping vector \vec{w} oriented perpendicular to the tube axis. For an armchair NT, the wrapping vector is of the form:

$$\vec{w} = N(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \quad (24)$$

where N is an integer. Usually, this is also denoted as an (N, N) tube, because the wrapping vector is equal to N times \vec{a}_1 plus N times \vec{a}_2 . Due to the periodic boundary conditions along the y -direction, the wavevector component k_y is quantized. Show that

$$k_y(m) = m \frac{2\pi}{N\sqrt{3}a}, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (25)$$

The NT is one-dimensional. What is the lattice constant for an armchair NT? How many valence electrons belong to the one-dimensional (1d) unit-cell? The answer is $4N$ and not $2N$ as one might have expected! How long is the 1st Brillouin zone? Plot the 1d bandstructure for a (10,10) tube, i.e. $N = 10$ using Maple (or Mathematica). Since $N = 10$ there are 10 independent m values which are expected to give rise to 10 bands with energies ≥ 0 and 10 with ≤ 0 . However, because $2N$ graphene unit-cells are cast into *one* armchair unit-cell, there are 20 such bands with $E > 0$ and $E < 0$, each. The bands corresponding to index m and $-m$ are independent and degenerate, provided $m \neq 0$ and $m \neq \pm N$. This can best be seen by drawing the allowed \vec{k} in reciprocal space, see Fig. 6. Again, I ask the question, is an armchair tube metallic or semiconducting? How large is the electric conductance of an ideal armchair nanotube with ideal contacts?

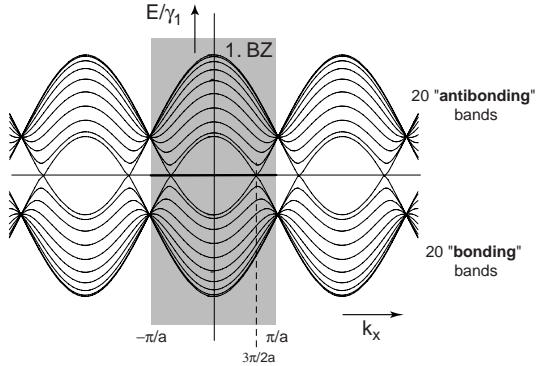


Figure 5: Bandstructure of a (10,10) armchair carbon nanotube. The shaded region is the 1. Brillouin zone. Note, each band is doubly degenerate, except for the ones crossing $E = 0$ and the ones with maximal and minimal energy. There are in total 40 bands.

If you still have fun, let us calculate the bandstructure of a so-called zig-zag tube. These tubes have wrapping vectors of the form $\vec{w} = N\vec{a}_1$ or vice versa $\vec{w} = N\vec{a}_2$ denoted as $(N, 0)$ or $(0, N)$ tubes, respectively. Calculate the 1d bandstructure of a (9,0) tube and of (10,0) tube. What is the main difference?

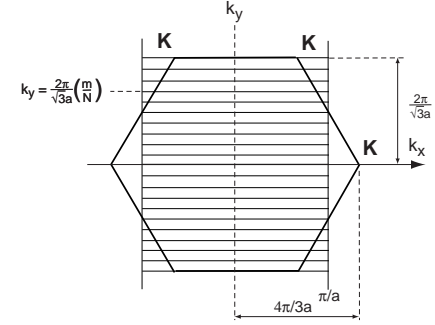


Figure 6: Shown is the 1. Brillouin zone in reciprocal space. The lines are the allowed (and independent) \vec{k} giving rise to the 1d-bandstructure of a (10,10) armchair carbon nanotube.

5 Expansion around \vec{K}

Since the Fermi-energy is located at the K-points, the low energy properties can be well described by expanding the wavefunctions around \vec{K} . We will first look at the energy eigenvalue problem, i.e. Eq. 15. We write: $\vec{k} = \vec{K} + \vec{k}$ and $E(\vec{k}) = E(\vec{K}) + \epsilon(\vec{k}) = \epsilon(\vec{k})$. Now express the function $\alpha(\vec{k})$ as a linear expansion at \vec{K} . Then, instead of Eq. 15 one obtains the new eigenvalue equation:

$$\begin{pmatrix} \epsilon(\vec{k}) & \frac{3\gamma_1 a_0}{2}(\kappa_x + i\kappa_y) \\ \frac{3\gamma_1 a_0}{2}(\kappa_x - i\kappa_y) & \epsilon(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (26)$$

The dispersion relation is obtained by setting the determinant to zero:

$$\epsilon(\vec{k}) = \pm \left(\frac{3\gamma_1 a_0}{2} \right) |\vec{k}| \quad (27)$$

Hence, we find a very simple relation. The velocity of a wavepacket is given by $\vec{v} = \hbar^{-1} \partial \epsilon / \partial \vec{k}$. It is independent of direction and in magnitude given by:

$$v_F = \frac{3\gamma_1 a_0}{2\hbar} \quad (28)$$

The parameters are known: $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$, $\gamma_1 = 2.9 \text{ eV}$, and consequently $v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$. Using the velocity v_F we can write Eq. 27 in a much nicer form:

$$\epsilon(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}| \quad (29)$$

It is interesting to have a look at the structure of the eigenvectors (b_1, b_2) . Show that this vector can be written as:

$$(b_1, b_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pm e^{i\beta/2}, e^{-i\beta/2}) \quad (30)$$

where $\beta = \arg(\kappa_x + i\kappa_y)$. $\arg()$ denotes the angle of the complex vector $\kappa_x + i\kappa_y$. Recall that $b_{1,2}$ describe the amplitude of the p_z orbitals for the two carbon atoms in the unit-cell. In the following we would like to study matrix element of the form $\langle \phi_{\vec{\kappa}_1} | \phi_{\vec{\kappa}_2} \rangle$. Such matrix elements contain an overlap integral. If $b_{(1,2)}$ are chosen according to Eq. 30, then, one obtains for example

$$|\langle \phi | \phi \rangle|^2 = 1 + \gamma_0 \cos(\beta) \quad (31)$$

Since $\gamma_0 \ll 1$, the second part can be neglected. Neglecting the orbital part, we can represent the wavefunction ϕ as a two-component vector with components b_1 and b_2 , i.e. $\phi_{\vec{\kappa}}^{\pm} = (b_1, b_2)$, where \pm refers to the two possibilities. The $+$ sign corresponds to states with $E > 0$ and the $-$ sign to those with $E < 0$. Prove the following set of relations:

$$\begin{aligned} |\langle \phi_{\vec{\kappa}}^+ | \langle \phi_{\vec{\kappa}}^+ \rangle|^2 &= 1 \\ |\langle \phi_{\vec{\kappa}}^- | \langle \phi_{\vec{\kappa}}^- \rangle|^2 &= 1 \\ |\langle \phi_{\vec{\kappa}}^+ | \langle \phi_{-\vec{\kappa}}^- \rangle|^2 &= 1 \\ \langle \phi_{\vec{\kappa}}^+ | \langle \phi_{-\vec{\kappa}}^+ \rangle &= 0 \\ \langle \phi_{\vec{\kappa}}^- | \langle \phi_{-\vec{\kappa}}^- \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (32)$$

One can also obtain the angle dependence easily:

$$|\langle \phi_{\vec{\kappa}_1}^p | \phi_{\vec{\kappa}_2}^q \rangle|^2 = \delta_{pq} \cos^2(\Delta\beta/2) + (1 - \delta_{pq}) \sin^2(\Delta\beta/2), \quad (33)$$

where $(p, q) \in \pm$ and $\Delta\beta = \beta_2 - \beta_1$. These selection-rules are important for transport in graphene and carbon nanotubes. For the latter, the former set of equations, Eq. 32, is particularly interesting. The result is schematically drawn in Fig. 7. The only allowed scattering processes is $(+, \kappa) \leftrightarrow (-, -\kappa)$. Though an interband transition, the direction of motion (and the velocity) is retained in this scattering process. Hence, this scattering does not introduce an electric resistance. Carbon nanotubes are therefore expected to have large mean-free paths and very low electric resistances, which is indeed observed.

There is a very interesting relation with spin physics. In fact, the two-component vector (b_1, b_2) can be considered a *pseudo-spin* in the spin-basis, in which σ_z (Pauli matrix) is diagonal. That is, $(1, 0)$ is the up-spin eigenstate and $(0, 1)$ the down-spin. The combinations $(\pm 1, 1)/\sqrt{2}$ are then eigenstates of σ_x with eigenvalues ± 1 . These two pseudo-spins belong to states which propagate along the x -axis (see Eq. 30 for $\beta = 0$). Let us denote these two states as:

$$|\uparrow\rangle_x \text{ and } |\downarrow\rangle_x. \quad (34)$$

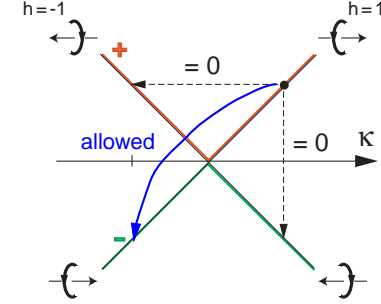


Figure 7: Selection rules for intra- and interband transitions in carbon nanotubes close to K . h denotes the ‘helicity’ of the pseudo-spin (see text). $+$ refers to the upper band ($E > 0$) and $-$ to the lower ($E < 0$).

The pseudo-spin for a state with arbitrary wavevector $\vec{\kappa}$ is obtained by rotation about the z -axis with angle β . This rotation is described by

$$U_z(\beta) = \begin{pmatrix} e^{i\beta/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta/2} \end{pmatrix} \quad (35)$$

Applying this to the states $|\uparrow\rangle_x, |\downarrow\rangle_x$ indeed gives the result of Eq. 30.

How do the wavefunctions look like in the vicinity of \vec{K} ? The total wavefunction Ψ is the product of $\psi_{\vec{K}}, \phi_{\vec{\kappa}}$ and the slow-varying function $\exp(i\vec{\kappa} \cdot \vec{x})$:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{x}) \phi_{\vec{\kappa}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{x}}, \text{ with } \vec{k} = \vec{K} + \vec{\kappa} \quad (36)$$

This function is an approximation valid close to \vec{K} . It is a Bloch wavefunction and therefore obeys the Bloch equation

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \quad (37)$$

Using the pseudo-spin we may also write the wavefunction as:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{x}) U_z(\beta) \{ e^{i\kappa_x x} |\uparrow \text{ or } \downarrow\rangle \} \quad (38)$$

The pseudo-spin is tight to the direction $\vec{\kappa}$, such that the spin is either parallel or antiparallel to $\vec{\kappa}$. Hence, these ‘particle’ have a well defined *helicity*. This is like ‘neutrino’ physics! The

similarity goes even further, since the sign of the helicity is defined by the sign of the energy. For each ‘particle’ with $E > 0$ there is an ‘antiparticle’ with $E < 0$, but with reversed helicity. Unlike the neutrino, the ‘particle’ has positive helicity here! For further reading, see Paul McEuen et al. Phys. Rev. Lett. **83**, p5098 (1999).

6 Nanotube with a general wrapping vector

We will use the result of the previous section to derive the approximate bandstructure for carbon nanotubes (NTs) valid in the vicinity of the Fermi energy. The wrapping vector \vec{w} is assumed to be

$$\vec{w} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (39)$$

with n and m integers. This tube is denoted as an (n, m) tube. Decompose the wavevector \vec{k} into a component along the tube axis (k_{\parallel}) and one perpendicular to it (k_{\perp}). Accordingly:

$$\vec{k} = k_{\parallel}\vec{e}_{\parallel} + k_{\perp}\vec{e}_{\perp} \text{ with } \vec{e}_{\perp} = \vec{w}/|\vec{w}| \quad (40)$$

Because of the periodic boundary condition around the tube circumference (i.e. direction \vec{w}), the transverse wavevector k_{\perp} will be quantized. Use Eq. 37 to show that the allowed k_{\perp} are given by:

$$k_{\perp,p} = 2\pi \frac{(m-n)/3 + p}{\pi d} \text{ where } \pi d = |\vec{w}| \quad (41)$$

Here $p \in \mathbf{Z}$ and d denotes the tube diameter. Next, use this result and the dispersion relation Eq. 29 to find the final result for the (approximate) one-dimensional bandstructure of carbon NTs:

$$\epsilon_p(k_{\parallel}) = \pm \frac{2\hbar v_F}{d} \sqrt{\left(\frac{m-n}{3} + p\right)^2 + \left(\frac{k_{\parallel}d}{2}\right)^2} \quad (42)$$

Discuss this bandstructure. When is a NT metallic and when is it semiconducting? How large is the bandgap? Draw the dispersion relations. The result is shown in Fig. 8.

If you are not exhausted yet, you may try to calculate the 1d-bandstructure for an arbitrary tube, i.e. a (N, M) -tube. Such a tube has the wrapping vector $\vec{w} = N\vec{a}_1 + M\vec{a}_2$. Now, one first need to calculate the unit vector \vec{e}_{\parallel} directed along the tube axis. Furthermore, we need to know the

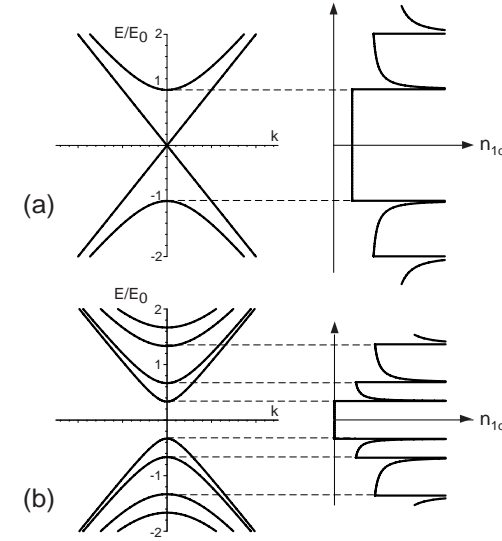


Figure 8: Approximate one-dimensional bandstructure of carbon nanotubes (left) and corresponding density-of-states (right). There are two kind of nanotubes: metallic and semiconducting one. A tube is metallic, if $(m-n) \in 3\mathbf{Z}$. The bandgap E_g of a semiconducting tube is inversely proportional to the diameter and equal to $E_g = 2E_0/3$, where $E_0 = 2\hbar v_F/d$.

1d lattice constant, i.e. the length of one unit-cell of the 1d nanotube. This can be described by the unit-cell vector $\vec{a}_{1d} \propto \vec{e}_{\parallel}$:

$$\vec{a}_{1d} = \frac{(2M+N)\vec{a}_1 - (2N+M)\vec{a}_2}{GCD(2M+N, 2N+M)}, \quad (43)$$

where $GCD()$ denotes the greatest common divisor.

7 Closing remarks

If you have completed the whole programme yourself you can be very proud! You should now understand Bloch’s theorem, the consequences of periodic boundary conditions, when a material is a metal or a semiconductor. Moreover, you have participated in a problem which is currently of great interest in research.

8 Appendix

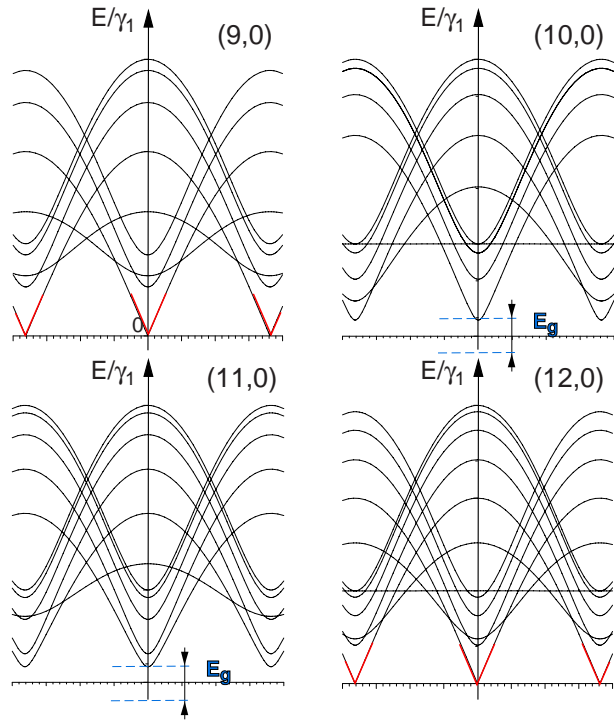


Figure 9: One-dimensional bandstructures of different zig-zag tubes. Only the 'upper' part for $E > 0$ is shown.

The occurrence of bands with no dispersion at all (infinite mass !) may appear surprising. But looking again at the surface of the $2d$ bandstructure of graphene, one can indeed see directions for which $E = const$, see Fig. 10.

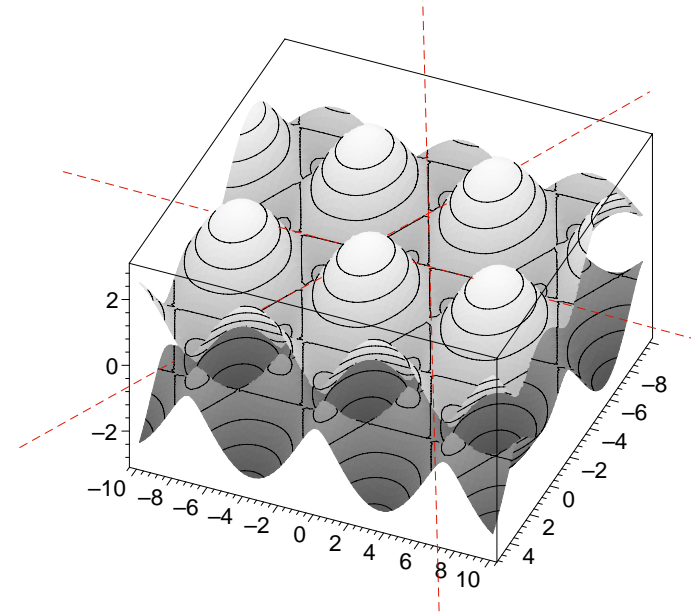
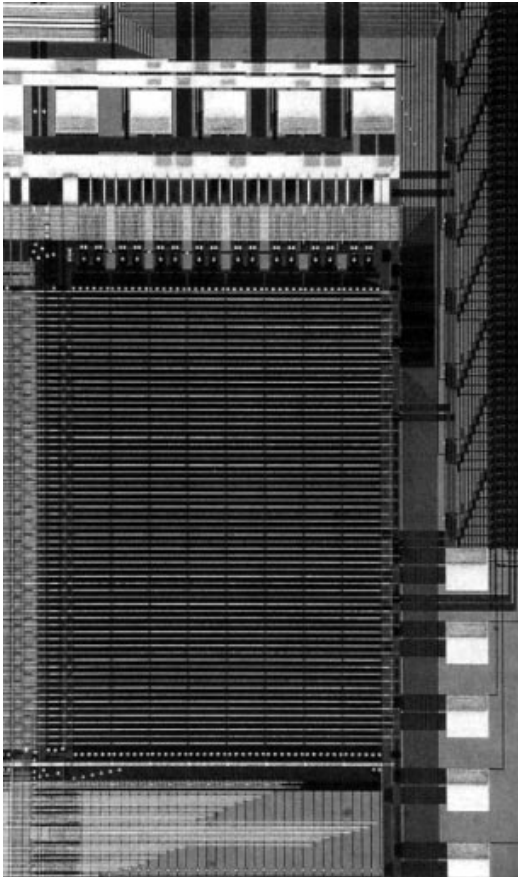


Figure 10: Again a plot of the bandstructure of graphene. Indicated are special lines in \vec{k} -space for which the energy is constant.

7. Halbleiter



7 HALBLEITER

7.1

7 Halbleiter

7.1 Einleitung

Vom Standpunkt der Bandstruktur haben wir die Halbleiter bereits im letzten Kapitel eingeführt. Halbleiter sind Isolatoren mit einer relativ geringen Bandlücke von der Grössenordnung 1 eV, siehe Figur 7.1. Der spezifische Widerstand dieser Materialien lässt sich durch Einbau von Fremdatomen über viele Grössenordnungen einstellen (Dotieren). Diese Eigenschaft hat zu der enormen technologischen Bedeutung dieser Halbleitermaterialien (vor allem Silizium) geführt.

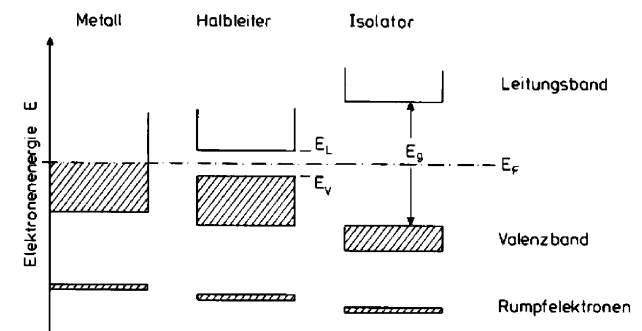


Fig 7.1 'Termschema' für Metall, Halbleiter und Isolator.

Um die Bandlücke von Isolatoren zu verstehen, ist es nicht notwendig, die Theorie periodischer Elektronen heranzuziehen. Die Bandlücke wird in den bedeutendsten Fällen durch die Elektronenpaarbindung hervorgerufen. Sie kann daher leicht im Orbitalbild erklärt werden. Betrachte das Term-

schema der Figur 7.2 als Beispiel.

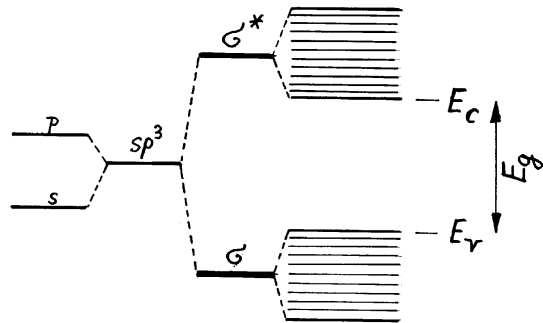


Fig 7.2 Zur Entstehung der Bandlücke. Aus den sp^3 -Hybridorbitalen entstehen bindende (σ) und antibindende (σ^*) Orbitale. Im Kollektiv verbreitern sich die letzteren Zustände in Valenz- und Leitungsband.

Durch Hybridisierung der s - und p -Orbitale werden (in diesem Fall) sp^3 Hybridorbitale gebildet, die durch Überlapp benachbarter Orbitale zu je einem bindenden (σ) und antibindenden (σ^*) Orbital führen. Der Energieunterschied zwischen diesem bindenden und antibindenden Zustand entspricht der maximalen Energielücke, weil alle bindenden Orbitale bei der Elektronenpaarbindung doppelt besetzt sind. Da die einzelnen Zustände nicht nur zwischen Paaren wechselwirken, sondern eine grössere 'Reichweite' besitzen, werden die Zustände im Festkörper in Bänder aufgespalten. Das Band, das vom bindenden Orbital herrührt, heisst Valenzband und ist bei $T = 0$ vollständig besetzt. Das Band, das vom antibindenden Zustand herrührt, nennt man Leitungsband. Schematisch ist dies nochmals in der Figur 7.3 wiedergegeben.

Die Bandstruktur der wichtigsten Halbleiter-Materialien (Si, Ge, GaAs) wurden im Kapitel 6, Figur 6.27-6.30, diskutiert. Zur Erinnerung zeigt die Figur 7.4 nochmals die Bandstruktur für Silizium und Germanium.

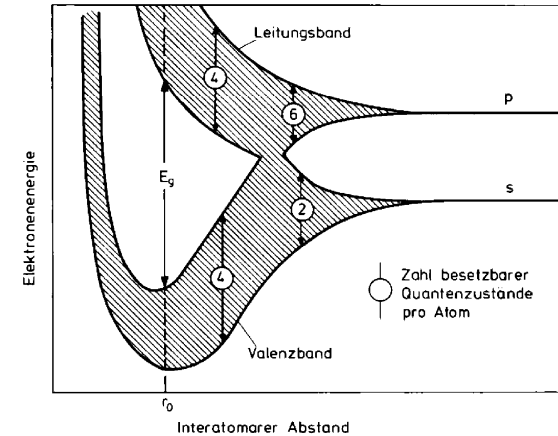


Fig 7.3 Zur Entstehung der Bandlücke. Aus den sp^3 -Hybridorbitalen entstehen bindende (σ) und antibindende (σ^*) Orbitale. Im Kollektiv verbreitern sich die letzteren Zustände in Valenz- und Leitungsband.

Angedeutet ist die Bandlücke E_g . Unterhalb dieser sind alle Elektronenzustände bei $T = 0$ K besetzt, währenddem die Zustände oberhalb der Lücke unbesetzt sind. Wir erkennen weiter, dass das Maximum des Valenzbandes im Zentrum der Brillouin-Zone liegt (sog. Γ -Punkt). Hingegen liegt das Minimum des Leitungsbandes an einer anderen Stelle. Man sagt in solchen Fällen, der Halbleiter besitze eine *indirekte Bandlücke*. Silizium und Germanium sind also von dieser Art. Im Gegensatz dazu besitzt GaAs eine *direkte Bandlücke*, die am Γ -Punkt liegt (siehe die Figur 7.5). Es gibt eine grosse Klasse von Verbindungshalbleitern, die sogenannten III-V-Halbleiter, die eine direkte Bandlücke aufweisen. Diese Halbleiter sind aus einem Element der Gruppe III und V des Periodensystems aufgebaut. Vertreter sind: InSb, InAs, InP, GaP, GaAs, GaSb und AlSb. Diese binären Systeme können durch Substitution in ternäre erweitert werden. Ein wichtiges Beispiel bildet das System $Al_xGa_{1-x}As$ (für alle $x = 0 \dots 1$). Solche

Mischsysteme haben in jüngster Zeit aus zwei Gründen eine grosse Bedeutung erlangt: Einerseits können Schichten mit verschiedenen x -Werten *epitaxial* aufeinander ‘gestapelt’ werden, und andererseits erlaubt die Wahl der Konzentration x eine Einstellung der Bandlücke (band engineering). Aus solchen sogenannten Heterostrukturen werden unter anderem Halbleiterlaser gefertigt.

Bei Silizium liegt das Minimum des Leitungsbandes auf der Verbindungslinie ΓX in der Nähe der Zonengrenze (X-Punkt). Dies ist die [100]-Richtung, so dass es daher sechs äquivalente Minima gibt (many-valley semiconductor). Bei Germanium liegt das Minimum am Zonenrand, und zwar am L-Punkt. Dies ist die [111]-Richtung, von denen es acht äquivalente gibt. Die Energieflächen für eine Energie, die etwas über diesem Minimum liegt, sind Rotationsellipsoide, falls man in erster Näherung nur Terme quadratisch in \vec{k} betrachtet. Diese Energieflächen sind in der Figur 7.6 wiedergegeben. Bei Ge gehört nur die Hälfte eines Ellipsoids zur 1.Brillouinzone.

In der Hauptachsendarstellung (grosse Hauptachsen sind [100] bei Si und [111] bei Ge) gilt für die Energie der Leitungselektronen (in der unmittelbaren Umgebung der Minima) also:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\kappa_x^2 + \kappa_y^2}{m_t^*} + \frac{\kappa_z^2}{m_l^*} \right), \text{ wobei } \kappa_i := (\vec{k} - \vec{k}_0)_i$$

Hierbei ist \vec{k}_0 ein Vektor in der Brillouinzone am Ort eines Leitungsbandminimums. Aus Symmetriegründen (warum genau?) gibt es nur zwei effektive Massen, die ‘transversale’ m_t^* und die m_l^* ‘longitudinale’ Masse.

Das Maximum des Valenzbandes liegt für alle Halbleiter im Ursprung der Brillouin-Zone (am Γ -Punkt). In erster Ordnung ist dieses Maximum isotrop (jedenfalls für kubische Systeme), so dass die Löcher im Valenzband (in der Nähe des Maximums) durch eine einzige effektive Masse beschrie-

ben werden können. Es zeigt sich aber, dass nicht nur ein Band, sondern drei Bänder vorkommen: Figur 7.7.

Die drei Bänder können im Γ -Punkt als p -Elektronen gedeutet werden, deren Spin-Bahn-Kopplung so stark ist, dass \vec{L} und \vec{S} für jedes Elektron einzeln zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} koppeln. Es entstehen so die Zustände $p_{3/2}$ (4-fach entartet) und $p_{1/2}$ (2-fach entartet). Die am Γ -Punkt zweifach (Spinentartung nicht mitgezählt) entarteten Zustände bilden das Energiemaximum des Valenzbandes. Die Lochzustände der dazugehörigen Bändern heissen *schwere Löcher* (hh =heavy holes) und *leichte Löcher* (lh =light holes). Der dritte Zustand ($p_{1/2}$), respektive das dritte Band, liegt durch die Spin-Bahn-Aufspaltung energetisch um den Wert Δ unterhalb der Valenzbandkante. Die Löcher in diesem Band heissen ‘Spin-Bahn-Löcher’ (*soh*=spin-orbit holes oder split-off holes). Beispiele sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	$E_g(0\text{K})$ [eV]	m_n^*/m_e [eV]	m_{lh}^*/m_e	m_{hh}^*/m_e	m_{soh}^*/m_e	Δ [eV]
GaAs	1.52	0.07	0.12	0.68	0.2	0.34
GaSb	0.81	0.047	0.06	0.3	0.14	0.8
InSb	0.24	0.015	0.021	0.39	0.11	0.82
InAs	0.43	0.026	0.025	0.41	0.08	0.43
InP	1.42	0.073	0.078	0.4	0.15	0.11
Si	1.17	0.19,0.98	0.15	0.5		0.044
Ge	0.744	0.082,1.57	0.043	0.32		0.29

Die Spinaufspaltung Δ kann relativ gross sein und darf daher oft vernachlässigt werden.

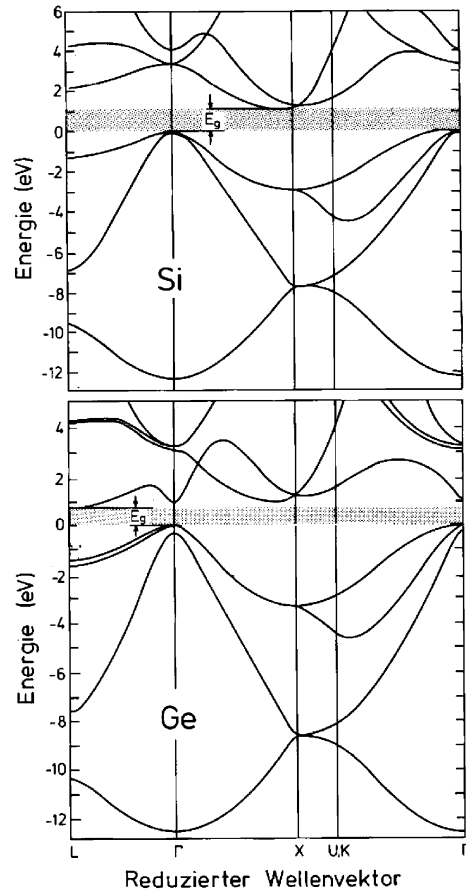


Fig 7.4 Die Bandstruktur von Silizium und Germanium. Für Ge ist die Spin-Bahnaufspaltung berücksichtigt.

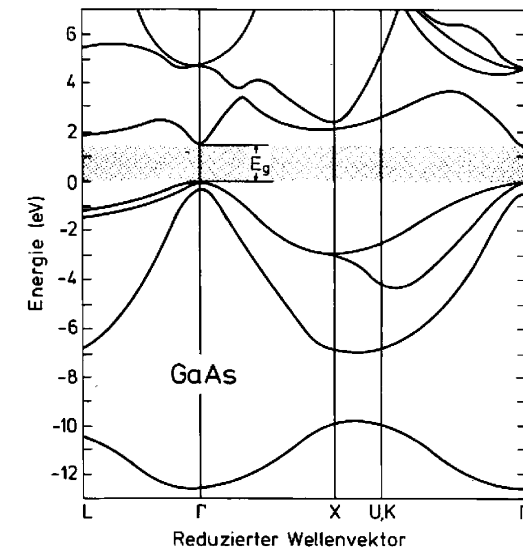


Fig 7.5 Bandstruktur von GaAs als Beispiel eines typischen III-V-Halbleiters.

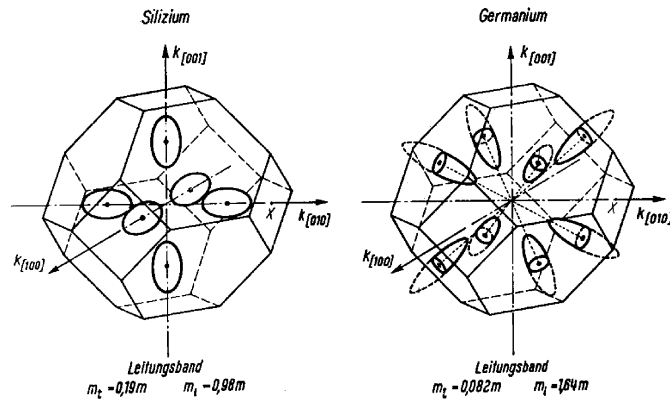


Fig 7.6 Energieellipsoide der Flächen konstanter Energie in der Umgebung der Leitungsbandminima.

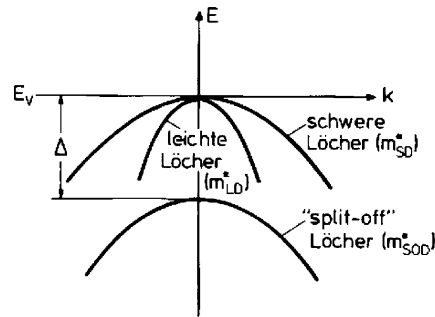


Fig 7.7 Valenzbänder in der Nähe des Maximums von einem typischen Halbleiter.

Im Grundzustand bei $T = 0\text{ K}$ ist das Valenzband vollständig besetzt und das Leitungsband leer. Daraus folgt, dass die elektrische Leitfähigkeit verschwindet. Für nichtdotierte Halbleiter verwendet man das Adjektiv *intrinsisch*. Intrinsische Halbleiter sind also Isolatoren (gemäß unserer Definition). Die kleinste mögliche (elementare) Anregung erhält man, wenn ein Elektron von der Valenzbandkante in den untersten Zustand des Leitungsbandes gehoben wird. Wir erhalten so ein Paar bestehend aus einem Elektron im Leitungsband und einem Loch im Valenzband. Allgemein wird solch ein Prozess als Elektron-Loch-Paar-Erzeugung bezeichnet. Angenommen wir haben ein solches Paar erzeugt. Zwischen dem Elektron und dem Loch besteht eine attraktive Coulomb-Wechselwirkung, so dass ein gebundener Zustand wie beim Wasserstoffatom gebildet werden kann. Man nennt diese Zustände *Exzitonen*. Die Bindungsenergie E_{ex} ist im meV-Bereich (für Si ca. 15 meV und für GaAs 4 meV). Die Ausbildung der Exzitonen erniedrigt die kleinste mögliche elektronische Anregungsenergie auf $E_g - E_{ex}$. Man beachte, dass neben dem Grundzustand auch angeregte exitonische Zustände möglich sind (Figur 7.8). Wenn wir annehmen, dass der Lochzustand viel schwerer als der Elektronenzustand ist, dürfen wir die Gleichung für das Wasserstoffatom verwenden. Für die Energie des Grundzustandes gilt:

$$E_{1s} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B}, \quad \text{wobei } a_B := \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}$$

(a_B ist der Bohr'sche Atomradius). Die Bindungsenergie ist also proportional zur Masse m und umgekehrt proportional zu ϵ^2 . Da die Dielektrizitätskonstante ϵ in Halbleitern sehr gross ist ($\epsilon(\text{Si})=11.2$, $\epsilon(\text{GaAs})=13.2$), wird die die Bindungsenergie des Exzitons E_{ex} relativ klein.

Wie erzeugt man nun ein Exziton, respektive eine elementare Anregung? Dies erfolgt zum Beispiel durch Absorption eines Photons. Die Elektron-Loch-Bildung verläuft also analog zur Paarbildung in der Teilchenphysik (Figur 7.9). Ein exzitonischer Zustand hat eine endliche Lebensdauer. Das Elektron rekombiniert mit dem Loch unter Aussendung eines Photons. In

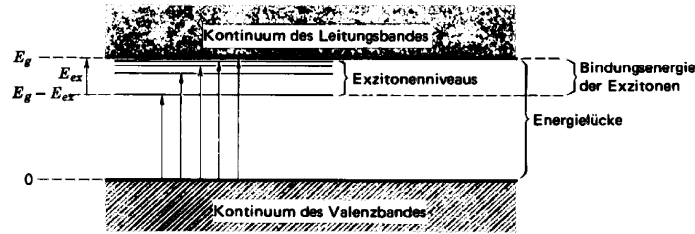


Fig. 7.8 Schematische Darstellung der Lage der Exziton-Energien.

der Sprache der Teilchenphysik annihilieren Elektron und Loch.

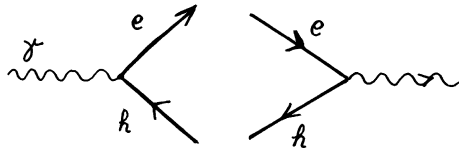


Fig 7.9 Paarerzeugung links und 'Annihilation' rechts in der Festkörperphysik.

Die elementare Anregung muss auf jeden Fall die Energie erhalten. Eine typische Anregungsenergie entspricht 1 eV. Die dazugehörige Wellenzahl des Photons ist viel kleiner als die Ausdehnung der Brillouin-Zone. Deshalb spielt der Photonenimpuls für die Auswahlregel keine Rolle. Die Translationsinvarianz des Gitters verlangt aber, dass der Kristallimpuls bis auf Vielfache eines reziproken Gittervektors erhalten sein muss. Dies zeigen wir hier nochmals: Die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Elektrons durch Photonabsorption (ein sogenannter optischer Übergang) ist in erster Ordnung Störungstheorie durch ein Übergangsmatrixelement des Operators $\vec{j} \cdot \vec{A}$ gegeben, wobei \vec{A} das Vektorpotential des Feldes und \vec{j} der Teilchenstromoperator ist. Da \vec{j} proportional zum Impulsoperator ist, betrachten wir für den Übergang vom Zustand $|n, \vec{k}\rangle$ in den Zustand $|n', \vec{k}'\rangle$ das Matrixelement $\langle n', \vec{k}' | \vec{p} | n, \vec{k} \rangle$. Anfangs- und Endzustand sind Bloch-

Zustände:

$$|n, \vec{k}\rangle := \Psi_n(\vec{k}, \vec{x}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} u_n(\vec{k}, \vec{x})$$

Für das Matrixelement ergibt sich:

$$\langle n', \vec{k}' | \vec{p} | n, \vec{k} \rangle = \frac{\hbar}{i} \int f(\vec{x}) e^{i\vec{x} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} d^3x, \text{ wobei}$$

$$f(\vec{x}) = u_{n'}^*(\vec{k}', \vec{x}) \left(i\vec{k} u_n(\vec{k}, \vec{x}) + \vec{\nabla} u_n(\vec{k}, \vec{x}) \right)$$

Wesentlich ist nur, dass die Funktion $f(\vec{x})$ gitterperiodisch und dass das Matrixelement proportional zur Fouriertransformierten von f an der Stelle $\vec{k}' - \vec{k}$ ist. Daraus folgt unmittelbar die Auswahlregel für den Kristallimpuls für einen direkten optischen Übergang:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}, \text{ wobei } \vec{K} \in \mathbf{G}^* \quad (7.1)$$

$$E_{n'}(\vec{k}') = E_n(\vec{k}) + \hbar\omega \quad (7.2)$$

Da der reziproke Gittervektor hier bedeutungslos ist (mit Ausnahme am Zonenrand) können wir sagen, dass der direkte optische Übergang in einem Banddiagramm *senkrecht* erfolgt (Figur 7.10). Für ein Material mit einer direkten Bandlücke erfolgt daher die Photon-induzierte Elektron-Loch-Paar-Anregung mit einem relativ grossen Streuquerschnitt ab einer Photonenergie, die grösser als E_g ist (genauer eigentlich $E_g - E_{ex}$). Bei einem Material wie Si können keine Elektron-Loch-Paare für Photonen der Energie E_g (direkt) erzeugt werden, da die indirekte Bandlücke die Kristallimpulserhaltung verletzen würde. Mittels der gleichzeitigen Erzeugung eines Phonons, kann der Übergang, jedoch mit einem deutlich kleineren Streuquerschnitt, ermöglicht werden. Phononen tragen im Gegensatz zu Photonen auf der für uns relevanten Impuls- und Energieskala aber sehr wenig Energie. Daher erfolgt der Phononenübergang *horizontal* (Figur 7.11). Die Auswahlregel für den indirekten Übergang lautet daher (näherungsweise):

$$\vec{k}' = \vec{k} - \vec{k}_{\text{Phonon}} + \vec{K}, \quad \text{wobei } \vec{K} \in \mathbf{G}^* \quad (7.3)$$

$$E_{n'}(\vec{k}') = E_n(\vec{k}) + \hbar\omega \quad (7.4)$$

Zuletzt sei noch angemerkt, dass optische Übergänge mit $n \neq n'$ im allgemeinen als *Interbandübergänge* bezeichnet werden, falls n zum Valenzband und n' zum Leitungsband gehört.

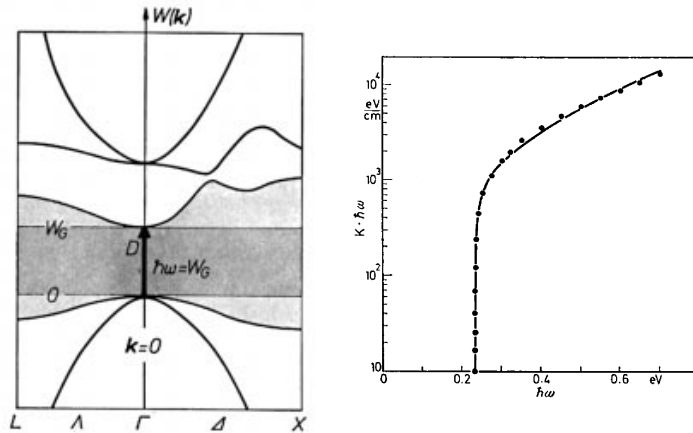


Fig 7.10 Bandstruktur und langwellige Absorptionskante von InSb hervorgerufen durch den direkten optischen Übergang am Γ -Punkt.

Dotieren eines Halbleiters

Silizium kann mit einer Reinheit von einem Fremdatom auf ca. 10^5 -Si-Atomen hergestellt werden. Diese sehr geringe Verunreinigung genügt, um die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur um den Faktor 1000 zu vergrößern. Das gezielte Einbringen von geeigneten Fremdatomen nennt man

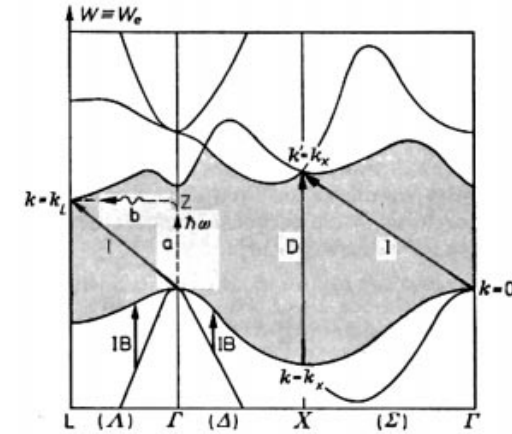


Fig 7.11 Direkte (D) und indirekte (I) optische Interbandübergänge in Ge.

Dotieren. Dadurch kann der spezifische Widerstand über viele Größenordnungen eingestellt werden. Ein *intrinsischer* Halbleiter zeigt keine elektrische Leitfähigkeit bei $T = 0$. Bei endlicher Temperatur können jedoch thermisch Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband erzeugt werden. Bei intrinsischen Halbleitern sind deshalb die Ladungsträgerkonzentrationen im Valenzband (p) und Leitungsband (n) identisch.

Zur Dotierung eines Halbleiters eignen sich Atome, die elektronisch dem Halbleitermaterial sehr ähnlich sind. Betrachten wir hierzu Silizium. Die Valenzkonfiguration lautet $3s^2 3p^2$. Wir können nun Silizium Atome durch das fünfwertige Phosphor mit der Konfiguration $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$ ersetzen. Vier Elektronen des P-Atoms nehmen an der kovalenten Bindung mit Si teil, während ein Elektron durch Coulomb-Wechselwirkung an das P^+ -Ion gebunden ist. Um die Bindungsenergie abzuschätzen, können wir uns den Halbleiter als dielektrisches Kontinuum mit der Dielektrizitätszahl ϵ vor-

stellen. Die Bindungsenergie kann dann aus dem Bohr'schen Atommodell abgeschätzt werden (Figur 7.12). Analog zu den Exzitonen erhalten wir Energien im 10 meV-Bereich. Man beachte, dass der 'Vakuumzustand' dem Minimum des Leitungsbandes E_C entspricht, denn falls sich dieses fünfte Elektron im Leitungsband befindet, kann es sich völlig unabhängig vom Phosphor-Ion bewegen. Die kleine Bindungsenergie ist erwünscht, da bei Zimmertemperatur praktisch alle bei $T = 0$ am P^+ gebundenen Elektronen ins Leitungsband gehoben werden (ionisiert werden). Das P-Atom 'spendet' dem Leitungsband ein Elektron. Fremdatome mit dieser Eigenschaft nennt man *Donatoren*. Die Donatorzustände (d.h. der gebundene Zustand P^+ -Ion + Elektron) sind im Ortsraum lokalisiert. Die Leitungselektronen sind dagegen über den ganzen Festkörper delokalisiert. Da die Bindungsenergie des Donatorelektrons sehr verschieden von der Energie der Bandlücke ist, gibt es einen Temperaturbereich (idealerweise im Bereich der Zimmertemperatur), in dem alle Donatoren ionisiert sind, so dass die Konzentration der Löcher p im Valenzband sehr viel kleiner als die Elektronenkonzentration n im Leitungsband ist. Für die elektrische Leitfähigkeit sind im wesentlichen nur die Elektronen im Leitungsband verantwortlich. Phosphor ergibt in Si eine *n-Dotierung* und da $n \gg p$, bezeichnet man die Elektronen im Leitungsband als *Majoritätsladungsträger*. Entsprechend nennt man die Löcher im Valenzband *Minoritätsladungsträger*. In diesem *extrinsischen* Temperaturbereich ist die Ladungsträgerkonzentration relativ konstant.

Die Phosphor-Ionen sind Fremdatome, die die exakte Periodizität des Kristalls zerstören. Deshalb sind die ursprünglichen Blochzustände nicht mehr exakte Eigenzustände. Da jedoch im Vergleich zur Konzentration von Silizium nur wenig Dotieratome vorhanden sind (die Dotierungskonzentration bewegt sich im Bereich $10^{16} \dots 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) dürfen wir das lokale Ionenpotential störungstheoretisch in ein Streuproblem der Leitungselektronen miteinbeziehen. Man beachte also, dass bei Zunahme der Dotierung zwar die Elektronenkonzentration zunimmt, aber gleichzeitig die mittlere freie Weglänge reduziert werden kann. Deshalb kann bei einem hohem

Dotierungsgehalt die elektrische Leitfähigkeit durch Streuung an Ionen begrenzt werden. In modernen Halbleiter-Schichtstrukturen versucht man, die Dotierung räumlich vom elektrischen Leitungskanal zu trennen. Dadurch kann man freie Weglängen von der Grössenordnung $10 \dots 100 \mu\text{m}$ bei 4 K Temperatur erreichen.

Neben fünfwertigen Fremdatomen können wir auch dreiwertige in Silizium einbauen. Aluminium hat die Elektronenkonfiguration $3s^2 3p$. Für die kovalente Bindung mit dem Siliziumgerüst fehlt nun ein Elektron, d.h. man hat ein lokalisiertes Loch vorliegen. Es zeigt sich aber, dass man einen Zustand tieferer Energie erhält, wenn die kovalente tetraedrische Bindung lokal möglichst intakt bleibt (wie im reinen Silizium) und das fehlende Elektron über einen grösseren Bereich ausgeschmiert wird. Man kann sich dies so vorstellen, dass das Aluminium-Atom ein Elektron aus dem Valenzband einfängt, um die kovalente Bindung lokal zu ermöglichen. Das Loch im Valenzband wechselwirkt mit dem Al^- -Ion über die Ladung. Wie bei den Donatoren bilden sich gebundene Zustände, die durch das Bohr'sche Atommodell beschrieben werden können. Da der Atomradius proportional zu ϵ ist, sind diese gebundene Zustände über mehrere Gitterzellen ausgedehnt. Die Bindungsenergien sind im gleichen Grössenbereich wie bei den Donatoren. Der gebundene Lochzustand kann bei endlicher Temperatur thermisch ionisiert werden. Dadurch wird das gebundene Loch in einen freien Lochzustand ins Valenzband 'gehoben'. Ein dreiwertiges Substitutionsatom in Si nennt man auch Akzeptor, weil dieses Atom ein Elektron aus dem Leitungsband aufnimmt.

Banddiagramme werden üblicherweise für Elektronen gezeichnet in der Konvention, dass eine Zunahme der Energie einer vertikalen Verschiebung nach 'oben' entspricht. In einem solchen Diagramm gilt für Löcher genau das Umgekehrte: Ein tieferliegender Lochzustand entspricht einer höheren Energie. Der Vakuumzustand für die Löcher entspricht der Valenzbandkante E_V und die Akzeptorzustände (die gebundenen Lochzustände) liegen etwas oberhalb dieser Bandkante. Neben diesem 'Vorzeichenwechsel' gilt alles für die Donatoren gesagte auch hier.

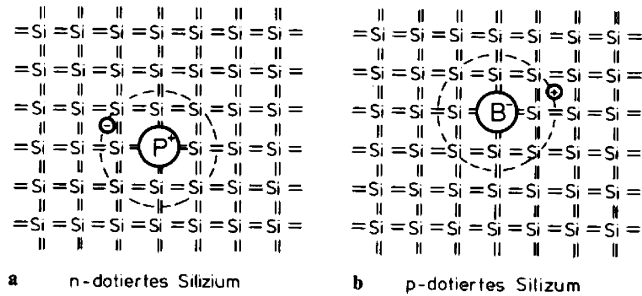


Fig 7.12 Schematische Darstellung der Wirkung eines Donators (links) und eines Akzeptors (rechts) in Silizium.

Ionisierungsenergien in [eV]							
	Donatoren			Akzeptoren			
	P	As	Sb	B	Al	Ga	In
Si	0.045	0.049	0.039	0.045	0.057	0.065	0.16
Ge	0.012	0.0127	0.0096	0.0104	0.0102	0.0108	0.0112

Abschliessend sei noch angemerkt, dass der lokalisierte Zustand der Fremdatome nicht immer so dicht unter der Bandkante liegen muss. Es existieren auch 'tiefliegende' Zustände, ja sogar solche, die in der Mitte der Bandlücke zu liegen kommen. Diese sind in ihrem Charakter ambivalent, d.h. sie sind sowohl Donatoren wie auch Akzeptoren. Solche elektronische Zustände können neben der Substitution ganz natürlich aus Defekten entstehen. Ein fehlendes Si-Atom im Gitterverband liefert vermutlich einen tiefliegenden Donator-Zustand. Die reine Oberfläche von Silizium (nicht rekonstruiert) hat ungesättigte Bindungen, die zu lokalisierten Zuständen in der Mitte der Bandlücke führen.

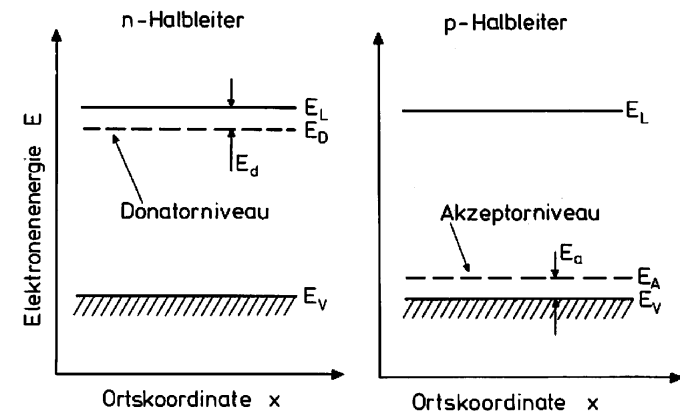


Fig 7.13 Qualitative Lage der Grundzustandsniveaus von Donatoren und Akzeptoren in Bezug auf die Unterkante des Leitungsbandes E_C und der Oberkante des Valenzbandes E_V . Die (gebundenen) Akzeptor- und Donator-Zustände sind im Ortsraum lokalisiert und werden üblicherweise in einem Bandschema gestrichelt eingezeichnet.

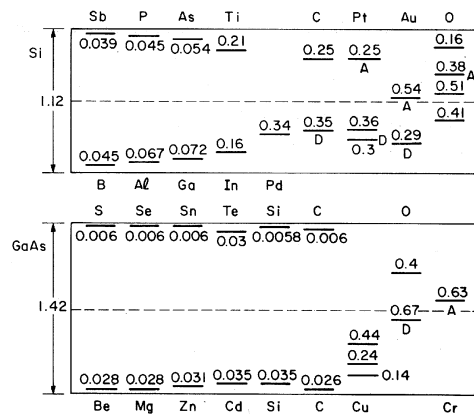
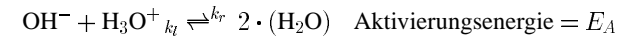


Fig 7.14 Lage der gebundenen Zustände von verschiedenen Verunreinigungen in Si und GaAs.

Bilanz der Elektronen- und Löcher-Konzentration

Die Konzentrationen der thermisch angeregten Löcher und Elektronen lassen sich leicht qualitativ aus dem ‘Massenwirkungsgesetz’ ermitteln. Betrachten wir zunächst die Protonierung von Wasser. Sie entspricht der folgenden Reaktion:



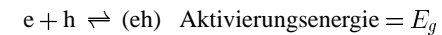
Die (temperaturabhängigen) Konstanten k_r und k_l gehören zu den Reaktionsraten in die entsprechenden Richtungen. Im Gleichgewicht gilt:

$$k_r n_- \cdot n_+ = k_l n^2, \text{ falls } n_-, n_+ \ll n \Rightarrow$$

$$n_- \cdot n_+ = \left(\frac{k_l}{k_r}\right) n^2$$

Hierin entsprechen die n_j 's den verschiedenen Konzentrationen. Falls die Temperatur erhöht wird, verschiebt sich, wie die Chemiker sagen, das Gleichgewicht in unserem Beispiel nach links. Die Konstante k_l nimmt zu, während k_r abnimmt. Es zeigt sich, dass das Verhältnis proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp(-E_A/kT)$ ist.

In Analogie zu dieser Reaktion, können wir die elementare Elektron-Loch-Paarerzeugung als Reaktion der Form



interpretieren. Das Produkt der Elektronenkonzentration im Leitungsband n mit der Löcherkonzentration im Valenzband p ist dann proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp(-E_g/kT)$. Abgekürzt schreibt man die als *Massenwirkungsgesetz* bekannte Beziehung:

$$n \cdot p =: n_i^2 \propto e^{-E_g/kT} \quad (7.5)$$

n_i nennt man *intrinsische Ladungsträgerkonzentration*. Dies deshalb, weil im intrinsischen Fall $n = p$, so dass daher $n = n_i$ und $p = n_i$. Siehe die Figur 7.14.

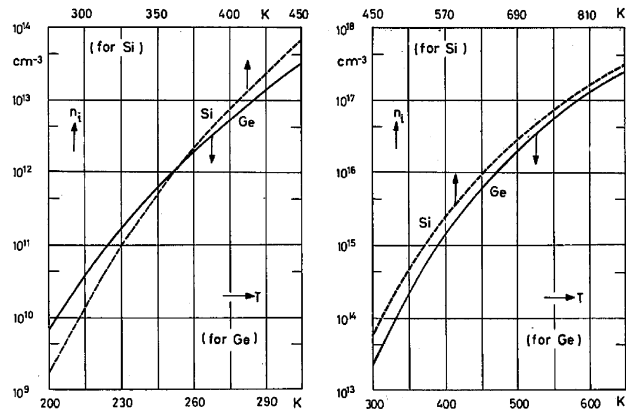


Fig 7.15 Intrinsische Ladungsträgerkonzentrationen für Si und Ge.

Die Gleichung 7.5 gilt auch für dotierte Halbleiter, vorausgesetzt wird nur, dass die Ladungsträgerkonzentrationen klein im Vergleich zur Dichte der Atome im Kristall sind und dass die Boltzmann-Statistik angewendet werden darf. Nehmen wir an, wir haben einen n-dotierten Halbleiter vorliegen mit der Dotierungskonzentration N_D . Falls die Temperatur deutlich grösser als die Ionisationsenergie ΔE_D des Donatorzustandes ist, sind alle Donatoren ionisiert. Da weiter $E_g \gg \Delta E_D$ gibt es sehr wenig Elektronen, die spontan über die Energielücke angeregt werden. Deshalb ist $n \approx N_D$ und folglich $p = n_i^2/N_D$. In einem bestimmten Temperaturintervall ist die Konzentration der Majoritätsladungsträger konstant. Wird die Temperatur erhöht, so dass n_i von der Grössenordnung der Dotierungskonzentration wird, findet ein Übergang vom extrinsischen in den intrinsischen Bereich statt. Halbleiter-Schaltkreise können nur deshalb zu-

verlässig betrieben werden, weil im extrinsischen Bereich die Ladungsträgerkonzentration nur schwach temperaturabhängig ist. Die Abhängigkeit der Konzentration ist in der Figur 7.15 dargestellt.

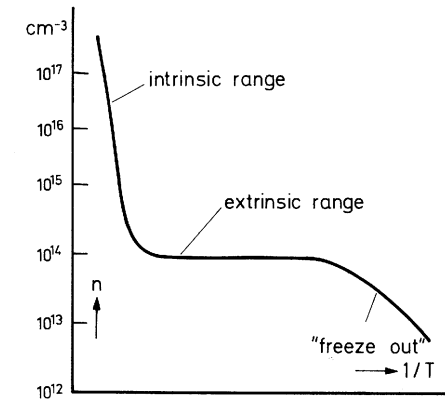


Fig 7.16 Schematische Darstellung der Majoritätsladungskonzentration (logarithmisch) als Funktion der inversen Temperatur $1/T$.

7.2 Halbleiter-Statistik

In diesem Abschnitt geht es darum, das Fermi-Niveau (chemische Potential) und die Ladungsträgerkonzentrationen zu bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand besetzt ist, wird durch die Fermi-Dirac-Funktion bestimmt, da wir es mit Fermionen zu tun haben. Für viele Eigenschaften der Halbleiter, insbesondere für Halbleiter-Bauelemente, kann die Boltzmann-Statistik in guter Näherung verwendet werden. Wir beginnen zuerst mit der Zustandsdichte.

Zustandsdichte im Leitungsband in der Umgebung von E_C

Im Hauptachsensystem gilt in der Umgebung eines Minimums:

$$E(\vec{k}) = E_C + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\Delta k_1^2}{m_1^*} + \frac{\Delta k_2^2}{m_2^*} + \frac{\Delta k_3^2}{m_3^*} \right)$$

Die Flächen konstanter Energie sind Ellipsoide mit den Halbachsen:

$$\sqrt{E - E_C} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_i^*} \Rightarrow$$

Das Ellipsoid zur Energie E besitzt deshalb das \vec{k} -Raum-Volumen

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_C)^{3/2} (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/2}$$

Sei z die effektive Anzahl der Energiemulden in der 1. Brillouin-Zone ($z = 6$ für Si und $z = 8/2$ für Ge), dann gilt für die totale Anzahl der Zustände $Z(E)$ im Volumen Ω :

$$Z(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 2z \cdot \Omega,$$

wobei der Faktor 2 die Spinentartung mitberücksichtigt. Für die Zustandsdichte pro Volumen erhalten wir schliesslich (in dieser Näherung des quadratischen Leitungsbandes) aus

$$\rho_C(E) = \frac{1}{V} \frac{d}{dE} Z(E)$$

mit der Definition

$$m_C^* = (z^2 m_1^{*2} m_2^{*2})^{1/3} :$$

$$\rho_C(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_C^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_C}. \quad (7.6)$$

Diese Formel ist identisch zu derjenigen des freien Elektronengases mit der einzigen Modifikation einer neuen effektiven Masse m_C^* , die die Entartung der Energieminima miteinbezieht.

Zustandsdichte im Valenzband in der Umgebung von E_V

Im Γ -Punkt gilt für *ein* Band in parabolischer Näherung:

$$E(\vec{k}) = E_V - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2|m^*|} \Rightarrow$$

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2|m^*|}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_V - E)^{3/2}$$

Die totale Anzahl Zustände innerhalb des Intervalls $E \dots E_V$ für die beiden Bänder (lh) (light holes) und (hh) (heavy holes) ist somit:

$$Z(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} (\Omega(lh) + \Omega(hh))$$

$$= \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_V^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_V - E}$$

Daraus erhalten wir für die Zustandsdichte im Valenzband ρ_V mit der Definition

$$m_V^* := \left(m_{hh}^{*3/2} + m_{lh}^{*3/2} \right)^{2/3} :$$

$$\rho_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_V^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_V - E}. \quad (7.7)$$

Das chemische Potential des intrinsischen Halbleiters

Die Fermi-Funktion $f(E)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Zustand mit einem Elektron e besetzt ist. Wir wollen jetzt dafür das Symbol $f_e(E)$ verwenden, um zu betonen, dass es sich um die Besetzung mit Elektronen handelt. $1 - f_e(E)$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand *nicht* mit einem Elektron besetzt ist. Anders formuliert: $f_h(E) := 1 - f_e(E)$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand mit einem *Loch* besetzt ist.

$$f_h(E) := 1 - f_e(E) = \frac{1}{e^{(\mu-E)/kT} + 1}$$

In der Approximation quadratischer Bänder, die wir im folgenden immer verwenden werden, gilt für die Konzentration der Elektronen im Leitungsband n und der Löcher im Valenzband p :

$$n = \int_{E_C}^{\infty} \rho_C(E) f_e(E) dE \quad (7.8)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} \rho_V(E) f_h(E) dE \quad (7.9)$$

Das chemische Potential muss selbstkonsistent aus der Ladungsneutralität bestimmt werden. Diese fordert (intrinsischer Halbleiter)

$$p = n \quad (7.10)$$

Aus der Figur 7.17 ist zu entnehmen, dass $\mu = E_F$ in der Bandlücke liegen muss. Falls im Leitungs- und Valenzband identische Zustandsdichten vorliegen (d.h. identische effektive Massen), liegt E_F exakt in der Mitte der

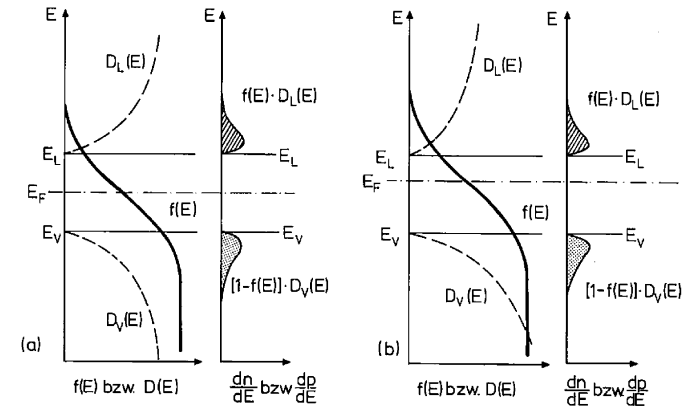


Fig 7.17 Fermi-Funktion $f(E)$, Zustandsdichten $D(E)$ und Elektronen- (n) bzw. Löcherkonzentration (p) im Leitungs- und Valenzband, für identische Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband (links) und verschiedene Zustandsdichten (rechts).

Bandlücke. Um die Gleichung 7.10 aufzulösen, verwenden wir die folgende Näherung:

$$E_C - \mu \gg kT \quad \text{und} \quad \mu - E_V \gg kT \quad \Rightarrow \quad E_C - E_V \gg kT$$

n und p können nun explizit berechnet werden, weil man f_e und f_h durch Boltzmann-Funktionen ersetzen kann:

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \simeq e^{-(E-\mu)/kT} \quad (7.11)$$

$$f_h(E) = \frac{1}{e^{(\mu-E)/kT} + 1} \simeq e^{-(\mu-E)/kT} \quad (7.12)$$

Für n und p folgt nun:

$$n = 2 \left(\frac{m_C^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_C)/kT} = N_C(T) e^{(\mu - E_C)/kT} \quad (7.13)$$

$$p = 2 \left(\frac{m_V^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_V - \mu)/kT} = N_V(T) e^{(E_V - \mu)/kT} \quad (7.14)$$

N_V und N_C sind effektive temperaturabhängige Dichten. Beachte: In der verwendeten Näherung wird das gesamte Leitungs- und Valenzband in je einen Zustand der Energie E_C und E_V mit dem Entartungsgrad N_C und N_V abgebildet.

Wir erhalten nun eine explizite Formel für das Massenwirkungsgesetz $np = n_i^2$, respektive für die intrinsische Ladungsträgerkonzentration n_i .

$$np = n_i^2 = N_C N_V \cdot e^{-E_g/kT} \quad (7.15)$$

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-E_g/2kT} \quad (7.16)$$

$$n_i = 2 (m_C^* m_V^*)^{3/2} \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(-E_g/2kT)$$

Für einen intrinsischen Halbleiter ist $n = p = n_i$. Allgemein wird ein Halbleiter (HL) als n-HL bezeichnet, falls $n > n_i(T)$ und entsprechend als p-HL, falls $p > n_i(T)$.

Die temperaturabhängige Konzentrationen N_C und N_V sind die *Entartungskonzentrationen* für das Leitungs- und Valenzband. Für das Beispiel $n \approx N_C$ gilt die angenommene Boltzmann-Näherung nicht mehr, da nun $\mu \approx E_C$. Analoges gilt für das Valenzband. Für vernünftige Temperaturen kann in einem intrinsischen Halbleiter keine Entartung erreicht werden. Dies wird erst durch Dotieren möglich ($\approx 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

Wir berechnen nun das chemischen Potential μ . Aus $n = p$ folgt:

$$N_C e^{(\mu - E_C)/kT} = N_V e^{(E_V - \mu)/kT}$$

Daraus erhält man leicht durch Umformen:

$$\mu = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \log(N_V/N_C) \quad (7.17)$$

$$\mu = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{3kT}{4} \log\left(\frac{m_V^*}{m_C^*}\right)$$

Das chemische Potential $\mu = E_F$ liegt bei einem intrinsischen Halbleiter in guter Näherung in der *Mitte* der Bandlücke.

Auch bei dotierten Halbleitern verwendet man oft das sogenannten intrinsischen chemischen Potential. Dies ist definiert durch die Gleichung 7.16, resp. 7.17. Es wird mit dem Symbol $\mu_i = E_i$ bezeichnet.

Einfache Folgerung für die elektrische Leitfähigkeit σ : Für die beiden relevanten Bänder (Leitungs- und Valenzband) nehmen wir zwei effektive Beweglichkeiten b_n und b_p sowie zwei Relaxationszeiten τ_n und τ_p an. Beide Bänder tragen zum elektrischen Strom bei:

$$\sigma = e(nb_n + pb_p)e = n_i e (b_n(T) + b_p(T))$$

Die stärkste Temperaturabhängigkeit steckt im Boltzmann-Faktor in n_i , \Rightarrow

$$\sigma \propto T^{3/2} (b_n(T) + b_p(T)) \exp(-E_g/2kT) \quad (7.18)$$

Der dotierte Halbleiter

Wir werden weiterhin die für einen nichtentarteten Halbleiter (HL) gültige Boltzmann-Näherung verwenden. Daraus folgert man, dass die Wilson-Formel 7.16 allgemein gültig bleibt (auch für den dotierten HL):

$$n \cdot p = n_i^2 = N_C N_V \exp(-E_g/kT) \quad (7.19)$$

Für die verschiedenen Konzentrationen verwenden wir die folgende Notation:

Symbol	für Konzentration von (siehe Figur 7.18):
N_D	Donatoren (Dotierungsgrad)
N_D^+	ionisierte Donatoren
N_D^0	neutrale, d.h. gebundene Donatoren
N_A	Akzeptoren (Dotierungsgrad)
N_A^-	ionisierte Akzeptoren
N_A^0	neutrale, d.h. gebundene Akzeptoren

Wir betrachten zunächst nur einen Donator-Zustand. Die Fermi-Dirac-Statistik gilt hier *nicht*, und zwar deshalb, weil der Donatorzustand, obwohl er wie bei anderen Zuständen nur einfach besetzt werden kann, nun *zweifach* entartet ist. Um die Statistik zu berechnen, müssen wir uns etwas in die Thermodynamik vertiefen. Wir betrachten einen einzigen Donatorzustand zur Energie E_D als Untersystem eines Fermi-Gases. Die Besetzungszahl N dieses Zustandes ist entweder 0 oder 1. n_i , $i \in 1, 2$ bezeichne die spinabhängige Besetzungszahl (spin-up und spin-down). Es existieren insgesamt drei verschiedene Konfigurationen: a) $n_1 = 0, n_2 = 0$ zu $N = 0$, b) $n_1 = 1, n_2 = 0$ zu $N = 1$, c) $n_1 = 0, n_2 = 1$ zu $N = 1$. Für

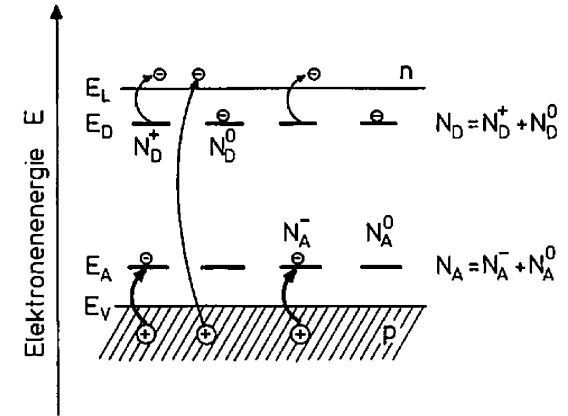


Fig 7.18 Erklärung der für n- und p-Halbleiter üblichen Bezeichnungen.

die thermodynamische Zustandssumme

$$Z(\beta, N) = \sum_{\{n_1, n_2 | \sum n_i = N\}} \exp(-\beta \sum n_i E_i) \quad (E_i := E_D, \beta = 1/kT)$$

ergibt sich daher:

$$Z(\beta, 0) = 1, \quad Z(\beta, 1) = 2e^{-\beta E_D}, \quad Z(\beta, N > 1) = 0,$$

Da N in diesem System nicht konstant ist, müssen wir zur grosskanonischen Zustandssumme $Q(\alpha, \beta)$ übergehen:

$$Q(\alpha, \beta) = \sum_N e^{\alpha N} Z(\beta, N) = 1 + 2e^{\alpha - \beta E_D}$$

Für den Erwartungswert der Besetzungszahl folgt:

$$\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial \alpha} \log Q(\alpha, \beta) = \frac{1}{\frac{1}{2} e^{\beta E_D - \alpha} + 1}$$

Im Gleichgewicht entspricht das grosskanonische Potential α dem chemischen Potential, d.h. $\alpha = \mu/kT$.

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\frac{1}{2}e^{\beta(E_D - \mu)} + 1} > f(E_D)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit ist grösser, weil es für den Donator gleichgültig ist welche Spinorientierung das Elektron hat.

Für die Anzahl der gebundenen (neutralen) Donatoren gilt somit:

$$N_D^0 = \frac{N_D}{\frac{1}{2}e^{(E_D - \mu)/kT} + 1} \quad (7.20)$$

Falls $E_D \gg \mu \Rightarrow N_D^0 \ll N_D$ und somit $N_D^+ := N_D - N_D^0 \approx N_D$. Also:

Falls das Fermi-Niveau E_F 'weit' *unterhalb* des Donator-Zustandes liegt, sind praktisch alle Donatoren ionisiert.

Für Akzeptoren gilt in analoger Weise:

$$N_A^0 = \frac{N_A}{\frac{1}{2}e^{(\mu - E_A)/kT} + 1} \quad (7.21)$$

Falls $\mu \gg E_A \Rightarrow N_A^0 \ll N_A$ und somit $N_A^- := N_A - N_A^0 \approx N_A$. Also:

Falls das Fermi-Niveau E_F 'weit' *oberhalb* des Akzeptor-Zustandes liegt, sind praktisch alle Akzeptoren ionisiert.

Das chemische Potential μ (Fermi-Energie E_F) muss selbstkonsistent aus der Neutralitätsbedingung bestimmt werden. Wir betrachten die Situation relativ zum 'ungeladenen' Grundzustand (Valenzband vollständig besetzt, Leitungsband leer).

$$\begin{aligned} \text{negative Ladungen} &= n + N_A^- \\ \text{positive Ladungen} &= p + N_D^+ \quad \Rightarrow \end{aligned}$$

$$n + (N_A - N_A^0) = p + (N_D - N_D^0) \quad (7.22)$$

Hierin sind n , p , N_A^0 und N_D^0 von μ abhängig. Leider kann das chemische Potential aus dieser Gleichung nicht analytisch berechnet werden. Jedoch ist es leicht möglich, Näherungen für bestimmte Grenzfälle anzugeben.

Diskussion des Verhaltens für einen n-Halbleiter ($N_D \gg N_A$):

Für $T \rightarrow 0$ werden Akzeptor-Zustände durch Donator-Elektronen besetzt, so dass das Material n-artig mit der Konzentration $N_D - N_A$ ist.

Für $kT \approx E_C - E_D =: \Delta E_D$ werden die Donatoren ionisiert und die Elektronendichte im Leitungsband wird:

$$n \propto \exp(-\Delta E_D/2kT)$$

In diesem Bereich besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Donatorzustand und dem Leitungsband, so dass das chemische Potential zwischen E_D und E_C zu liegen kommt.

Im Intervall $\Delta E_D < kT < E_g$ ist die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband nur schwach T -abhängig ($n = N_D$). Man verwendet für dieses Gebiet die Begriffe *extrinsische-* oder *Störstellenleitung*. Das chemische Potential liegt nun unterhalb E_D , jedoch oberhalb des intrinsischen Potentials μ_i .

Für $kT \approx E_g$ findet der Übergang zur intrinsischen Leitung statt:

$$n \approx n_i \propto \exp(-E_g/2kT)$$

Das chemische Potential nähert sich nun dem intrinsischen μ_i .

Dieses Verhalten ist in der Figur 7.19 wiedergegeben. Das temperaturabhängige chemische Potential für Si und GaAs ist der Abbildung 7.20 zu entnehmen.

Das chemische Potential geht für $T \rightarrow 0$ nicht, wie etwa aus der Figur 7.20 abgeleitet werden könnte, asymptotisch gegen einen Grenzwert, sondern verhält sich qualitativ wie in der Abbildung 7.21. Es gilt für einen *reinen* ($N_A \equiv 0$) n-Halbleiter (Übung):

$$\lim_{T \rightarrow 0}(\mu) = \frac{E_D + E_C}{2} \text{ und } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{d\mu}{dT} \right) = \infty$$

Für einen realen n-Halbleiter (mit einer gewissen Konzentration von Akzeptoren) gilt hingegen $\lim_{T \rightarrow 0}(\mu) = E_D$ (Übung)!

Alle Halbleiter-Schaltkreise werden im extrinsischen Bereich betrieben. Die Majoritätsladungsträger für einen n-HL (p-HL) sind die Elektronen (Löcher) im Leitungsband (Valenzband). Gilt $N_A = N_D$ dann spricht man von einem *kompensierten HL*. Dieser verhält sich wie ein idealer intrinsischer. Im diesem für die Anwendungen bedeutsamen Regime, in dem $kT > \Delta E_A, \Delta E_D$, gilt für die Ladungsbilanz:

$$n - p = (N_D - N_D^0) - (N_A - N_A^0) \approx N_D - N_A =: \Delta N$$

Aus den beiden Gleichungen $n - p = \Delta N$ und $n \cdot p = n_i^2$ kann n und p durch ΔN und n_i ausgedrückt werden:

$$n \approx \sqrt{n_i^2 + \left(\frac{\Delta N}{2}\right)^2} + \frac{\Delta N}{2} \quad (7.23)$$

$$p \approx \sqrt{n_i^2 + \left(\frac{\Delta N}{2}\right)^2} - \frac{\Delta N}{2} \quad (7.24)$$

$$(7.25)$$

wobei $\Delta N := N_D - N_A$.

Wir folgern aus diesen Gleichungen:

<i>intrinsisch</i>	$n_i \gtrsim N_D - N_A $	\Rightarrow	$n \approx p \approx n_i$
<i>extrinsisch</i>	$n_i \ll N_D - N_A $	\Rightarrow	
n-Typ:	$n \approx N_D - N_A$	und	$p \approx n_i^2/n$
p-Typ:	$p \approx N_A - N_D$	und	$n \approx n_i^2/p$

Eine für praktische Anwendungen sehr elegante Parametrisierung geht vom intrinsischen chemischen Potential μ_i aus. Dieses ist implizit definiert durch

$$n_i = N_C e^{-(E_C - \mu_i)\beta}$$

Damit kann die Gleichung $n = N_C \exp((E_C - \mu)\beta)$ elegant geschrieben werden:

$$n = n_i \cdot \exp((\mu - \mu_i)/kT) \quad (7.26)$$

$$p = n_i \cdot \exp((\mu_i - \mu)/kT) \quad (7.27)$$

Diese beiden Gleichungen sind anwendbar, so lange dass keine Entartung auftritt. Man erkennt sehr schön, dass für einen n-Halbleiter $\mu > \mu_i$ und für einen p-Halbleiter $\mu < \mu_i$ ist.

Elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern

Kurze qualitative Betrachtung (in der effektiven Relaxationszeitapproximation): Die Gleichung 7.18 gibt bereits die wesentlichen Abhängigkeiten (für den intrinsischen Fall) an:

$$\sigma \propto T^{3/2} (b_n(T) + b_p(T)) \exp(-E_g/2kT)$$

Es bleibt, die Abhängigkeit der Mobilitäten b_i zu bestimmen. In der Relaxationszeitnäherung ist $b \propto \tau$. Die inverse Relaxationszeit entspricht der Streurrate, die proportional zum Streuquerschnitt Σ und zur mittleren Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ ist:

$$\frac{1}{\tau} \propto \langle v \rangle \Sigma \propto \frac{1}{b}$$

Bei hohen Temperaturen (alle Phononen thermisch angeregt) erfolgt die Streuung vorwiegend an Gitterschwingungen. Der Streuquerschnitt ist proportional zur mittleren quadratischen Auslenkungen $\langle s^2 \rangle$ der Gitterschwingungen, was wiederum proportional zu kT ist (Äquipartitionstheorem). Da der Halbleiter gut mittels Boltzmann-Statistik beschrieben wird, gilt ausserdem: $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$. Insgesamt erhalten wir daher:

$$b_{\text{Ph}} \propto T^{-3/2} \quad \text{phonon scattering}$$

Bei tiefen Temperaturen nimmt der Beitrag der Phononen an der Streuung schnell ab. Die Beweglichkeit wird dann durch die Streuung an Störstellen (z.B. durch Dotierung) bestimmt. Die Streuung ist elastisch und erfolgt für Dotierungszentren an einem Coulompotential. Für den Streuquerschnitt kann die Formel von Rutherford herangezogen werden:

$$\Sigma \propto \langle v \rangle^{-4}$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit folgt nun:

$$b_{\text{St}} \propto T^{3/2} \quad \text{ionized impurity scattering}$$

Siehe die Abbildungen 7.22 und 7.23. Man beachte also, dass für alle dotierten Halbleiter die Mobilität für $T \rightarrow 0$ verschwindet unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration. Es ist aber dennoch möglich, extrem hohe Beweglichkeiten bei tiefen Temperaturen zu erhalten, falls die Dotierung räumlich von einer idealen intrinsischen Halbleiterschicht getrennt wird.

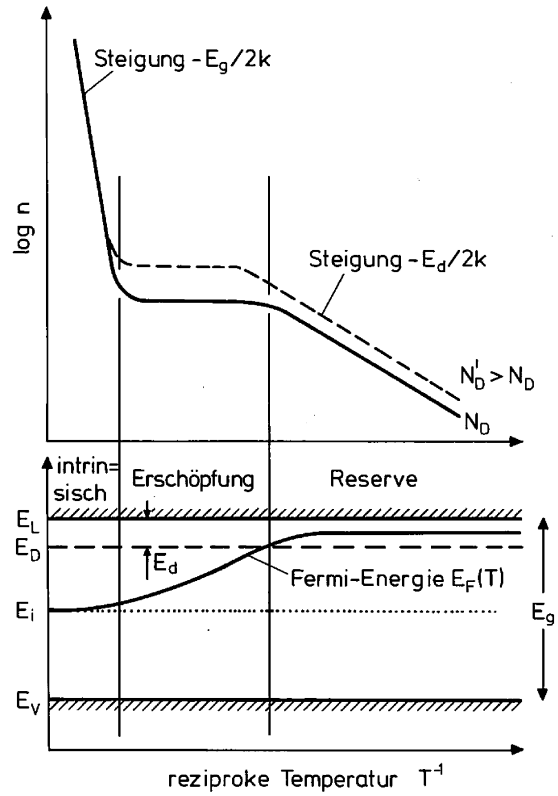


Fig 7.19 Abhängigkeit der Elektronenkonzentration (oben) und des chemischen Potentials (unten) eines n-Halbleiters als Funktion der reziproken Temperatur.

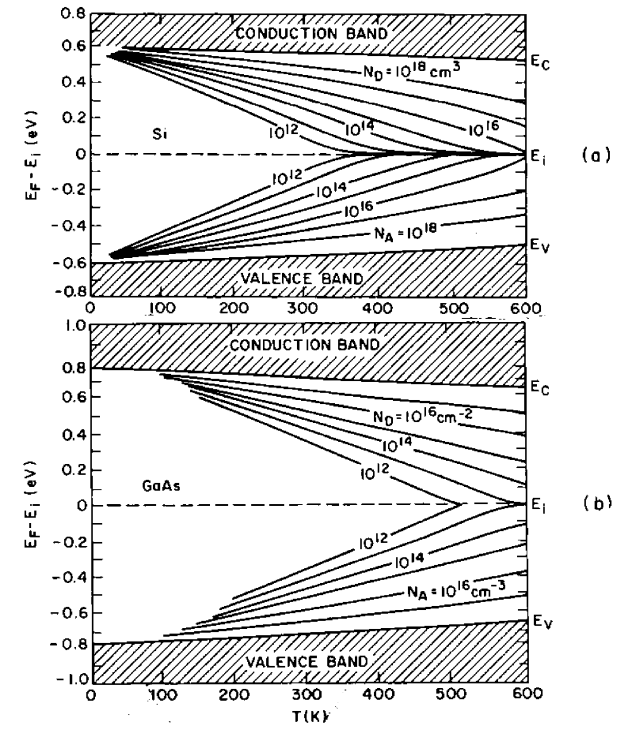


Fig 7.20 Fermi-Energie (chemisches Potential) für Si und GaAs in Abhängigkeit der Temperatur und des Dotierungsgrades.

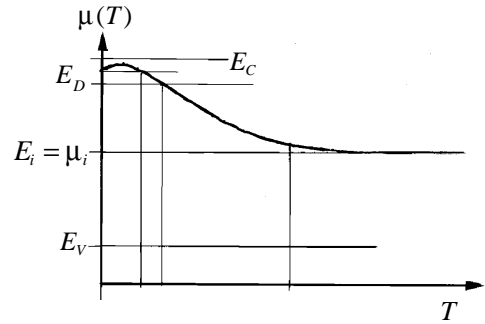


Fig 7.21 Das chemische Potential für einen n-Halbleiter

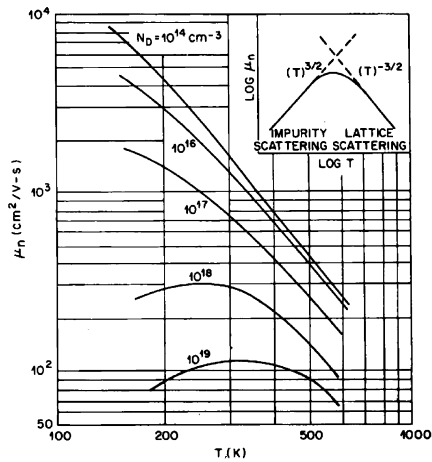


Fig 7.22 Elektronen-Mobilität für Si als Funktion der Temperatur.

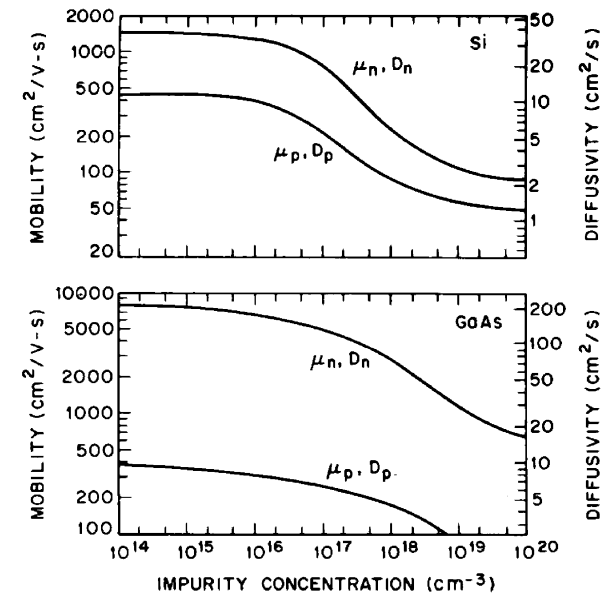


Fig 7.23 Mobilität und der Diffusionskoeffizient $D = bkT/q$ in Si und GaAs bei Zimmertemperatur.

7.3 Grundlagen der Halbleiter-Elektronik

In diesem Kapitel betrachten wir einige Halbleiter-Bauelemente, die für das Verständnis der Halbleiter-Elektronik von Bedeutung sind. Im Rahmen dieser Vorlesung müssen wir uns leider auf das Wesentliche beschränken (pn-Übergang).

Der pn-Übergang

Der p-n-Kontakt ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis aller bipolaren elektronischen Elemente wie der Transistor und Thyristor. Er besitzt eine stark nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie. Wird eine negative Spannung U vom p- zum n-Kontakt angelegt, ist der Strom I bis zu einer sogenannten Durchbruchspannung sehr klein (Sperrichtung). In der umgekehrten Polarität nimmt der Strom hingegen sehr schnell zu (Vorwärtsrichtung), Figur 7.24.

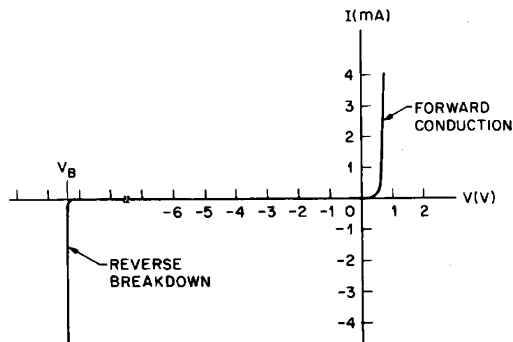


Fig 7.24 Strom-Spannungs-Kennlinie eines np-Kontaktes (einer bipolaren Diode).

Wir betrachten in Gedanken zwei ideale n- und p-Halbleiter ($N_A = 0$ für den n-Leiter und $N_D = 0$ für den p-Leiter), die über eine Grenzfläche (yz -

Ebene) miteinander in Kontakt gebracht werden. Die beiden Halbleiter seien bis auf ihre Dotierung identisch. Die chemischen Potentiale im n- und p-Gebiet sind nun verschieden. Auf der p-Seite ist die Konzentration der Löcher viel grösser als auf der n-Seite. Entsprechendes gilt für die Elektronen im Leitungsband. Ein Konzentrationsgefälle führt aber zwangsweise zu einem Diffusionsstrom, der so gerichtet ist, dass das Gefälle reduziert wird. Es fließen also Löcher vom p-Kontakt, wo sie Majoritätsladungsträger sind, zum n-Kontakt und werden dort zu Minoritätsladungsträger. Im Inneren des n-Kontaktes werden diese überschüssigen Löcher mit Elektronen rekombinieren, die ja hier im Überschuss vorhanden sind. Der Übertrag von Ladungsträgern führt zu einer effektiven Aufladung des np-Kontaktes. Die n-Seite wird *positiv* gegenüber der p-Seite aufgeladen. Wiederum gilt entsprechendes für die Elektronen, die zu einem negativen Ladungstransfer von der n- in die p-Seite führen. Der Ladungsübertrag erzeugt einen elektrischen Potentialunterschied, der einen, der Diffusion entgegenwirkenden, Feldstrom zur Folge hat. Im Gleichgewicht ist der Feldstrom gleich dem Diffusionsstrom, und zwar für die Löcher und für die Elektronen. Im Kapitel 4 haben wir gelernt, dass wir in diesem Fall das elektrochemische Potential μ_E verwenden müssen. In der Halbleiter-Physik ist es nun gebräuchlich auch das elektrochemische Potential mit E_F (Fermi-Energie) zu benennen. Da der totale elektrische Strom proportional zum Gradienten von μ_E , resp. E_F ist, muss im thermodynamischen Gleichgewicht E_F konstant sein. In den Gleichungen, aus denen man die verschiedenen Teilchenzahldichten ermitteln kann, steht für μ nun das elektrochemische Potential $\mu_E = E_F = \text{const}$. Alle anderen Energie-Parameter werden ortsabhängig: $E_C(x)$, $E_V(x)$ und $E_i(x)$, siehe die Abbildung 7.25.

Wir betrachten nun die Figur 7.26, in der auch das intrinsische Potential E_i eingezeichnet ist. Weit entfernt vom Kontakt gilt für die n- und die p-Seite:

$$n \simeq N_D \gg n_i, \text{ und } p \simeq N_A \gg n_i$$

Da in der Umgebung des Kontaktes E_i sich notwendigerweise mit der Fermi-Energie schneidet, folgern wir mit Hilfe der Beziehungen

$$n = n_i \exp((E_F - \mu_i(x))/kT), \quad p = n_i \exp((\mu_i(x) - E_F)/kT),$$

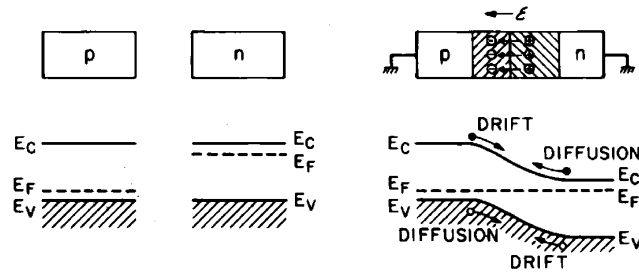


Fig 7.25 Das Energiediagramm für einen pn-Kontakt im thermodynamischen Gleichgewicht.

dass in einem Gebiet um den Kontakt herum der Halbleiter *an Majoritätsladungsträgern verarmt*. Dieses in der Figur 7.26 (oben) schraffiert gezeichnete Gebiet heisst deshalb auch *Verarmungszone* (depletion region). Die Donatoren und Akzeptoren auf der n- und p-Seite sind ionisiert. Sie können aber auf Grund der Verarmung nicht mehr kompensiert werden. Deshalb erscheint im Verarmungsgebiet die positive Ladung der (ionisierten) Donatoren im n-Leiter und die negative Ladung der Akzeptoren im p-Leiter. Das Verarmungsgebiet nennt man deshalb auch *Raumladungsgelände* (space-charge region). Die Ladungsdichte in der Raumladungszone ist in der Abbildung 7.27 wiedergegeben.

Wir messen das elektrostatische Potential relativ zu $E_i(x)$, d.h.

$$e\varphi(x) := E_F - E_i(x)$$

Diese Konvention entspricht der in der Elektrostatik gebräuchlichen: Ein positives φ entspricht bei einem *positiven* Ladungsträger einer erhöhten Energie, resp. einer reduzierten für Elektronen. Da das chemische Potential im p-HL niedriger als im n-HL ist, muss die potentielle Energie für *Elektronen* im p-HL entsprechend erhöht sein, um ein Gleichgewicht zu ermöglichen. In unserer Konvention wird also φ im p-Kontakt negativ.

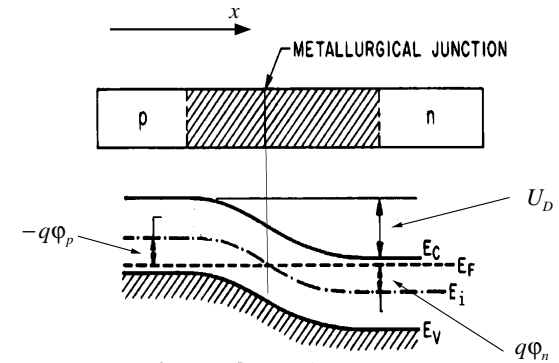


Fig 7.26 Der pn-Kontakt. U_D ist das sog. Diffusionspotential (inneres elektrostatisches Potential).

Das Potential erhält man aus:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi \quad \text{und} \quad \vec{\nabla} \cdot (\epsilon\vec{E}) = \rho$$

In einer Dimension ergibt sich daraus:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{e}{\epsilon} (p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A(x)^-)$$

In den beiden Halbleitern weit weg von der Grenzschicht verschwindet die elektrische Feldstärke. Ausserdem gilt $\varphi(x=0) = 0$. Wir definieren:

$$\varphi(x = +\infty) =: \varphi_n \quad \text{und} \quad \varphi(x = -\infty) =: \varphi_p$$

Da $e\varphi := E_F - E_i$ und da im p-Gebiet die Löcherdichte durch $p = n_i \exp((E_i - E_F)/kT)$ bestimmt ist, kann diese letztere Gleichung durch eine anschauliche und nützliche ersetzt werden:

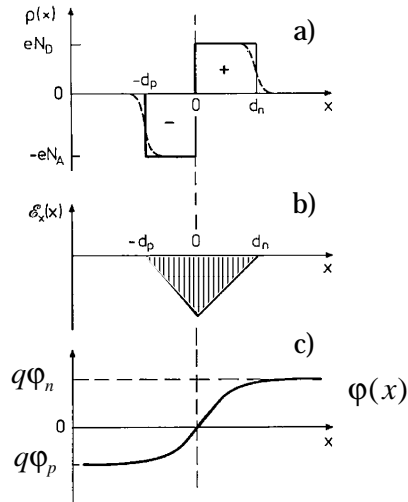


Fig 7.27 Raumladung für einen pn-Kontakt, in dem die Dotierung abrupt von p nach n an der Grenzfläche wechselt. Die rechteckförmige Ladungsdichte ist die Näherung, die in Rechnungen üblicherweise verwendet wird. Die Figur zeigt die elektrische und das elektrostatistische Potential (Konvention für positive Ladungsträger).

$$p(x) = n_i \exp(-e\varphi(x)/kT) \quad (7.28)$$

Für den n-Bereich gilt eine analoge Formel:

$$n(x) = n_i \exp(e\varphi(x)/kT) \quad (7.29)$$

Anwenden der letzten beiden Gleichungen auf die Bereiche $x < -d_p$ und $x > d_n$ ergibt:

$$\varphi_p = \frac{kT}{e} \log\left(\frac{p_p(x < -d_p)}{n_i}\right)$$

$$\varphi_n = \frac{kT}{e} \log\left(\frac{n_n(x > d_n)}{n_i}\right)$$

Wir haben hier einen Index eingeführt, der das entsprechende Halbleitermaterial bezeichnet. Zum Beispiel steht p_p für die Löcherkonzentration im n-Halbleiter. Der Unterschied dieser beiden Potentiale wird Diffusionspotential U_D genannt. Wir erhalten nun:

$$U_D := \varphi_n - \varphi_p = \frac{kT}{e} \log\left(\frac{p_p(x < -d_p)n_n(x > d_n)}{n_i^2}\right) \quad (7.30)$$

Da $p_p \simeq N_A$ für $x \rightarrow -\infty$ (Potential konstant = φ_p) und $n_n \simeq N_D$ für $x \rightarrow \infty$ (Potential konstant = φ_n) folgt:

$$U_D := \varphi_n - \varphi_p = \frac{kT}{e} \log\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad (7.31)$$

Ganz leicht zeigt man (Übung):

$$\lim_{T \rightarrow 0} eU_D(T) = E_g \quad (7.32)$$

Das Diffusionspotential kann mit einem von aussen angebrachten Voltmeter nicht gemessen werden, warum nicht?

Berechnung der Breite $d_n + d_p$ (siehe Fig. 7.27) der Verarmungszone: Wir verwenden für die Ladungsdichte die folgende Näherung:

$$\rho(x) = \begin{cases} -eN_A & \text{falls } -d_p < x < 0 \\ +eN_D & \text{falls } 0 < x < d_n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Das maximale elektrische Feld kommt an der Stelle $x = 0$ vor:

$$\begin{aligned} E(0) &= -\frac{eN_A d_p}{\epsilon} = -\frac{eN_D d_n}{\epsilon} \Rightarrow \\ N_A \cdot d_p &= N_D \cdot d_n \quad \text{mit } d := d_n + d_p \Rightarrow \\ d_p &= \frac{d}{1 + N_A/N_D} \quad \text{und} \quad d_n = \frac{d}{1 + N_D/N_A} \end{aligned}$$

Das Diffusionspotential entspricht dem Flächeninhalt des Dreiecks der Abb. 7.17b, d.h. $U_D = \frac{1}{2}E(0)d$. Mit den letzten Beziehungen kann diese Gleichung umformuliert und nach d aufgelöst werden. Man erhält:

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon}{e} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) U_D} \quad (7.33)$$

Verarmungszonen haben typisch eine Breite im Bereich 10...100 nm (Übungen). Die Dicke wird bestimmt durch den kleineren der beiden Dotierungen N , d.h. $d \propto \epsilon U_D / N$

Im Gleichgewicht fliesst kein Netto-Strom durch die Halbleiterstruktur. Durch Anlegen einer treibenden Gleichspannung (klein im Vergleich zu E_g) wird ein Strom hervorgerufen. Im n- und p-Kontakt weg von der Verarmungszone wird der Strom durch die Majoritätsladungsträger getragen,

deren Konzentrationen sich effektiv nicht ändern, d.h. es existiert eine 'Quasi-Gleichgewicht'. Der Spannungsabfall in den Kontakten ist daher gering (gute Leitfähigkeit). Die Kontaktzone ist hingegen mit Ladungsträgern verarmt, so dass die gesamte angelegte Spannung U über dem Kontakt abfällt. Beachte: das elektrochemische Potential ist nur noch in den Kontakten definiert.

Bei einer positiven Spannung U (vom p- zum n-Kontakt) verringert sich das innere Potential U_D um den Wert U (Fig. 7.28). Die Verarmungszone wird kürzer. Es folgt wie oben (siehe Herleitung zur Gleichung 7.33)

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon}{eN^*} (U_D - U)} \quad N^* := \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} \quad (7.34)$$

Es zeigt sich, dass in diesem Fall der elektrische Strom relativ stark zunimmt (Vorwärtsrichtung). Für die umgekehrte Polarität wird d entsprechend grösser. Der elektrische Strom bleibt aber sehr gering (Sperrichtung).

Kapazität der Verarmungszone einer pn-Diode

Wir betrachten die differentielle Kapazität $C := dQ/dU$ pro Flächeneinheit. Eine Änderung der Spannung um dU ändert die Ladung in der Verarmungszone, weil sich die Länge d ändert. Die zusätzliche Ladung pro Längeneinheit dQ erscheint an den beiden Grenzen der Verarmungszonen, so dass dQ ein zusätzliches elektrisches Feld $d\mathcal{E}$ wie in einem Plattenkondensator erzeugt:

$$d\mathcal{E} = \frac{dQ}{\epsilon} \Rightarrow dU = \frac{dQ}{\epsilon} \cdot d$$

Für die differentielle Kapazität folgt:

$$C = \frac{\epsilon}{d(U)} \Rightarrow \frac{1}{C^2} = \frac{2(U_D - U)}{qN^*}$$

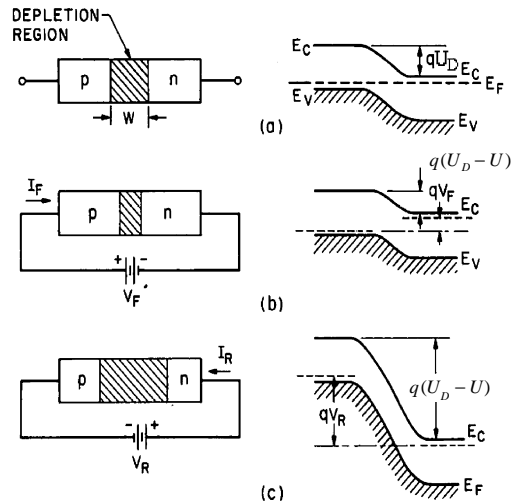


Fig 7.28 Darstellung der Verarmungszone (schraffiert) und der Energieverhältnisse (rechts) im Gleichgewicht (a) bei Anlegen einer Spannung in Vorwärts (b) und Rückwärtsrichtung (c).

Anwendung:

A) Mittels Kapazitätsspektroskopie (messen von $C(U)$) kann das innere Potential (Diffusionspotential) und die effektive Dotierungskonzentration ermittelt werden.

B) Die Diode kann als abstimmbare Kapazität eingesetzt werden (in jedem Tuner gibt es solchen Kapazitätsdioden).

Strom-Spannungs-Kennlinie der pn-Diode (Qualitativ)

Um die Strom-Spannungs-Kennlinie (qualitativ) zu verstehen, betrachten wir zuerst den Gleichgewichtsfall, wo der Diffusions- den Driftstrom

gerade kompensiert. Es ist hinreichend, die Elektronen zu betrachten (Abb. 7.29). Für Löcher gilt dasselbe.

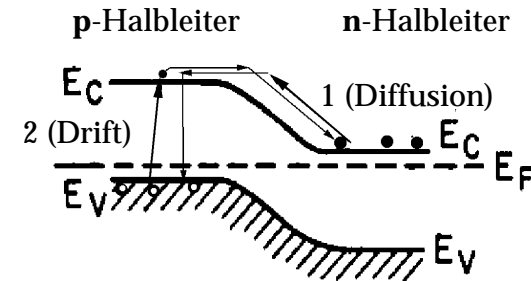


Fig 7.29 1. Diffusionsstrom: Die diffundierenden Elektronen müssen gegen einen Potentialberg anlaufen. 2. Feldstrom: Diese Elektronen driften den 'Berg' runter.

Die Ursache für die Diffusion der Elektronen liegt im Konzentrationsgefälle. Auf der n-Seite gibt es wesentlich mehr Elektronen als auf der p-Seite. Auf Grund des Diffusionspotentials müssen die Majoritätsladungsträger der n-Seite einen Potentialberg der Höhe eU_D überwinden. Die relative Anzahl, die dazu befähigt ist, wird durch den folgenden Boltzmann-Faktor bestimmt: gilt:

$$j_{e,Diff} \propto N_D e^{-qU_D/kT}$$

Wichtig hierbei ist, dass die Anzahl der diffundierenden Elektronen von der Höhe der Barriere abhängt.

Für den in umgekehrter Richtung fließenden Feldstrom entspricht die Anzahl der Ladungsträger der Dichte der Leitungselektronen im p-Halbleiter, d.h. der Minoritätsladungsträgerkonzentration, so dass:

$$j_{e,Feld} \propto n_i^2 / N_A \propto e^{-E_g/kT}$$

Wichtig ist hier, dass eine Änderung der Potentialhöhe die Teilchendichte *nicht* ändert.

Im Gleichgewicht sind die beiden Ströme gleich gross. Wird nun eine externe Spannung in Vorwärtsrichtung angelegt, so reduziert sich der innere Potentialunterschied zwischen den beiden Halbleitern. Dadurch nimmt der Diffusionsstrom um den Faktor $\exp(qU/kT)$ zu, während der Feldstrom in erster Näherung konstant bleibt:

$$j \propto \{\exp(qU/kT) - 1\} \quad (7.35)$$

In Sperrichtung vergrössert sich das innere Potential. Der Diffusionsstrom wird reduziert. Wiederum bleibt der Feldstrom in erster Näherung konstant, so dass dieser nun den Hauptbeitrag zum Gesamtstrom ausmacht.

In einem pn-Kontakt dominiert der Diffusionsstrom der Majoritätsladungsträger in Vorwärtsrichtung und der Feldstrom der Minoritätsladungsträger in Sperrichtung.

Ideale Strom-Spannungs-Kennlinie der pn-Diode

Annahmen:

- 1 Die Verarmungszone endet abrupt an den Stellen $x = -d_p$ und $x = d_n$.
- 2 An den Grenzen zur Verarmungszone werden die Ladungsdichten durch die Potentialdifferenz bestimmt (siehe weiter unten).
- 3 Der Strom ist so klein, dass die Majoritätsladungsdichte ausserhalb der Verarmungszone nicht vom Gleichgewichtswert abweicht.
- 4 Es gibt keine Rekombination und Generation von Ladungsträgern in der Grenzschicht.

Weiter verwenden wir Indizes n, p für den n-, resp. p-Halbleiter, sowie den Index 0, falls es sich um Gleichgewichtsgrössen handelt. Zum Beispiel

bedeuten n_{n0} und n_{p0} die Gleichgewichtskonzentrationen der Elektronen auf der n- und p-Seite.

Die Gleichung 7.30 lautet fürs Gleichgewicht:

$$U_D = \frac{kT}{e} \log \left(\frac{p_{p0} n_{n0}}{n_i^2} \right) = \frac{kT}{e} \log \left(\frac{p_{p0}}{p_{n0}} \right) = \frac{kT}{e} \log \left(\frac{n_{n0}}{n_{p0}} \right)$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned} n_{n0} &= n_{p0} \exp(qU_D/kT) \\ p_{p0} &= p_{n0} \exp(qU_D/kT) \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht sind sowohl die Elektron- wie auch die Löcherdichte der beiden Halbleiterseiten über die Potentialdifferenz miteinander verknüpft. Gemäss unserer zweiten Annahme soll dies auch ausserhalb des Gleichgewichtes gültig sein:

$$n_n = n_p \exp(q(U_D - U)/kT)$$

n_p und n_n sind Dichten im *Nichtgleichgewicht*! Für kleine Ströme (Annahme 3) gilt:

$$n_n \simeq n_{n0} \quad \text{und} \quad p_p \simeq p_{p0}, \text{ so dass:}$$

$$n_{n0} = n_{p0} e^{qU_D/kT} = n_p e^{q(U_D - U)/kT}$$

Daraus ergibt sich eine der folgenden zwei Gleichungen (die andere folgt analog, wenn Löcher anstelle von Elektronen betrachtet werden):

$$n_p(-d_p) = n_{p0} \exp(qU/kT) \quad (7.36)$$

$$p_n(d_n) = p_{n0} \exp(qU/kT) \quad (7.37)$$

Die Konzentration der *Minoritätsladungsträger* wird in Vorwärtsrichtung durch *Injektion von Ladungsträgern vergrößert*, in Sperrrichtung jedoch erniedrigt (Abb. 7.30).

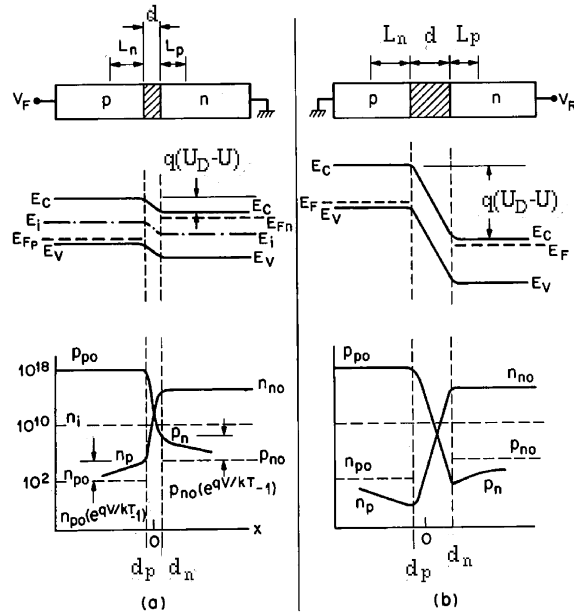


Fig 7.30 Verarmungszone, Bandschema und Ladungsdichten für die Vorwärtspolung (a) und die Sperrichtung (b).

Ausgehend von d_n in positiver Richtung x wird sich $p_n(x)$ dem Gleichgewicht p_{n0} nach einer charakteristischen Distanz angleichen. Wir betrachten nur die Löcher im n-Kontakt:

$$p_n - p_{n0} = \begin{cases} p_{n0} (e^{qU/kT} - 1) & \text{für } x = d_n \\ 0 & \text{für } x = \infty \end{cases}$$

Gemäss unserer Annahme können wir \mathcal{E} in der Umgebung des Kontaktes vernachlässigen (ausserhalb der Verarmungszone), d.h. wir müssen nur den Diffusionsstrom betrachten. Die Ladungsträgerdichte relaxiert über Rekombinations- und Erzeugungs-Prozesse (elementare Anregung) mit einer effektiven Rate, die durch eine Relaxationszeit beschrieben wird. Nun müssen wir die Diffusionsgleichung lösen. Allgemein gilt für einen stationären Zustand:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = g =: -\frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p}$$

In einer Dimension mit $\vec{j} = -D_p \vec{\nabla} p$:

$$D_p \frac{d^2 p_n}{dx^2} = \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p}$$

Die Lösung dieser Gleichung (mit obigen Randbedingungen) lautet:

$$p_n - p_{n0} = p_{n0} \left(e^{qU/kT} - 1 \right) e^{-(x-d_n)/L_p}$$

Hierin ist L_p die Diffusionslänge für Löcher (als Minoritätsladungsträger).

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (7.38)$$

Nun kann der Strom angegeben werden:

$$j_p = -D_p \left. \frac{\partial p_n}{\partial x} \right|_{x=d_n}$$

$$j_p = \frac{q D_p p_{n0}}{L_p} \left(e^{qU/kT} - 1 \right)$$

Für die Elektronen erhält man eine ganz analoge Formel. Der totale Strom der 'idealen' Kennlinie ergibt sich zu:

$$j = j_s \left(e^{qU/kT} - 1 \right) \quad (7.39)$$

$$j_s = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \quad (7.40)$$

Wir haben explizit angenommen, dass keine Ladungsträger in der Grenzschicht generiert werden (dunkle Diode). Fällt Licht auf die Verarmungszone, werden Elektron-Loch-Paare erzeugt (Fig. 7.31). Unter der Wirkung des inneren Feldes werden die Ladungsträger nun räumlich getrennt. Die Elektronen bewegen sich zur n-Seite und die Löcher zur p-Seite. Dadurch wird das Diffusionspotential reduziert (offener Stromkreis), d.h. wir können eine Spannung über der Diode messen (Photodiode oder Photozelle).

In Sperrichtung nimmt ab einer relativ grossen Spannung der Strom sehr schnell zu. Diese Stelle wird Durchbruch genannt (weil die Dioden dann meistens kaputt gehen). Es gibt zwei Ursachen für den Durchbruch: A) Einsetzendes Tunneln durch die Sperrschicht hindurch und B) der Lawineneffekt (Figur 7.32).

Andere Bauelemente

Es gibt natürlich noch viele weitere wichtige Halbleiter-Bauelemente. Wir können diese aber im Rahmen dieser Vorlesung (aus Zeitgründen) nicht im Detail behandeln. Ein Paar wichtige Aspekte sind in den folgenden Abbildungen enthalten. Diskussion (evt.) in der Vorlesung.

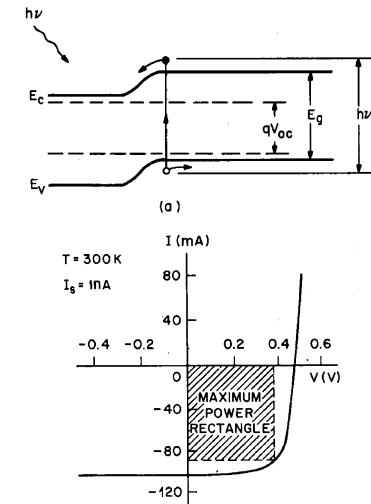


Fig 7.31 Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch Licht in der Verarmungszone einer Diode und die dazugehörige Strom-Spannungs-Kennlinie.

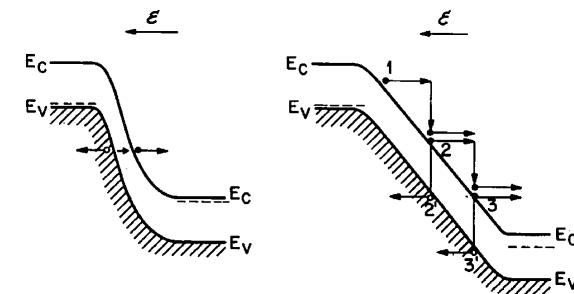


Fig 7.32 Bandschema im Gebiet des Durchbruchs. (a) Tunneln, (b) Lawineneffekt.

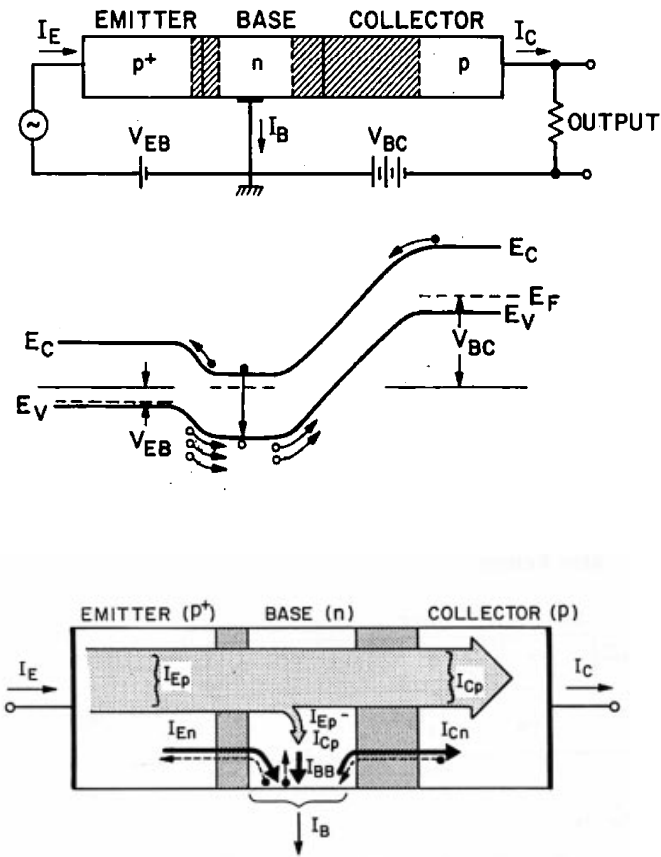


Fig 7.33 Der bipolare Transistor (hier pnp-Transistor). Basis-Emitter wird in Vorwärts- und Basis-Kollektor in Sperrichtung betrieben. Der Emittierkontakt ist höher dotiert und das Basis-Gebiet muss dünn ausgeführt sein.

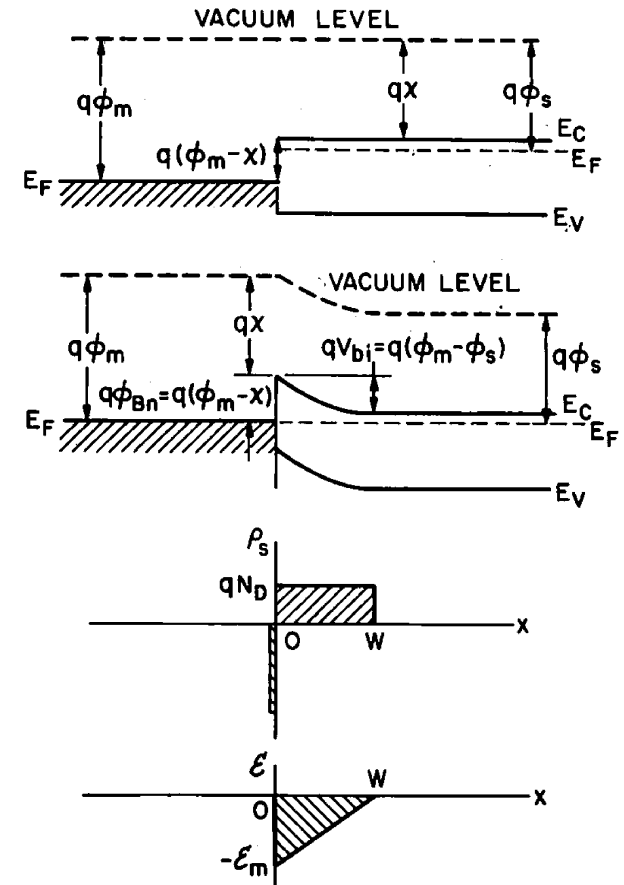


Fig 7.34 Der Metall-Halbleiter-Kontakt (Schottky-Kontakt).

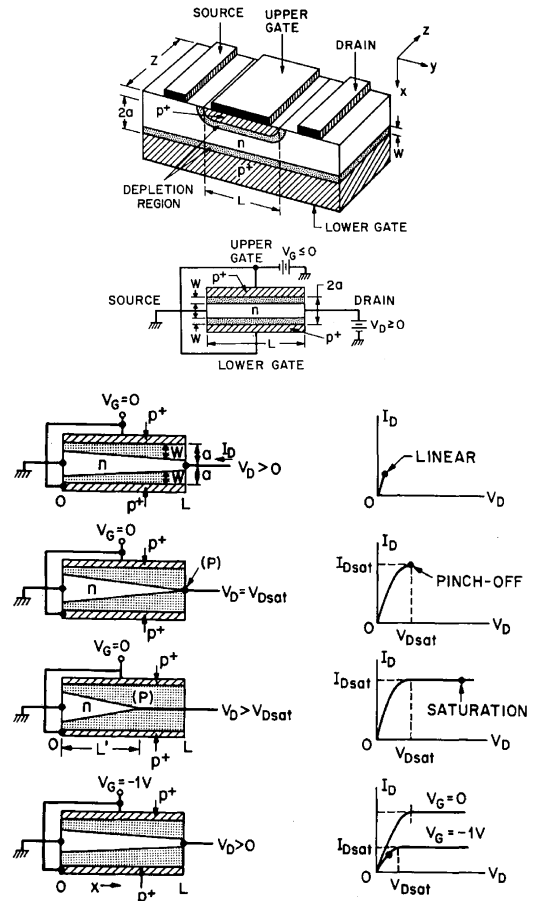


Fig 7.35 JFET-Feldeffekt-Transistor.

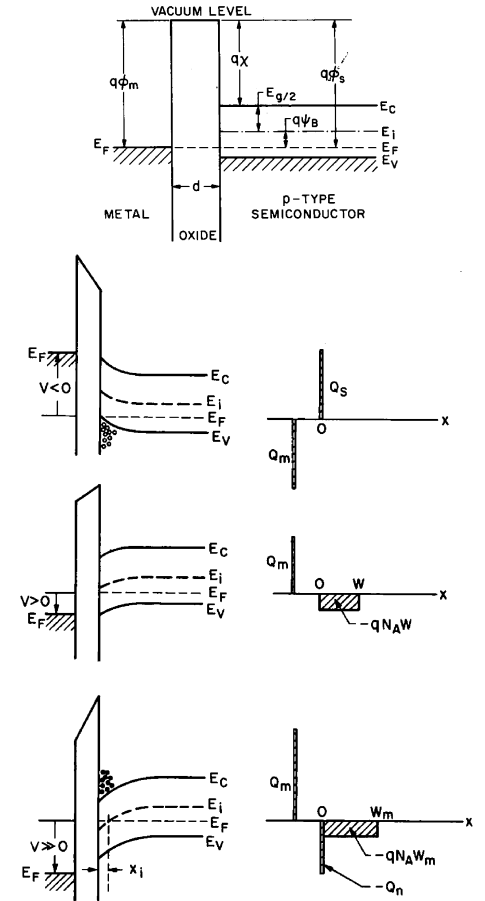


Fig 7.36 MOS-Diode

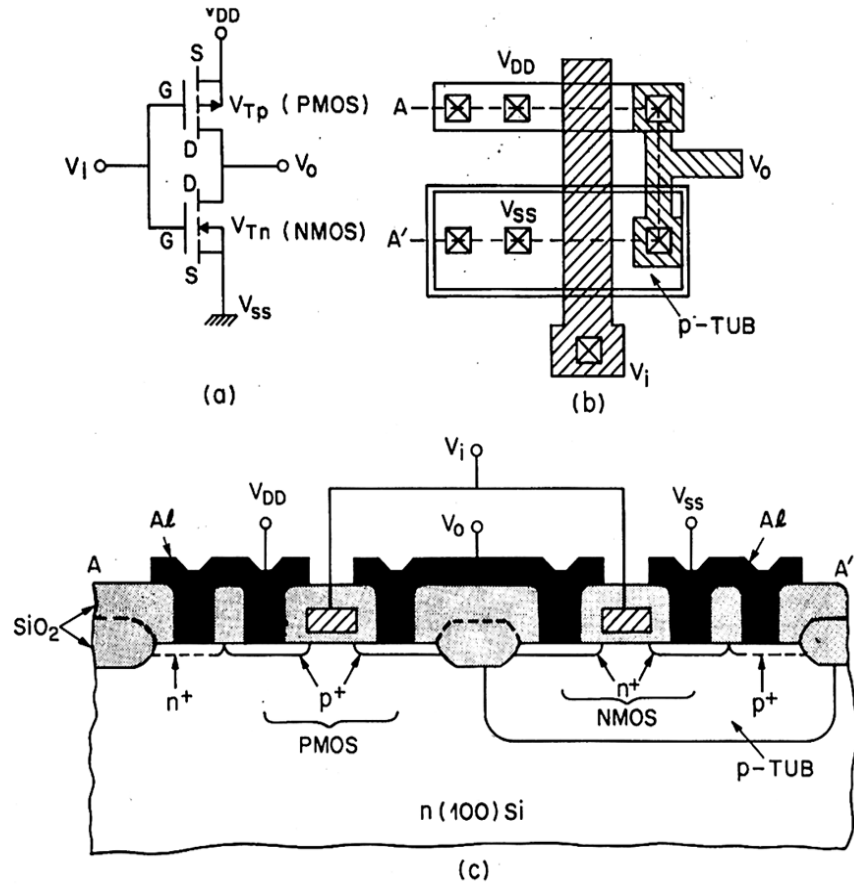
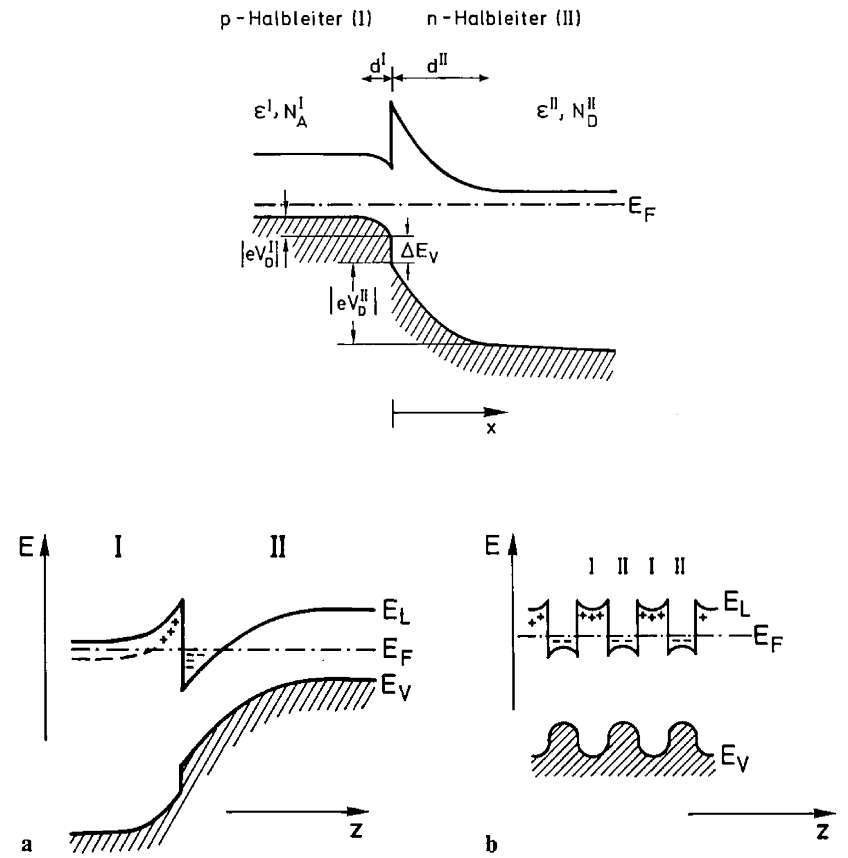


Fig 7.37 CMOS, komplementäre Anordnung von MOS-FET's (MOS-FET = Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor).



Heterostrukturen (beachte den Sprung in den Bandkanten an der Kontaktstelle). Fig 7.38