

Festkörperphysik - Theorie

Frühlingssemester 2009

Manfred Sigrist
Institut für Theoretische Physik HIT K23.8
Tel.: 044-633-2584
Email: sigrist@itp.phys.ethz.ch

Literatur:

- N.W. Ashcroft and N.D. Mermin: *Solid State Physics*, HRW International Editions, 1976.
- C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenburg Verlag, 1983.
- C. Kittel: *Quantentheorie der Festkörper*, R. Oldenburg, 1970.
- O. Madelung: *Introduction to solid-state theory*, Springer 1981; auch in Deutsch in drei Bänden Festkörperphysik I-III, Springer.
- J.M. Ziman: *Prinzipien der Festkörpertheorie*, Verlag Harri Deutsch, 1975.
- M.P. Marder: *Condensed Matter Physics*, John Wiley & Sons, 2000.
- G. Grosso & G.P. Parravicini: *Solid State Physics*, Academic Press, 2000.
- G. Czychol: *Theoretische Festkörperphysik*, Springer 2004.
- P.L. Taylor & O. Heinonen, *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*, Cambridge Press 2002.
- viele spezialisierte Bücher.

Einleitung

Die Festkörperphysik, auch Physik der kondensierten Materie genannt, gehört zu den aktivsten und vielfältigsten Gebieten der modernen Physik, die sich nach der Entdeckung der Quantenmechanik entwickelt haben. Sie befasst sich mit Themen, die von fundamentalen bis hin zu anwendungsbezogenen Problemen der Eigenschaften von Materialien oder Systemen mit sehr vielen Freiheitsgraden reichen. Entsprechend fazetenreich sind die Fragestellungen und machen die Festkörperphysik zum gegenwärtig grössten Bereich der Physik, der seit seiner Entstehung die wohl grössten technologischen Veränderungen in den industrialisierten Ländern hervorgebracht hat.

Kondensierte Materie oder feste Körper bestehen aus atomaren Kernen(Ionen), die sich meist in regulären (elastischen) Gittern anordnen und Elektronen. Die Beschreibung eines solchen Systems macht nur innerhalb der Quantenmechanik wirklich Sinn. Wir führen dazu den Hamilton-Operator für die Kerne und Elektronen ein.

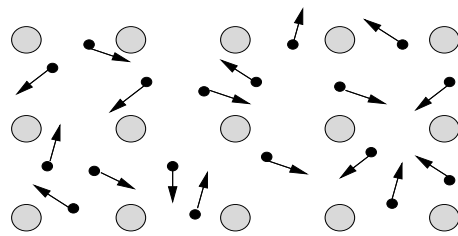


Abb. 0.1

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_K + \hat{H}_{K-e} \quad (1)$$

mit

$$\hat{H}_e = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} \quad (2)$$

$$\hat{H}_K = \sum_j \frac{\hat{P}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} \quad \text{und} \quad \hat{H}_{K-e} = - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

wobei \hat{H}_e (\hat{H}_K) die Dynamik der Elektronen (Kerne) und ihre gegenseitige Wechselwirkung und \hat{H}_{K-e} die Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen beschreibt. Ferner ist

m	freie Elektronenmasse	$9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
e	Elementarladung	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ As}$
M_j	Masse des j -ten Kerns	$\sim 10^3 - 10^4 \times m$
Z_j	Ladungszahl des j -ten Kerns	

Die charakterischen Skalen, die wir von atomaren oder molekularen Systemen her kennen, sind

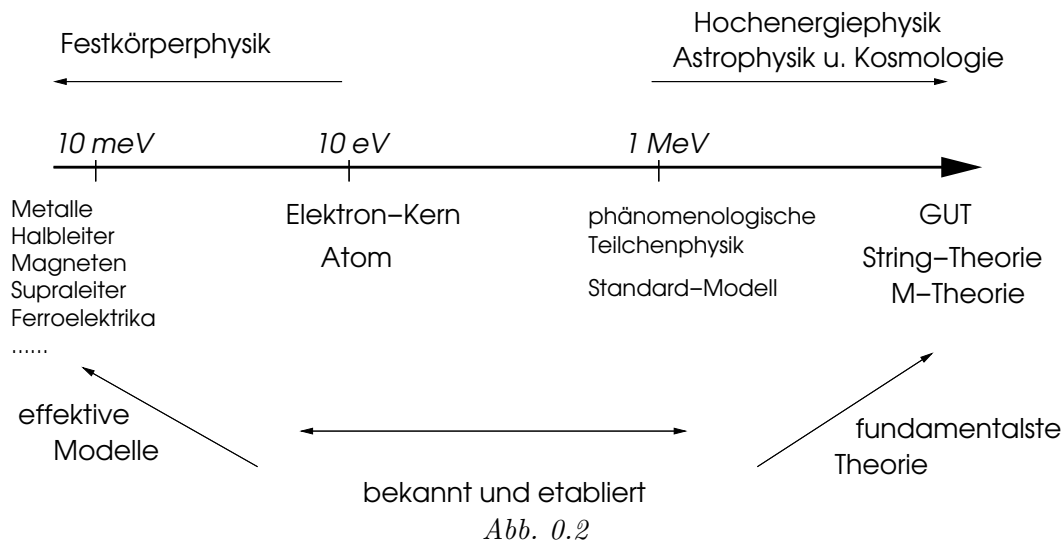
Länge: Bohr-Radius	$a_B = \hbar^2 / m e^2 \approx 0.5 \times 10^{-10} \text{ m}$
Energie: Hartree	$e^2 / a_B = m e^4 / \hbar^2 = m c^2 \alpha^2 \approx 27 \text{ eV} = 2 \text{ Ry}$

mit $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137$ als Feinstruktur-Konstante. Wir sehen, dass die Energieskala "Hartree" viel kleiner ist als die relativistische Ruheenergie des Elektrons ($\sim 0.5 \text{ MeV}$), die jedoch in der Teilchenphysik als klein angesehen wird. In den höchsten Höhen der modernen Hochenergie-Physik stösst man heutzutage wenigstens theoretisch zur Planck'schen-Skala vor, eine Energie-

bzw. Längenskala, bei der selbst die Gravitation nicht mehr ohne Quanteneffekte beschreibbar ist:

$$E_{\text{Planck}} = c^2 \sqrt{\frac{\hbar c}{G}} \sim 10^{19} \text{ GeV} \quad l_{\text{Planck}} = \sqrt{\frac{\hbar G}{c^3}} \sim 1.6 \times 10^{-35} \text{ m} \quad (3)$$

wobei $G = 6.673 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$ die Gravitationskonstante ist. Hier setzt die GUT (Grand Unified Theory) und die String-Theorie an. Dabei geht es weder um die Beschreibung der Elektronen noch der Kerne, sondern um die Entdeckung der fundamentalsten Theorie.



Im Gegensatz dazu steht die Festkörperphysik. Hier suchen wir nach der Physik, die sich bei der Energieskala der Raumtemperatur oder tiefer ergibt. Dies bedeutet

$$E = k_B T \Rightarrow 300 \text{ K} \rightarrow 0.03 \text{ eV} = 30 \text{ meV} \quad (4)$$

und die Längenskalen werden durch die physischen Ausdehnung der Materialien oder der Wellenfunktionen der Elektronen gegeben. Die Blickrichtung ist folglich anders als in der Hochenergiephysik.

Die Hochenergie-Physik besitzt mit dem Standard-Modell eine sehr erfolgreiche Phänomenologie für ihren "Niederenergiebereich" und sucht folglich die fundamentale Hochenergie-Theorie. Dagegen ist die Situation in der Festkörperphysik gerade umgekehrt. Der Hamilton-Operator (1,2) stellt hier gerade die Hochenergie-Theorie dar, während wir die Niederenergie-Eigenschaften mittels geeignet reduzierter, sogenannten effektiver Theorien (Phänomenologien) suchen. Der Schritt in beide Richtungen ist absolut nicht trivial.

Die Festkörperphysik stellt sich die Aufgabe eine Vielzahl von sehr unterschiedlichen Zuständen der Kondensierten Materie zu verstehen und zu beschreiben. Dies beinhalten verschiedene Metalle, Halbleiter oder Isolatoren. Phänomene wie Magnetismus, Supraleitung, Ferroelektrizität, Ladungsordnungsübergänge oder der Quanten-Hall-Effekt gehören auch dazu. All diese Zustände und Phänomene haben einen gemeinsamen Ursprung: Elektronen, die untereinander und mit den Kernen Coulomb-wechselwirken. Die Hamilton-Formulierung (1) erlaubt es jedoch in den meisten Fällen nicht, mit vernünftigem Aufwand bis zu diesen Phänomenen vorzustossen. Die Reduktion zu effektiven Theorien ist daher ein wichtiger Weg.

Einerseits ist das Ziel den Grundzustand eines Systems zu charakterisieren. Messbare Eigenschaften werden jedoch durch die angeregten Zustände bestimmt. Dabei taucht immer wieder das Konzept der Elementaranregungen auf. Berühmte Beispiele sind die Landau'schen Quasiteilchen einer Fermiflüssigkeit, die Phononen der Ionengitterschwingungen oder die Magnonen eines Ferromagneten. Damit wird der Grundzustand zu einem effektiven Vakuum in Sinne der zweiten

Quantisierung, in dem Anregungen mit Teilchen-Charakter erzeugt werden können. Dieses Vakuum entspricht z.B. einem Fermi-See oder einem Zustand mit spontan gebrochener Symmetrie, wie etwa der Ferromagnet oder der Supraleiter.

Die Beschreibung dieser Materialeigenschaften beruht gemäss Anderson¹ auf zwei grundlegenden Prinzipien: das Prinzip der *adiabatischen Kontinuität* und das Prinzip der *spontan gebrochenen Symmetrie*. Die adiabatische Kontinuität entspricht der Aussage, dass wir uns für ein kompliziertes System auf ein einfacheres System beziehen können, das alle wesentlichen Eigenschaften beinhaltet. Das eindrucklichste Beispiel ist wohl die oben erwähnte Landau'sche Beschreibung der Fermifüssigkeit. Stark wechselwirkende Fermionen können im Niederenergiebereich wie unabhängig Fermionen mit renormierten Parametern betrachtet werden. Die Phasenübergänge in neue Zustände eines Materials können in den meisten Fällen durch gebrochene Symmetrien charakterisiert werden. In magnetisch geordneten Zuständen wird zum Beispiel die Rotationssymmetrie und die Zeitumkehrsymmetrie gebrochen, im Supraleitungszustand ist die Eichsymmetrie verletzt.

In dieser Vorlesung geht es darum einige wesentliche Konzepte dieser Art einzuführen. Dabei wollen wir ein möglichst breites Feld von Grundzuständen abdecken. Angefangen mit der Theorie von Metallen und Halbleitern, gehen wir über zu den Magneten und Mott-Isolatoren und schliesslich zu den Supraleitern.

¹P.W. Anderson: *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, Frontiers in Physics Lecture Notes Series, Addison-Wesley (1984).

Kapitel 1

Elektronen im periodischen Kristall

In diesem ersten Kapitel beschäftigen wir uns mit den ausgedehnten Elektronen in einem regulären Gitter der Ionenrümpfe. Dies führt auf Energiebänder, die bestimmend für die qualitativen Eigenschaften eines Festkörpers sind. Insbesondere lassen sich damit Metalle, Isolatoren oder Halbleiter unterscheiden.

Bei unseren folgenden Betrachtungen wollen wir zunächst sowohl die Wechselwirkung der Elektronen untereinander als auch die Bewegung der Ionen ausser Acht lassen. Diese Vereinfachung führt auf eine Einteilchenbeschreibung, für die wir das Bloch'sche Theorem anwenden können.

1.1 Bloch-Zustände der Elektronen im Kristall

1.1.1 Kristall-Symmetrie

Wir gehen also von einem perfekten Kristall von Ionen aus. Die Kristallstrukturen werden durch ihre *Raumgruppe* \mathcal{R} charakterisiert, deren es 230 verschiedene gibt. Die Elemente der Raumgruppe beinhalten Translationen, Drehungen, Inversionen und deren Kombinationen. Die Translationen können durch ein Basis-Set von primitiven Translationsvektoren dargestellt werden, $\{\vec{a}_i\}$, die das Gitter invariant lassen. Eine Verschiebung um einen dieser Vektoren bringt uns zu einer benachbarten Einheitszelle des Gitters. Eine beliebige Translation, die das Gitter auf sich abbildet, ist als eine Linearkombination dieser Basis darstellbar:

$$\vec{a} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.1)$$

Eine allgemeine Symmetrietransformation, inklusive der anderen Elemente der Raumgruppe, kann in der Wigner'schen Notation geschrieben werden:

$$\vec{r}' = g \vec{r} + \vec{a} = \{g | \vec{a}\} \vec{r} \quad \text{mit } g : \text{Drehung, Spiegelung oder Inversion} . \quad (1.2)$$

Die Elemente g bilden die sogenannten erzeugenden *Punktgruppe* \mathcal{P} , wovon es 32 gibt. Damit gibt es:

$$\begin{aligned} \text{einfache Translationen:} & \quad \{E | \vec{a}\} \\ \text{Drehung, Spiegelung, Inversion} & \quad \{g | \vec{0}\} \\ \text{Schraubung, Gleitspiegelung} & \quad \{g | \vec{a}\} \end{aligned} \quad (1.3)$$

wobei E das Einheitselement von \mathcal{P} ist. Diese Symmetrie-Operationen bilden eine Gruppe mit:

$$\begin{aligned} \{E | \vec{0}\} : & \quad \text{Einheitselement} \\ \{g | \vec{a}\}^{-1} = \{g^{-1} | -g^{-1} \vec{a}\} & \quad \text{Inverses} \\ \{g | \vec{a}\} \{g' | \vec{a}'\} = \{gg' | g \vec{a}' + \vec{a}\} & \quad \text{Multiplikation} \end{aligned} \quad (1.4)$$

und die Multiplikation ist assoziativ. Diese Gruppe ist im allgemeinen nicht abel'sch, d.h. die Gruppenelemente kommutieren nicht. Die Translationsgruppe $\{E|\vec{a}\}$ ist aber eine abel'sche Untergruppe. Die Elemente $g \in \mathcal{P}$ bilden nicht zwangsläufig eine Untergruppe der Raumgruppe, da gewisse Elemente nur zusammen mit Translationen eine Symmetrie-Operation bilden (Schraubung oder Gleitspiegelung). Dennoch gilt:

$$\{g|\vec{a}\}\{E|\vec{a}'\}\{g|\vec{a}\}^{-1} = \{E|g\vec{a}'\} \quad \text{und} \quad \{g|\vec{a}\}^{-1}\{E|\vec{a}'\}\{g|\vec{a}\} = \{E|g^{-1}\vec{a}'\} \quad (1.5)$$

Falls \mathcal{P} eine Untergruppe von \mathcal{R} ist, dann nennt man \mathcal{R} *symmorph*. Diese Raumgruppe enthält nur primitive Translationen $\{E|\vec{a}\}$. Die 14 Bravais-Gitter sind symmorph.

1.1.2 Bloch-Theorem

Wir betrachten die Gitter-Translationen $\{E|\vec{a}\}$, unter denen der Hamilton-Operator invariant bleibt. Das bedeutet, dass der entsprechende Operator im Hilbertraum, $\widehat{T}_{\vec{a}}$ mit $\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ie}$ kommutiert, weil das Ionen-Potential diese (diskrete) Translationssymmetrie induziert:

$$[\widehat{T}_{\vec{a}}, \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ie}] = 0 \quad (1.6)$$

wobei

$$\mathcal{H}_{ie} = \sum_s \int d^3r V(\vec{r}) \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) \quad (1.7)$$

und

$$V(\vec{r}) = \sum_j V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.8)$$

mit \vec{R}_j als Ionen-Positionen auf dem regulären Gitter und $V_{ion}(\vec{r})$ das Potential der individuellen Ionen. $\widehat{\Psi}_s(\vec{r})$ ist der Feldoperator des Elektrons in der Formulierung der zweiten Quantisierung. Es gilt $V(\vec{r} + \vec{a}) = V(\vec{r})$ für alle Gittertranslationen \vec{a} .

Wir vernachlässigen die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, wie sie im allgemeinen in \mathcal{H}_e enthalten ist und untersuchen das Einteilchenproblem, d.h.:

$$\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ie} \quad \rightarrow \quad \mathcal{H}_0 = \frac{\widehat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (1.9)$$

Auch \mathcal{H}_0 kommutiert mit $\widehat{T}_{\vec{a}}$. Das Bloch-Theorem sagt aus, dass die stationären Elektronenzustände von \mathcal{H}_0 auch Eigenzustände von $\widehat{T}_{\vec{a}}$ sind mit Eigenwerten auf dem Einheitskreis der komplexen Ebene. Wir machen den Bloch'schen Ansatz

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad \widehat{T}_{\vec{a}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} - \vec{a}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.10)$$

was bedeutet, dass die Blochfunktion $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a})$ periodisch ist (Ω : Volumen). Die Energieeigenwerte ergeben sich aus

$$\mathcal{H}_0 \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{n,\vec{k}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.11)$$

wobei n ein Bandindex ist und \vec{k} als Pseudoimpuls (Wellenvektor) bezeichnet wird. Man beachte, dass der Eigenwert von $\widehat{T}_{\vec{a}}$, $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}}$, eine Periodizität im \vec{k} -Raum impliziert. Es gibt die reziproken Gittervektoren \vec{G} , für die gilt $e^{i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{a}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}}$. Eine mögliche Basis der reziproken Gittervektoren folgt aus der Beziehung:

$$e^{i\vec{G}_j \cdot \vec{a}_i} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \vec{G}_j \cdot \vec{a}_i = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.12)$$

Damit definiert man die Brillouin-Zone: ausgehend von $\vec{k} = 0$ legt man senkrechte Ebenen durch den Mittelpunkt der Verbindungslinien zu den nächsten (und übernächsten) reziproken

Gitterpunkten (durch $\{\vec{G}_i\}$ aufgespannt). Die so begrenzte Zelle ist die erste Brillouin-Zone. In einer Dimension entspricht das ganz einfach dem Bereich zwischen $\vec{k} = -\pi/a$ und $+\pi/a$ (a : Gitterkonstante).

Die Bloch'sche Gleichung ist die Wellengleichung für die periodische Funktion $u_{\vec{k}}$ und lautet

$$\left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} + \hbar \vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right\} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.13)$$

wobei wir den Bandindex unterdrückt haben. Diese Gleichung folgt aus der Beziehung

$$\hat{\vec{p}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\hat{\vec{p}} + \hbar \vec{k}) \quad (1.14)$$

Wir können \mathcal{H}_0 um die Spin-Bahn-Kopplung erweitern. Diese relativistische Korrektur führt einfach zu einem zusätzlichen Term

$$\mathcal{H}'_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\{ \vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V(\vec{r}) \right\} \cdot \hat{\vec{p}} \quad (1.15)$$

wobei $\vec{\sigma}$ die Pauli-Spin-Matrizen bezeichnet:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.16)$$

Die Bloch-Gleichung ist

$$\left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} + \hbar \vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V(\vec{r})) \cdot (\hat{\vec{p}} + \hbar \vec{k}) \right\} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.17)$$

Die Zustände sind nicht mehr Eigenzustände des Spins, sondern haben eine Pseudospinorform

$$u_{\vec{k},\pm}(\vec{r}) = \chi_{\vec{k},\pm\uparrow}(\vec{r}) |\uparrow\rangle + \chi_{\vec{k},\pm\downarrow}(\vec{r}) |\downarrow\rangle \quad (1.18)$$

wobei $\sigma_z |\uparrow\rangle = +|\uparrow\rangle$ und $\sigma_z |\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle$. Der Index $+$ und $-$ kann zum Beispiel mit Hilfe der adiabatischen Einschalten der Spin-Bahn-Kopplung verstanden werden, so dass $+$ aus $|\uparrow\rangle$ und $-$ aus $|\downarrow\rangle$ entsteht.

1.2 Näherung der fast freien Elektronen

Die konkrete Berechnung von $\epsilon_{n,\vec{k}}$ kann numerisch sehr effizient durchgeführt werden. Wir wollen zunächst eine vereinfachte Methode betrachten, durch die wir einige Aspekte der Bandstruktur eines Kristalls verstehen können. Für den Augenblick vernachlässigen wir die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Das periodische Potential lässt sich in folgender Weise entwickeln:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \text{mit} \quad V_{\vec{G}} = \frac{1}{\Omega_{EZ}} \int_{EZ} d^3r V(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (1.19)$$

wobei die Summe über alle reziproken Gittervektoren und das Integral über eine Gitter-Einheitszelle (EZ) des Volumens Ω_{EZ} führt. Wir nehmen an, dass das Gitter Inversionsymmetrie besitzt, d.h. $V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$ so dass $V_{\vec{G}} = V_{-\vec{G}}$. Beachte, dass man die uniforme Komponente V_0 Null setzen kann, da diese in die Energie der Elektronen eingerechnet werden kann und als konstante Energie-Nullpunktverschiebung keine Bedeutung hat.

In analoger Weise entwickeln wir die Blochfunktion:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (1.20)$$

wobei $c_{\vec{G}}$ auch eine Funktion von \vec{k} ist. Mit diesem Ansatz und (1.19) gehen wir in die Blochgleichung (1.13) und erhalten das folgende System von Gleichungen

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \epsilon_{\vec{k}} \right) c_{\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}-\vec{G}'} c_{\vec{G}'} = 0 \quad (1.21)$$

Dies erfordert die Suche der Eigenwerte einer unendlich dimensionalen Matrix. Wir machen eine Vereinfachung, indem wir annehmen, dass die periodische Modulation des Potentials schwach ist. Dann gehen wir davon aus, dass $c_{\vec{0}} \approx 1$ und

$$c_{\vec{G}} = O(2mV_{\vec{G}}/\hbar^2|\vec{G}|^2) \ll 1. \quad (1.22)$$

Damit finden wir sofort die approximative Lösung

$$c_{\vec{G}} \approx - \frac{2mV_{\vec{G}}}{\hbar^2\{(\vec{k} + \vec{G})^2 - \vec{k}^2\}} \quad (1.23)$$

Die Struktur ist ähnlich wie die Störungskorrektur zweiter Ordnung in der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie. Diese einfache Näherung geht solange gut als der Nenner nicht allzu klein wird. Im Bereich $(\vec{k} + \vec{G})^2 \approx \vec{k}^2$ müssen wir entartete Störungsrechnung durchführen. Exakte Entartung finden wir für $\vec{k} = -\vec{G}/2$. Falls \vec{G} ein primitiver reziproker Gittervektor ist, dann liegt $\pm\vec{G}/2$ auf der Brillouin-Zonengrenze. Allgemein gilt, dass wenn $\vec{G}/2$ auch ein reziproker Gittervektor ist, dann identifizieren wir ihn mit dem Zentrum der Brillouin-Zone. Andernfalls liegt er auf der Zonengrenze. In der Nähe dieser Punkte müssen wir die Störungstheorie für (fast) entartete Niveaus durchführen. Dies bedeutet, dass wir alle (fast) entarteten Komponenten in der Entwicklung von $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ gleichwertig mitnehmen müssen $\{c_{\vec{G}}\}$. Im einfachsten Fall sind dies nur zwei Komponenten (z.B. wenn \vec{G} ein primitiver reziproker Gittervektor ist):

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \epsilon_{\vec{k}} \right\} c_0 + V_{-\vec{G}} c_{\vec{G}} &= 0, \\ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \epsilon_{\vec{k}} \right\} c_{\vec{G}} + V_{\vec{G}} c_0 &= 0. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Beachte, dass $V_{\vec{G}} = V_{-\vec{G}}^*$. Aus dieser Gleichung leitet sich die folgende Säkulargleichung ab:

$$\text{Det} \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \epsilon_{\vec{k}} & V_{\vec{G}}^* \\ V_{\vec{G}} & \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_{\vec{k}} \end{bmatrix} = 0 \quad (1.25)$$

Für die Bandenergie erhält man dann

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}^2 + (\vec{k} + \vec{G})^2) \pm \sqrt{[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}^2 - (\vec{k} + \vec{G})^2)]^2 + 4|V_{\vec{G}}|^2} \right\} \quad (1.26)$$

Für $\vec{k} = -\vec{G}/2$ und $V_{\vec{G}} < 0$ gilt dann

$$\epsilon_{-\vec{G}/2, \pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\vec{G}^2}{4} \pm |V_{\vec{G}}| \quad \text{mit} \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\frac{\vec{G} \cdot \vec{r}}{2}} \begin{cases} \sin \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}}{2} & + \text{ anti-bonding} \\ \cos \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}}{2} & - \text{ bonding} \end{cases} \quad (1.27)$$

Am einfachsten kann man dieses Verhalten im eindimensionalen regulären Gitter illustrieren. Jedoch lässt sich diese Näherung in jedem Gitter durchführen. In Abb. 1.1 stellt die schattierte Region die 1. Brillouin-Zone dar. Das parabolische Band (gestrichelte Linie) der freien Elektronen repetiert sich um jeden weiteren reziproken Gitterpunkt, so dass Bandüberschneidungen zustandekommen.

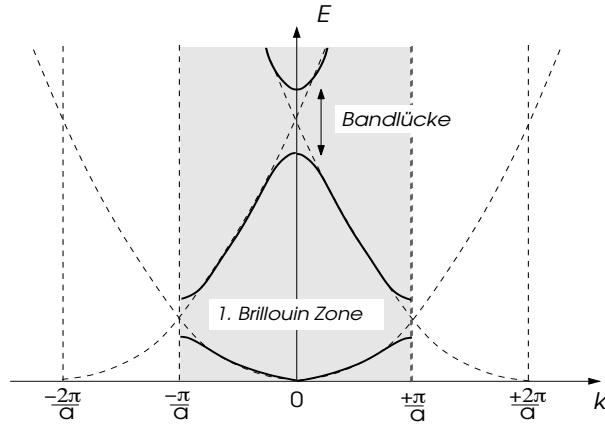


Abb. 1.1

Das periodische Potential führt zu einer *Hybridisierung* der Zustände der verschiedenen parabolischen Bänder und zu deren Aufspaltung im Zonenzentrum und an der Grenze, was schliesslich zu Energielücken führt, d.h. zu verbotenen Energiebereichen. Die beiden Zustände haben für den oberen(unteren) Rand des unteren (oberen) Bandes bonding-(antibonding-) Charakter und unterscheiden sich daher in ihrer Parität. Innerhalb der 1. Brillouin-Zone können wir für jeden \vec{k} -Punkt die Energiewerte unabhängig ermitteln und erhalten ein diskretes Set von Energiewerten, die zu je einem unterschiedlichen Band angehören.

1.3 Symmetrie-Eigenschaften der Bandstruktur

Es gibt gewisse Eigenschaften der Energiebänder in der Brillouin-Zone, die sich aus den Symmetrien der Raumgruppe ergeben. Betrachten wir zunächst die Funktionsweise eines Raumgruppenelements $\{g|\vec{a}\}$ auf eine Bloch-Wellenfunktion. Den entsprechenden Operator bezeichnen wir mit $\hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}$ mit $[\hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}, \mathcal{H}_0] = 0$. Wir definieren diese Operation in folgender Weise:¹

$$\hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\{g|\vec{a}\}^{-1}\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(g^{-1}\vec{r} - g^{-1}\vec{a}) \quad (1.31)$$

Wie verhält sich diese Funktion unter der Translation $\hat{T}_{\vec{a}'} = \hat{S}_{\{E|\vec{a}'\}}$?

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\vec{a}'}\hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\hat{T}_{g^{-1}\vec{a}'}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}e^{-i\vec{k}\cdot g^{-1}\vec{a}'}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}e^{-ig\vec{k}\cdot\vec{a}'}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-ig\vec{k}\cdot\vec{a}'}\hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (1.32)$$

Das bedeutet, dass

$$\hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \lambda_{\{g|\vec{a}\}}\psi_{g\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad |\lambda_{\{g|\vec{a}\}}|^2 = 1 \quad (1.33)$$

oder in Dirac-Notation

$$\hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}|\vec{k}\rangle = \lambda_{\{g|\vec{a}\}}|g\vec{k}\rangle \quad (1.34)$$

¹In Dirac-Notation schreiben wir

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}} \rangle, \quad (1.28)$$

der Blochzustand zum Pseudoimpuls \vec{k} . Der Operator $\hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}$ wirkt in folgender Weise:

$$\hat{S}_{\{g|\vec{a}\}}|\vec{r}\rangle = |g\vec{r} + \vec{a}\rangle \quad \text{und} \quad \langle \vec{r} | \hat{S}_{\{g|\vec{a}\}} = \langle g^{-1}\vec{r} - g^{-1}\vec{a} |, \quad (1.29)$$

woraus folgt

$$\langle \vec{r} | \hat{S}_{\{g|\vec{a}\}} | \psi_{\vec{k}} \rangle = \psi_{\vec{k}}(g^{-1}\vec{r} - g^{-1}\vec{a}). \quad (1.30)$$

Dies gilt auch für die reinen Translationen.

bis auf einen Phasenfaktor entspricht die Operation von $\{g|\vec{a}\}$ der Rotation von \vec{k} nach $g^{-1}\vec{k}$. Es ist damit leicht zu sehen, dass

$$\epsilon_{g\vec{k}} = \langle g\vec{k} | \mathcal{H}_0 | g\vec{k} \rangle = \langle \vec{k} | \widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}}^{-1} \mathcal{H}_0 \widehat{S}_{\{g|\vec{a}\}} | \vec{k} \rangle = \langle \vec{k} | \mathcal{H}_0 | \vec{k} \rangle = \epsilon_{\vec{k}} \quad (1.35)$$

Daher gibt es in der Brillouin-Zone zu einem gegebenen \vec{k} einen *Stern* von äquivalenten $g\vec{k}$ mit derselben Bandenergie.

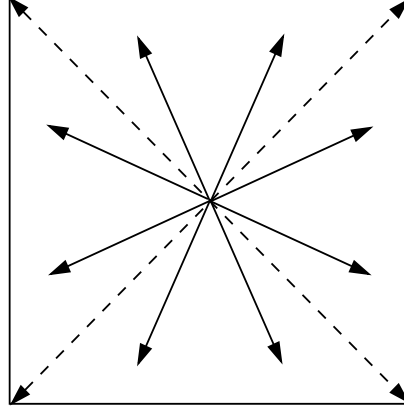


Abb. 1.2

Für einen allgemeinen Punkt \vec{k} ist die Zahl der Sternzacken gleich der Anzahl Punktgruppenelemente (exklusive Inversion). Wenn wir uns aber auf eine Symmetrielinie befinden oder auf dem Brillouinzonrand, dann gibt es nur noch eine Untergruppe von Elementen, die den Vektor \vec{k} verändern und die Zahl der Zacken ist entsprechend kleiner. Falls die Punktgruppe die Inversion enthält, gilt auch immer, dass $-\vec{k}$ im Stern enthalten ist. Damit finden wir folgenden einfachen Relationen:

$$\epsilon_{n\vec{k}} = \epsilon_{n,g\vec{k}}, \quad \epsilon_{n\vec{k}} = \epsilon_{n,-\vec{k}}, \quad \epsilon_{n\vec{k}} = \epsilon_{n,\vec{k}+\vec{G}}. \quad (1.36)$$

Wir betrachten nun die Bänder auf Symmetrie-Punkten oder entlang Symmetrie-Linien.

Γ -Punkt: Als erstes Beispiel nehmen wir das Zentrum der Brillouin-Zone, normalerweise Γ -Punkt genannt. Der Einfachheit halber betrachten wir ein einfach kubisches Gitter. Das unterste Band am Γ -Punkt (mit Energie $E(\vec{k} = 0) = 0$) gehört zur Parabel, die in der ersten Brillouin-Zone zentriert ist, ist daher nicht entartet.

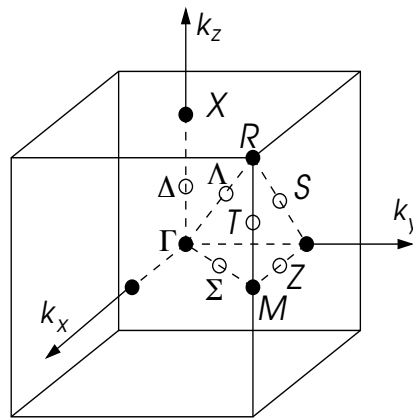


Abb. 1.3

Die nächst höhere Energie für freie Elektronen ist

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \quad (1.37)$$

und ergibt sich aus den Energieparabeln der nächsten Nachbar-Punkten des reziproken Gitters, d.h. die involvierten reziproken Gittervektoren mit Basisfunktionen haben die Form:

$$\begin{aligned}
\vec{G}_1 &= \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0) & \rightarrow & f_1(\vec{r}) = e^{iGx} \\
\vec{G}_2 &= \frac{2\pi}{a}(-1, 0, 0) & \rightarrow & f_2(\vec{r}) = e^{-iGx} \\
\vec{G}_3 &= \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0) & \rightarrow & f_3(\vec{r}) = e^{iGy} \\
\vec{G}_4 &= \frac{2\pi}{a}(0, -1, 0) & \rightarrow & f_4(\vec{r}) = e^{-iGy} \\
\vec{G}_5 &= \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1) & \rightarrow & f_5(\vec{r}) = e^{iGz} \\
\vec{G}_6 &= \frac{2\pi}{a}(0, 0, -1) & \rightarrow & f_6(\vec{r}) = e^{-iGz}
\end{aligned} \tag{1.38}$$

mit $G = 2\pi/a$. Es gibt 6 davon, wobei wir die entsprechende Basisfunktionen definieren als

$$f_n(\vec{r}) = e^{i\vec{r} \cdot \vec{G}_n} \tag{1.39}$$

so dass die Wellenfunktion

$$u_{\vec{k}=0}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^6 c_n f_n(\vec{r}). \tag{1.40}$$

Die Säkulargleichung ist daher gegeben durch:

$$\text{Det} \begin{bmatrix} E_1 - E & v & u & u & u & u \\ v & E_1 - E & u & u & u & u \\ u & u & E_1 - E & v & u & u \\ u & u & v & E_1 - E & u & u \\ u & u & u & u & E_1 - E & v \\ u & u & u & u & v & E_1 - E \end{bmatrix} = 0 \tag{1.41}$$

mit $v = V_2 \vec{G}_n$ und $u = V_{\vec{G}_n + \vec{G}_{n'}}$ ($n \neq n'$). Es gibt drei Eigenwerte und die entsprechenden Eigenvektoren:

Γ	E	$(c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6)$	$u_{\vec{k}=0}(\vec{r})$	d_Γ
Γ_1^+	$E_1 + v + 4u$	$(1, 1, 1, 1, 1, 1)/\sqrt{6}$	$\phi_0 = \cos Gx + \cos Gy + \cos Gz$	1
Γ_3^+	$E_1 + v - 2u$	$(-1, -1, -1, -1, 2, 2)/2\sqrt{3}$ $(1, 1, -1, -1, 0, 0)/2$	$\phi_{3z^2-r^2} = 2 \cos Gz - \cos Gx - \cos Gy$, $\phi_{\sqrt{3}(x^2-y^2)} = \sqrt{3}(\cos Gx - \cos Gy)$	2
Γ_4^-	$E_1 - v$	$(1, -1, 0, 0, 0, 0)/\sqrt{2}$ $(0, 0, 1, -1, 0, 0)/\sqrt{2}$ $(0, 0, 0, 0, 1, -1)/\sqrt{2}$	$\phi_x = \sin Gx$ $\phi_y = \sin Gy$ $\phi_z = \sin Gz$	3

wobei Γ die irreduziblen Darstellung der Punktgruppe um den Γ -Punkt bezeichnet mit der Dimension d_Γ (Entartung). Der Γ -Punkt besitzt die Symmetrie der Punktgruppe des Kristalls, in diesem Fall O_h , die volle kubische Gruppe. Diese Gruppe besitzt je ein Set von geraden und ungeraden irreduziblen Darstellungen. Eine irreduzible Darstellung entspricht einem Vektorraum von Funktionen des Vektors (x, y, z) oder Pseudovektors (s_x, s_y, s_z) , die unter der Anwendung der Symmetrie-Operationen der Gruppe in Linearkombinationen innerhalb dieses Vektorraums transformieren, ohne diesen zu verlassen. Die Darstellungen lassen sich daher durch Basisfunktionen charakterisieren.

gerade	Basisfunktion	ungerade	Basisfunktion
Γ_1^+	$1, x^2 + y^2 + z^2$	Γ_1^-	$xyz(x^2 - y^2)(y^2 - z^2)(z^2 - x^2)$
Γ_2^+	$(x^2 - y^2)(y^2 - z^2)(z^2 - x^2)$	Γ_2^-	xyz
Γ_3^+	$\{2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)\}$	Γ_3^-	$xyz\{2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)\}$
Γ_4^+	$\{s_x, s_y, s_z\}$	Γ_4^-	$\{x, y, z\}$
Γ_5^+	$\{yz, zx, xy\}$	Γ_5^-	$xyz(x^2 - y^2)(y^2 - z^2)(z^2 - x^2)\{yz, zx, xy\}$

Jeder Eigenwert der obigen Säkulargleichung gehört zu einer der irreduziblen Darstellungen. Die zugehörigen Wellenfunktionen der Eigenzustände bilden einen Vektorraum, der entsprechend der Eigenschaften der Darstellung unter Symmetrie-Operationen transformieren.

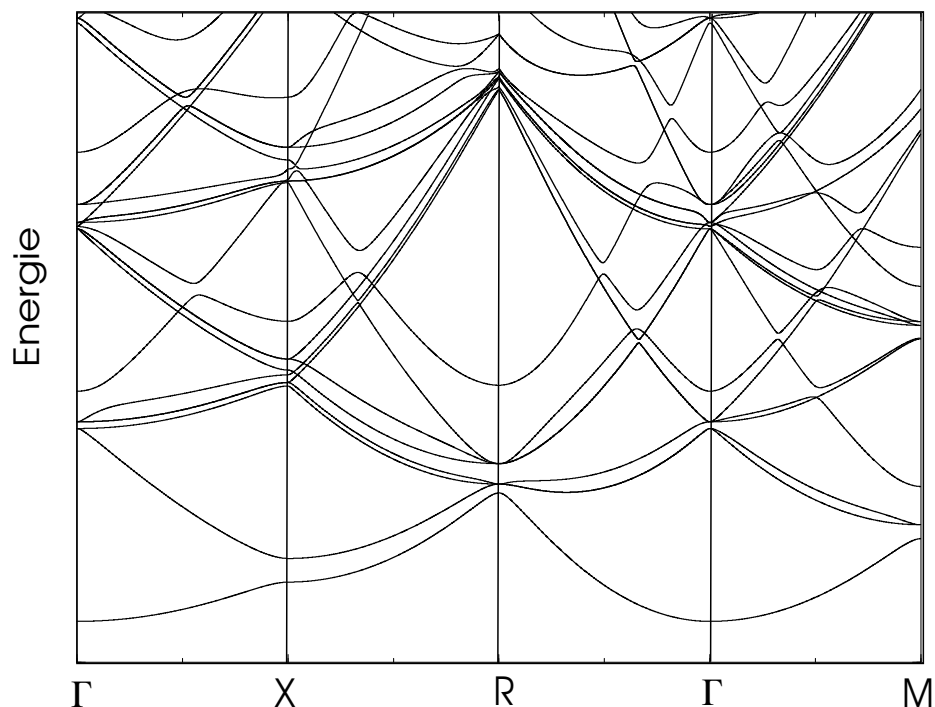


Abb. 1.4

Δ -Linie: Als nächstes verfolgen wir die Bänder für Wellenvektoren $\vec{k} \parallel (0, 0, 1)$. Dabei werden einige Entartungen des Γ -Punktes aufgespalten. Dies geschieht aufgrund der Tatsache, dass die erlaubten Symmetrie-Operation nur noch aus einer Untergruppe der Punktgruppe O_h bestehen. Zulässig sind nur noch Elemente, die den \vec{k} -Vektor invariant lassen. Wir sprechen von der *kleinen Gruppe von \vec{k}* . Diese Gruppe ist im gegebenen Fall isomorph zu C_{4v} . Beachte, dass auch die Inversion verloren gegangen ist, da $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ nicht erlaubt ist. Die Gruppe C_{4v} besitzt 5 irreduzible Darstellungen, 4 ein- und 1 zwei-dimensionale. Da wir die Punkte entlang der Achse $(0, 0, 1)$ Δ nennen, werden auch die Darstellungen entsprechend als $\Delta_1, \dots, \Delta_5$ bezeichnet.

Darstellung	Basisfunktion
Δ_1	$1, z$
Δ_2	$xy(x^2 - y^2)$
Δ_3	$x^2 - y^2$
Δ_4	xy
Δ_5	$\{x, y\}$

Die Entartung der betrachteten Zustände beim Γ -Punkt spaltet auf der Linie Δ auf:

O_h	C_{4v}
Γ_1^+	Δ_1
Γ_3^+	$\Delta_1 \oplus \Delta_3$
Γ_4^-	$\Delta_1 \oplus \Delta_5$

Damit gehen aus den drei Energien am Γ -Punkt auf der Δ -Linie 5 Bänder hervor. Eines der Bänder ist zweifach entartet (Abb.1.4).

X -Punkt: Am Rand der Brillouin-Zone wird die Symmetrie wieder grösser. Am Punkt X erhalten wir die Symmetriegruppe D_{4h} , d.h. die volle tetragonale Punktgruppe mit je fünf irreduziblen Darstellungen gerader bzw. ungerader Parität (4 ein- und 1 zwei-dimensionalen).

gerade	Basisfunktion	ungerade	Basisfunktion
X_1^+	1	X_1^-	$xyz(x^2 - y^2)$
X_2^+	$xy(x^2 - y^2)$	X_2^-	z
X_3^+	$x^2 - y^2$	X_3^-	xyz
X_4^+	xy	X_4^-	$z(x^2 - y^2)$
X_5^+	$\{zx, zy\}$	X_5^-	$\{x, y\}$

Das Set der Zustände niedrigster Energie ist vollkommen äquivalent zum Problem, das wir oben in (1.24,1.25,1.27) diskutiert hatten. Wir betrachten $\vec{G}_1 = 0$ und $\vec{G}_2 = 2\pi(0, 0, 1)/a$ mit der Energie $(\hbar^2/2m)(\pi/a)^2$ am X-Punkt. Es ergibt sich eine Aufspaltung in einen (geraden) bonding- und einen (ungeraden) antibonding-Zustand mit ihren zugehörigen

$$\begin{aligned} X_1^+ : \quad E &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - |V_{\vec{G}_2}| e^{iG_2z/2} \cos\left(\frac{G_2z}{2}\right) \\ X_2^- \quad E &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + |V_{\vec{G}_2}| e^{iG_2z/2} \sin\left(\frac{G_2z}{2}\right) \end{aligned} \quad (1.42)$$

Die nächst höheren Energiezustände zentrieren sich um $E = (\hbar^2/2m)(\sqrt{5}\pi/a)^2$ und gehören zu den zum X-Punkt nächstliegenden reziproken Gitterpunkten:

$$\begin{aligned} \vec{G}_1 &= \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0) & \vec{G}_2 &= \frac{2\pi}{a}(1, 0, 1) & \vec{G}_3 &= \frac{2\pi}{a}(-1, 0, 0) & \vec{G}_4 &= \frac{2\pi}{a}(-1, 0, 1) \\ \vec{G}_5 &= \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0) & \vec{G}_6 &= \frac{2\pi}{a}(0, 1, 1) & \vec{G}_7 &= \frac{2\pi}{a}(0, -1, 0) & \vec{G}_8 &= \frac{2\pi}{a}(0, -1, 1) \end{aligned} \quad (1.43)$$

Das periodische Potential spaltet die Energien folgendermassen auf. Wir projizieren die Basisfunktionen von (1.43) auf diejenigen der irreduziblen Darstellungen und finden ($G = 2\pi/a$):

Darstellung	$u_{\vec{k}=\pi(0,0,1)/a}(\vec{r})$	Entartung
X_1^+	$(\cos(Gx) + \cos(Gy))e^{iGz/2} \cos(Gz/2)$	1
X_3^+	$(\cos(Gx) - \cos(Gy))e^{iGz/2} \cos(Gz/2)$	1
X_5^+	$\{\sin(Gx)e^{-iGz/2} \sin(Gz/2), \sin(Gy)e^{iGz/2} \sin(Gz/2)\}$	2
X_2^-	$(\cos(Gx) + \cos(Gy))e^{iGz/2} \sin(Gz/2)$	1
X_4^-	$(\cos(Gx) - \cos(Gy))e^{iGz/2} \sin(Gz/2)$	1
X_5^-	$\{\sin(Gx)e^{iGz/2} \cos(Gz/2), \sin(Gy)e^{iGz/2} \cos(Gz/2)\}$	2

Diese Art der Analyse kann mit allen Symmetrielinien durchgeführt werden. Auf diese Weise erhält man ein gutes Bild der Symmetrien der Bänder. Natürlich spielt die spezifische Form des periodischen Potentials eine wichtige Rolle in der Aufspaltung der Entartung auf den Symmetriepunkten und -Linien.

1.4 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Entwicklung - effektive Massen

Um Symmetriepunkte, wie etwa um den Γ -Punkt herum, lassen sich die Bänder quadratisch in k_μ approximieren:

$$\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu,\nu} \left(\frac{m}{m^*}\right)_{\mu\nu} k_\mu k_\nu + \dots \quad (1.44)$$

Wir betrachten diese Entwicklung in einer störungstheoretischen Formulierung. In Gleichung (1.17) betrachten wir eine Entwicklung um $\vec{k} = 0$. Damit ist

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_0 &= \frac{\widehat{p}^2}{2m} + \widehat{V} + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} \widehat{V}) \cdot \widehat{p} \\ \mathcal{H}_1 &= \frac{\hbar}{m} \left(\widehat{p} + \frac{\hbar}{4mc^2} \vec{\sigma} \times \vec{\nabla} \widehat{V} \right) \cdot \vec{k} = \frac{\hbar}{m} \widehat{\pi} \cdot \vec{k} \\ \mathcal{H}_2 &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\end{aligned}\tag{1.45}$$

Der Hamilton-Operator \mathcal{H}_0 nehmen wir als "exakt" lösbar an und \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 sind die Störungen, wobei letztere nur aus einer reellen Konstante besteht. Für \mathcal{H}_0 gilt:

$$\mathcal{H}_0 |n0\rangle = \epsilon_n |n0\rangle\tag{1.46}$$

mit $|n0\rangle$ als Zustand bei $\vec{k} = 0$ und mit Bandindex n . Wir gehen von einem nicht entarteten Zustand $|n0\rangle$ aus. Dann ergibt sich aus der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie für die Energie,

$$E_{\vec{k}} = \epsilon_n + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \sum_{\mu, \nu} \frac{\langle n0, | \widehat{\pi}_\mu | n'0 \rangle \langle n'0 | \widehat{\pi}_\nu | n0 \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_{n'}} k_\mu k_\nu\tag{1.47}$$

was auf den Massentensor

$$\left(\frac{m}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \frac{2}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n0 | \widehat{\pi}_\mu | n'0 \rangle \langle n'0 | \widehat{\pi}_\nu | n0 \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_{n'}}\tag{1.48}$$

führt. Damit lässt sich die Bandstruktur der Elektronen in der Nähe des Γ -Punktes durch einen Massentensor beschreiben. Diese Näherung gilt auch für andere Symmetriepunkte. Wir werden später sehen, dass diese Näherung sehr nützlich ist, wenn Elektronenzuständen in der Nähe von unteren oder oberen Rändern von Bändern wichtig sind. Beachte, dass an unteren (oberen) Bandrändern alle Eigenwerte des Massentensors $(m/m^*)_{\mu\nu}$ positiv (negativ) sind. Es gibt aber Symmetriepunkte (vorwiegend am Brillouin-Zonenrand), deren Massentensor Eigenwerte beider Vorzeichen haben. Man spricht hier von Sattelpunkten, die keine Extrema sind, aber im Zusammenhang mit van Hove-Singularitäten in der Zustandsdichte eine wichtige Rolle spielen.

Man beachte, dass es im Symmetriepunkt keine Korrektur zur Energie linear in \mathcal{H}_1 gibt, denn

$$\langle n0 | \widehat{\pi} | n0 \rangle = 0\tag{1.49}$$

wegen der Parität, da $\widehat{\pi}$ ein Tensor-Operator erster Ordnung ist.² Die resultierenden Auswahlregeln sind natürlich auch wesentlich für die Zustände $|n'0\rangle$, die in den Matrixelementen der Terme zweiter Ordnung auftreten. Die Eigenzustände lassen sich ebenfalls durch die Rayleigh-Schrödinger-Methode nähern:

$$|n\vec{k}\rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left\{ |n0\rangle + \frac{\hbar}{m} \sum_{n' \neq n} |n'0\rangle \frac{\langle n'0 | \widehat{\pi} \cdot \vec{k} | n0 \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_{n'}} \right\}\tag{1.51}$$

Nun wenden wir uns noch dem Fall eines entarteten Niveaus am Γ -Punkt zu, wobei wir die Spin-Bahn-Kopplung hier vernachlässigen wollen. Wir betrachten den Fall des dreifach entarteten

²Es gilt für die Parität \hat{P} , dass $\hat{P} \widehat{\pi} \hat{P} = -\widehat{\pi}$ und $\hat{P}|n0\rangle = \pm|n\rangle$ ($|n0\rangle$ ist ein Zustand bestimmter Parität, falls das System die Inversionssymmetrie hat, was dann für die kleine Gruppe von $\vec{k} = 0$ auch gilt). Daraus folgt:

$$\langle n0 | \widehat{\pi} | n0 \rangle = -\langle n0 | \hat{P} \widehat{\pi} \hat{P} | n0 \rangle = -\langle n0 | \widehat{\pi} | n0 \rangle\tag{1.50}$$

so dass das Matrixelement verschwindet.

Niveaus Γ_4^- mit $|n_\mu 0\rangle$ ($\mu = x, y, z$). Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie führt in diesem Fall auf die Diagonalisierung der 3×3 -Matrix:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{m^2 \Delta E} \langle n_\mu 0 | \hat{p} \cdot \vec{k} | n 0 \rangle \langle n 0 | \hat{p} \cdot \vec{k} | n_\nu 0 \rangle \quad (1.52)$$

Dabei führen wir nur einen virtuellen Zustand $|n 0\rangle$ ein, der zu Γ_1 gehört. Es ist leicht zu sehen, dass diese Matrix die Form hat $H_{\mu\nu} = A k_\mu k_\nu$. Die Lösung der Säkuargleichung

$$\text{Det}(H_{\mu\nu} - E \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (1.53)$$

ergibt $E = 0$ (zweifach) $E = A \vec{k}^2$ (einfach)

$$\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_0 + \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 + A \vec{k}^2 \\ \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \end{cases} \quad (1.54)$$

Aus dem dreifach entarteten Niveau ergeben sich Bänder verschiedener effektiver Masse, wobei zwei entartet sind. Durch diese einfache Betrachtung können wir die effektiven Massen an Bandrändern bestimmen und zudem sehen, wie Entartungen für eine gegebene \vec{k} -Richtung aufgehoben werden.

1.5 Bandstrukturen - Näherungsmethoden

Die Näherung der fast freien Elektronen gibt zwar ein qualitativ vernünftiges Bild der Bandstruktur. Aber sie beruht auf der Annahme, dass das periodische Potential schwach ist und als Störung betrachtet werden kann. Dies ist aber mit Sicherheit nicht so, denn die Kerne stellen eine sehr starkes Potential dar und die Näherung der Elektronen-Wellenfunktionen durch ebene Wellen mit kleinen Wellenvektoren wird der Tatsache nicht gerecht, dass diese Wellenfunktionen um die Kernpositionen herum starke Modulation erfahren.

1.5.1 Pseudopotential

Um diese Schwäche innerhalb der ebenen Wellenlösung zu vermindern, müssten wir sehr viele ebene Wellen überlagern, was in der Praxis für Berechnungen zu aufwendig ist. Eine alternative Methode geht davon aus, dass wir die Elektronenzustände in solche aufteilen, die tiefliegenden (gefüllten) Bändern entsprechen und den sogenannten Ionenrümpfen zugeordnet werden können, und solche, die den Valenz- und Leitungsbändern zugeordnet werden können, deren Wellenfunktionen ausgedehnt (und schwächer moduliert) sind. Die Rumpfelektronen liegen also eng am Kern und können näherungsweise durch die Atomorbitale eines isolierten Atomes beschrieben werden. Für ein Metall wie Aluminium (Al : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$) sind dies die $1s$ -, $2s$ - und $2p$ -Orbitale, während die $3s$ - und $3p$ -Orbitale eher zu den ausgedehnten Zuständen der Valenz- und Leitungsbänder gehören. Es sind die letzteren, die uns interessieren, da diese die Niederenergiephysik bestimmen.

Die Rumpfelektronen haben die Eigenzustände $|\phi_j\rangle$ mit $\mathcal{H}|\phi_j\rangle = E_j|\phi_j\rangle$. Die übrigen Zustände müssen orthogonal dazu sein, d.h. wir machen den Ansatz:

$$|\phi_{n,\vec{k}}\rangle = |\chi_{n,\vec{k}}\rangle - \sum_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j | \chi_{n,\vec{k}} \rangle \quad (1.55)$$

mit $|\chi_{n,\vec{k}}\rangle$ als orthonormales Set von Zuständen. Damit gilt $\langle \phi_{n,\vec{k}} | \phi_j \rangle = 0$ für alle j . Wir können für $|\chi_{n,\vec{k}}\rangle$ ebene Wellen nehmen. Dann nennt man $|\phi_{n,\vec{k}}\rangle$ orthogonalisierte ebene Welle

(OPW: orthogonalized plane waves). Die eigentlichen Blochfunktionen sind Superpositionen dieser OPW,

$$|\psi_{n,\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{G}} b_{\vec{k}+\vec{G}} |\phi_{n,\vec{k}+\vec{G}}\rangle \quad (1.56)$$

wobei die Koeffizienten $b_{\vec{k}+\vec{G}}$ schnell konvergieren, und nur eine kleine Zahl von OPW wird für eine gute Beschreibung notwendig sein.

Wir nehmen vorderhand $|\chi_{n,\vec{k}}\rangle$ als beliebig an und betrachten die folgende Eigenwertgleichung:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|\phi_{n,\vec{k}}\rangle &= E_{n\vec{k}}|\phi_{n,\vec{k}}\rangle \\ \Rightarrow \mathcal{H}|\chi_{n,\vec{k}}\rangle - \sum_j \mathcal{H}|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\chi_{n,\vec{k}}\rangle &= E_{n\vec{k}} \left\{ |\chi_{n,\vec{k}}\rangle - \sum_j |\phi_j\rangle\langle\phi_j|\chi_{n,\vec{k}}\rangle \right\} \\ \Rightarrow \mathcal{H}|\chi_{n,\vec{k}}\rangle + \sum_j [E_{n\vec{k}} - E_j]|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\chi_{n,\vec{k}}\rangle &= E_{n\vec{k}}|\chi_{n,\vec{k}}\rangle \end{aligned} \quad (1.57)$$

Wir führen den Operator $\hat{V}' = \sum_j [E_{n\vec{k}} - E_j]|\phi_j\rangle\langle\phi_j|$ ein (im reellen Raum ein Integraloperator), der ein nicht-lokales Potential beschreibt und von der Energie abhängt. Mit diesem schreiben wir die Eigenwertgleichung neu als

$$(\mathcal{H} + \hat{V}_{ps})|\chi_{n,\vec{k}}\rangle = (\mathcal{H}_0 + \hat{V} + \hat{V}')|\chi_{n,\vec{k}}\rangle = E_{n\vec{k}}|\chi_{n,\vec{k}}\rangle. \quad (1.58)$$

Dies ist eine neue Eigenwertgleichung für die sogenannte Pseudo-Wellenfunktion (oder den Pseudo-Zustand) $|\chi_{n,\vec{k}}\rangle$ anstelle des Bloch-Zustandes $|\psi_{n,\vec{k}}\rangle$ mit dem modifizierten Potential

$$\hat{V}_{ps} = \hat{V} + \hat{V}' \quad (1.59)$$

das man Pseudopotential nennt. Nun ist $\hat{V} = V(\hat{r})$ als attraktive Kernpotential immer negativ. Andererseits ist $E_{n\vec{k}} > E_j$, so dass \hat{V}' immer positive Beiträge liefert. Daraus folgt, dass \hat{V}_{ps} schwächer ist als die beiden \hat{V} und \hat{V}' .

Man kann zu $|\chi_{n,\vec{k}}\rangle$ beliebige Linearkombinationen von Rumpfzuständen addieren, $\sum_j a_j |\psi_j\rangle$, ohne die Orthogonalität (1.55) zu verletzen. Daraus folgt, dass das Pseudopotential und die Pseudozustände nicht eindeutig festgelegt sind und im Prinzip so optimiert werden können (variationell bezüglich $\{a_j\}$), dass das Pseudopotential oder die Wellenfunktion eine möglichst geringe räumliche Modulation aufweist.

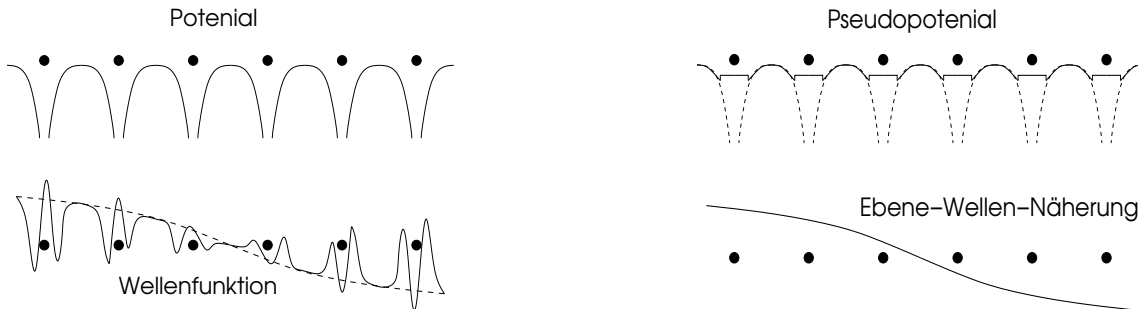


Abb. 1.5

Wenn wir nur an den Zuständen in einem beschränkten Energiebereich interessiert sind, können wir die Energieabhängigkeit des Pseudopotential vernachlässigen und V_{ps} einfach durch ein Standardpotential annähern (Fig. 1.4). Ein einfacher Ansatz ist das Beispiel eines atomaren Pseudopotentials, das von Ashcroft, Heine und Abarenkov (AHA) vorgeschlagen wurde. Hier wird für

das Potential des einzelnen Ions die Form

$$v_{ps}(r) = \begin{cases} V_0 & r < R_c \\ -\frac{Z_{ion}e^2}{r} & r > R_c \end{cases} \quad (1.60)$$

angenommen, wobei Z_{ion} als die Ladungszahl des Ionenrumpfes und R_c als effektiver Ionenradius, in dem sich die Rumpfelektronen aufhalten. Die Wahl von R_c und V_0 erfolgt durch Vergleich der atomaren Energieniveaus der äusseren Elektronen. Zum Beispiel für das Na-Atom bilden die $1s$ -, $2s$ - und $2p$ -Elektronen den Ionenrumpf. Durch Anpassung von R_c und V_0 ergibt sich aus dem Einteilchenproblem $\vec{p}^2/2m + v_{ps}(r)$ die korrekte Ionisierungsenergie des $3s$ -Elektrons. Andere flexiblere Ansätze erlauben es auch noch andere Messdaten in das Pseudopotential zu verarbeiten. Das Pseudopotential lässt sich aus den Beiträgen der einzelnen Atome zusammensetzen,

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_n v_{ps}(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (1.61)$$

mit \vec{R}_n als Gittervektor. In der Methode fast freier Elektronen benötigen wir das Fouriertransformierte Potential für die reziproken Gittervektoren:

$$V_{ps, \vec{G}} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r V_{ps}(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} = \frac{N}{\Omega} \int d^3r v_{ps}(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} . \quad (1.62)$$

Dies ist für die AHA-Form

$$V_{ps, \vec{G}} = -\frac{4\pi Z_{ion}e^2}{G^2} \left[\cos(GR_c) + \frac{V_0}{Z_{ion}e^2G} \{ (R_c^2G^2 - 2) \cos(GR_c) + 2 - 2R_cG \sin(GR_c) \} \right] \quad (1.63)$$

Für kurze reziproke Gittervektoren reduzieren die Nullstellen der trigonometrischen Funktionen auf der rechten Seite von (1.63) $V_{ps, \vec{G}}$. Für grosse G nimmt das Pseudopotential sowieso ab. Daher ist klar, dass damit das Pseudopotential schwächer wird als das reine Potential. Für komplexe Einheitszellen lässt sich das Pseudopotential auch schreiben als

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{n\alpha} v_\alpha(\vec{r} - (\vec{R}_n + \vec{R}_\alpha)) \quad (1.64)$$

wobei \vec{R}_α die Position des α -ten Basisatoms in der Einheitszelle bezeichnet. v_α ist das Pseudopotential des α -ten Ions. Im reziproken Raum gilt:

$$\begin{aligned} V_{ps, \vec{G}} &= \frac{N}{\Omega} \sum_\alpha e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}_\alpha} \int d^3r v_\alpha(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \\ &= \sum_\alpha e^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}_\alpha} F_{\alpha, \vec{G}} \end{aligned} \quad (1.65)$$

Der Formfaktor $F_{\alpha, \vec{G}}$ enthält die Information der Basisatome. Man kann sie im Prinzip berechnen oder aus dem Experiment fitten.

1.5.2 APW-Methode (augmented plane wave)

Nun betrachten wir eine Methode, die 1937 von Slater eingeführt wurde. Sie stellt eine Weiterentwicklung der sogenannten Wigner-Seitz-Zellen-Methode (1933) dar. Es geht darum, dass Kristallpotential durch ein sogenanntes Muffin-Tin-Potential beschrieben wird. Dies ist ein periodisches Potential, das um jedes Atom bis zu einem Radius r_s als sphärisch symmetrisch ortsabhängig und ausserhalb dieser Zone als konstant angenommen wird. Diese Kugeln des Radius r_s im Gitter sind nicht überlappend und befinden sich vollständig innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle

(Abb. 1.3).³ Die Idee ist nun, das Problem zellulär anzugehen. Innerhalb des Muffin-Tin-Radius wird das sphärische Problem gelöst und ausserhalb ist die Lösung eine ebene Welle. Die beiden müssen dann entsprechend zusammengesetzt werden.

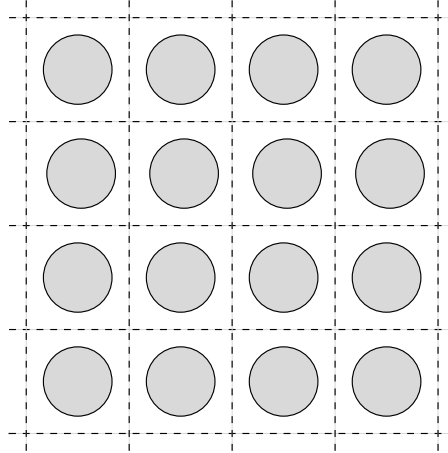


Abb. 1.6 Muffin-tin-Struktur

Wir können das sphärische Problem für $|\vec{r}| < r_s$ durch den Ansatz lösen:

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{u_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.66)$$

wobei der radiale Teil die Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) - E \right] u_l(r, E) = 0 \quad (1.67)$$

Wir definieren eine verbesserte ebene Welle (APW: augmented plane wave) $A(\vec{k}, \vec{r}, E)$ an, die eine reine ebene Welle mit Wellenvektor \vec{k} für \vec{r} ausserhalb der Muffin-Tin-Kugeln ist. Wir verwenden dafür die Darstellung der ebenen Welle durch Kugelfunktionen,

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (1.68)$$

wobei $j_l(x)$ die l -te sphärische Besselfunktion ist. Dann parametrisieren wir

$$A(\vec{k}, \vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_{EZ}}} \sum_{l,m} i^l j_l(kr_s) \frac{r_s u_l(r, E)}{r u_l(r_s, E)} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln} \\ \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_{EZ}}} \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{ausserhalb der Muffin-Tin-Kugeln} \end{cases} \quad (1.69)$$

mit Ω_{EZ} als Volumen der Einheitszelle. Beachte, dass diese Wellenfunktion bei $r = r_s$ stetig ist, aber im allgemeinen keine stetige Ableitung hat. Wir können analog zur fast-freien Elektronen-Methode folgende Entwicklung vornehmen:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}}(\vec{k}) A(\vec{k} + \vec{G}, \vec{r}, E) \quad (1.70)$$

³Die Wigner-Seitz-Zelle ist das Analoge zur Brillouin-Zone im reellen Raum. Jede Verbindungsstrecke zwischen Atomen (einfacher Einheitszelle) wird durch eine senkrechte Ebene halbiert. Die kleinste Zelle um ein Atom, die durch solche Ebenen eingeschlossen heisst Wigner-Seitz-Zelle.

mit \vec{G} als reziproke Gittervektoren. Die unbekanntenen Koeffizienten werden in einer variationellen Art bestimmt, indem wir folgendes Gleichungssystem ansetzen

$$\sum_{\vec{G}} \langle A_{\vec{k}}(E) | \mathcal{H} - E | A_{\vec{k} + \vec{G}}(E) \rangle a_{\vec{G}}(\vec{k}) = 0 \quad (1.71)$$

wobei

$$\langle A_{\vec{k}}(E) | \mathcal{H} - E | A_{\vec{k}'}(E) \rangle = \left(\frac{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{k}'}{2m} - E \right) \Omega_{EZ} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} + V_{\vec{k}, \vec{k}'}, \quad (1.72)$$

mit

$$V_{\vec{k}, \vec{k}'} = 4\pi r_s^2 \left\{ - \left(\frac{\hbar^2 \vec{k} \cdot \vec{k}'}{2m} - E \right) \frac{j_1(|\vec{k} - \vec{k}'| r_s)}{|\vec{k} - \vec{k}'|} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} (2l+1) P_l(\hat{\vec{k}} \cdot \hat{\vec{k}'}) j_l(k r_s) j_l(k' r_s) \frac{u'_l(r_s, E)}{u_l(r_s, E)} \right\}. \quad (1.73)$$

Hier $P_l(z)$ ist das l -te Legendre-Polynom und $u' = du/dr$. Diese Gleichung (1.71) wird gelöst und liefert die Energiebänder. Die Schwierigkeit liegt in der guten Approximation des Kristallpotentials durch das Muffin-Tin-Potential und der Berechnung der Matrixelemente in (1.71). Der grosse Vorteil ergibt sich durch die schnelle Konvergenz. Nur einige Dutzend \vec{G} -Vektoren sind notwendig und der grösste Drehimpuls liegt bei $l \approx 5$. Ein weiterer positiver Aspekt hat mit dem Anwendungsbereich zu tun. Die APW-Methode erlaubt es zwischen den Situationen sehr ausgedehnter, schwach gebundener Elektronenzustände und eher stark gebundenen Zuständen zu interpolieren.

1.6 Starkgebundene Elektronen und die Wannier-Funktionen

Falls die Elektronen der Valenz- und Leitungsbänder sehr stark an die Ionen gebunden sind, gibt es eine weitere sehr effiziente Näherung. Es ist dann besser vom reziproken Raum zu einer Darstellung im reellen Raum überzugehen. Dies führt auf das sogenannte Modell starker Bindung (tight-binding model).

Wir führen die Wannier-Funktionen als "Fourier-transformierte" der Bloch'schen Wellenfunktionen ein:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} w(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.74)$$

wobei $w(\vec{r} - \vec{R}_j)$ die Wannier-Funktion für das Atom j ist. Natürlich hat jedes atomare Orbital eine Wannier-Funktion. Wir beschränken uns hier jedoch auf den Fall eines einzelnen Orbitals. Die Wannier-Funktionen sind orthogonal im Sinne:

$$\int d^3r w^*(\vec{r} - \vec{R}_j) w(\vec{r} - \vec{R}_l) = \delta_{jl} \quad (1.75)$$

Wir können nun den Hamilton-Operator des Systems für ein Teilchen annehmen als $\mathcal{H} = -\hbar^2 \vec{\nabla}^2 / 2m + V(\vec{r})$, wobei das Potential periodisch ist. Dann gilt

$$\epsilon_{\vec{k}} = \int d^3r \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \mathcal{H} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j,l} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_l)} \int d^3r w^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \mathcal{H} w(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (1.76)$$

mit

$$\epsilon_0 = \int d^3r w^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \mathcal{H} w(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.77)$$

$$t_{jl} = \int d^3r w^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \mathcal{H} w(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad \text{für } j \neq l.$$

Daraus folgt unmittelbar, dass die Bandenergie durch folgende diskrete Summe geschrieben werden kann

$$\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_0 + \frac{1}{N} \sum_{j,l} t_{jl} e^{-i\vec{k}c(\vec{R}_j - \vec{R}_l)} = \epsilon_0 + \sum_l t_{0l} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l}, \quad (1.78)$$

wobei $\vec{R}_0 = 0$ angenommen wird. Es ist klar, dass $\epsilon_{\vec{k} + \vec{G}} = \epsilon_{\vec{k}}$. Die Grössen t_{jl} werden *Hüpfmatrixelemente* genannt. Es ist nämlich möglich daraus einen effektiven Hamilton-Operator zu formulieren, der die Bandstruktur der unabhängigen Elektronen beschreibt:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \sum_s t_{ij} c_{is}^\dagger c_{js} \quad (1.79)$$

wobei c_{is} (c_{is}^\dagger) ein Elektron mit Spin s am Gitterpunkt i vernichtet (erzeugt). Damit beschreibt dieser Hamilton-Operator das Hüpfen von Elektronen vom Punkt j zum Punkt i .

Betrachten wir ein einfach-kubisches Gitter und nehmen an, dass $t_{jl} = -t$ für nächste Nachbarn und 0 für alle anderen, dann erhalten wir

$$\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_0 - 2t\{\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a\} \quad (1.80)$$

wobei a die Gitterkonstante ist. Für andere Gitter können wir analoge Bandstrukturen erhalten. Die Hüpfmatrixelemente können oft aus einfachen Überlegungen für spezifische Ionengitter auch im Falle mehrerer relevanter Orbitale hergeleitet werden.

1.7 Semiklassische Beschreibung der Bandelektronen

Das Ehrenfest Theorem der Quantenmechanik zeigt, dass die Erwartungswerte des Orts- und Impulsoperators Gleichungen erfüllen, die der Newton'schen Mechanik ähnlich sind. Eine analoge Formulierung gilt auch für die Elektronen im periodischen Potential, wobei wir davon ausgehen, dass ein Elektron als Teilchen durch ein Wellenpaket beschrieben wird, dessen Wellenfunktion die Form hat

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}'} g_{\vec{k}}(\vec{k}') e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r} - i\epsilon_{\vec{k}'} t}, \quad (1.81)$$

wobei $g_{\vec{k}}(\vec{k}')$ um \vec{k} mit einer Breite Δk zentriert ist. Um innerhalb des Bandbildes eine sinnvolle Näherung zu haben, sollte Δk viel kleiner als die Ausdehnung der Brillouin-Zone sein: $\Delta k \ll 2\pi/a$ was mit der Heisenberg'schen Unschärfe-Relation $\Delta k \Delta x > 1$ dazu führt, dass das Wellenpaket über viele Einheitszellen des Gitters ausgedehnt ist: $\Delta x \gg a/2\pi$. Ferner sollen die angelegten elektrischen und magnetischen Felder klein genug sein, um nicht Übergänge zwischen verschiedenen Bändern zu induzieren. Diese Bedingung ist in der Praxis nicht sehr restriktiv.

1.7.1 Semiklassische Bewegungsgleichungen

Ohne einen Beweis führen wir die Regeln der semiklassischen Formulierung der Elektronenbewegung ein, wenn ein elektrisches und ein magnetisches Feld angelegt wird:

- Der Bandindex eines Elektrons ist eine Erhaltungsgrösse. Es gibt keine Übergänge zwischen verschiedenen Bändern.
- Die Bewegungsgleichungen lauten:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{n\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \quad (1.82)$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -e\vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{e}{c} \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{H}(\vec{r}, t)$$

- Alle Elektronenzustände haben ihren Wellenvektor innerhalb der ersten Brillouin-Zone, da \vec{k} und $\vec{k} + \vec{K}$ demselben Zustand entsprechen (\vec{K} : reziproker Gittervektor).
- Im thermischen Gleichgewicht ist die Dichte der Elektronen im n -ten Band im Volumenelement d^3k bei \vec{k} gegeben durch

$$n_F(\epsilon_n(\vec{k})) \frac{d^3k}{4\pi^3} = \frac{1}{e^{(\epsilon_n(\vec{k}) - \mu)/k_B T} + 1} \frac{d^3k}{4\pi^3}, \quad (1.83)$$

wobei $d^3k/4\pi^2 = 2d^3k/(2\pi)^3$ entspricht mit der "2" für die beiden möglichen Spinzustände des Elektrons.

Beachte, dass $\hbar\vec{k}$ nicht den Impuls des Elektrons darstellt, sondern den sogenannten Gitterimpuls der Bloch'schen Band-Theorie und daher mit dem Eigenwert des Zustandes bei der Gitter-Translationsoperation zusammenhängt. Daher entspricht die rechte Seite der zweiten Gleichung in (1.82) nicht der Kraft, die auf das Elektron wirkt, denn wir haben hier das periodische Potential des Ionengitters nicht miteingeschlossen. Dessen Effekt kommt in der Form der Bandenergie $\epsilon_n(\vec{k})$ ins Spiel (Das Wellenpaket ist viel grösser als die Gitterkonstante).⁴

Ein Plausibilitätsargument führt auf die zweite Gleichung in (1.82), indem wir nämlich die Energieerhaltung heranziehen. Die zeitliche Ableitung von

$$E = \epsilon_n(\vec{k}(t)) - e\phi(\vec{r}(t)) \quad (1.86)$$

muss verschwinden:

$$0 = \frac{dE}{dt} = \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \cdot \dot{\vec{k}} - e\vec{\nabla}\phi \cdot \dot{\vec{r}} = \vec{v}_n(\vec{k}) \cdot \left\{ \hbar\dot{\vec{k}} - e\vec{\nabla}\phi \right\}. \quad (1.87)$$

Daraus folgt (1.82) wobei der Anteil der Lorentzkraft dadurch erlaubt ist, dass er senkrecht auf der Geschwindigkeit \vec{v}_n steht.

1.7.2 Stromdichten

Wir werden später sehen, dass der stationäre Zustand eines homogenen elektronischen Zustandes durch die Impulsverteilung $n(\vec{k})$ beschrieben werden kann. Damit lässt sich die Stromdichte ausrechnen.

$$\vec{j} = -2e \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \vec{v}(\vec{k}) n(\vec{k}) = -2e \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} n(\vec{k}) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (1.88)$$

wobei das Integral über alle \vec{k} in der Brillouinzone läuft und der Faktor 2 für die beiden Spinzustände des Elektrons steht, die beide zu gleichen Teilen beitragen.

Es ist offensichtlich, dass ein leeres Band keine Stromdichte liefert. Dass dies auch so ist für ein komplett gefülltes Band, wird klar wenn wir betrachten, dass für $n(\vec{k}) = 1$ folgt:

$$\vec{j} = -2e \int_{BZ} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = 0 \quad (1.89)$$

⁴*Bloch-Oszillation:* Die Tatsache, dass die Bandenergie $\epsilon(\vec{k})$ eine periodische Funktion von \vec{k} ist führt auf ein seltsames Oszillationsverhalten. Im eindimensionalen Fall betrachten wir als Beispiel die Bandenergie $\epsilon_k = -2 \cos ka$, die in einem homogenen elektrischen Feld E auf die folgende Lösung der semiklassischen Gleichungen (1.82) führt:

$$\hbar\dot{k} = -eE \quad \Rightarrow \quad k = -\frac{eEt}{\hbar} \quad \Rightarrow \quad \dot{x} = -\frac{2a}{\hbar} \sin\left(\frac{eEa}{\hbar} t\right), \quad (1.84)$$

woraus folgt, dass die Position x des Elektrons oszilliert,

$$x(t) = \frac{1}{eE} \cos\left(\frac{eEa}{\hbar} t\right). \quad (1.85)$$

Dies nennt man Bloch-Oszillation und bedeutet, dass das Elektron im elektrischen Feld sich nicht in eine Richtung bewegt, sondern um eine Position herum oszilliert. Dieses Verhalten kann nur unter sehr speziellen Bedingungen beobachtet werden. Normalerweise zerstört Dämpfung oder Streuung die Oszillation.

weil $\epsilon(\vec{k})$ periodisch in der Brillouinzone ist, d.h. $\epsilon(\vec{k} + \vec{K}) = \epsilon(\vec{k})$ mit \vec{K} als reziprokem Gittervektor. Daher können leere und ganz gefüllte Bänder keinen elektrischen Strom tragen.

Ein interessanter Aspekt der Bandtheorie ist das Bild der Löcher. Wir berechnen wieder die Stromdichte für ein partiell gefülltes Band innerhalb der semiklassischen Näherung:

$$\begin{aligned} \vec{j} &= -e \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}) = -e \left\{ \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) - \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} [1 - n(\vec{k})] \vec{v}(\vec{k}) \right\} \\ &= +e \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} [1 - n(\vec{k})] \vec{v}(\vec{k}) . \end{aligned} \tag{1.90}$$

Dies bedeutet, dass wir die Stromdichte über die Elektronen in den besetzten Zuständen mit Ladung $-e$ bestimmen können, oder aber über die "Löcher" (positive Ladung), die fehlenden Elektronen, in den unbesetzten Zuständen. Beide Beschreibungen sind in der Bandtheorie äquivalent. Es ist jedoch üblicherweise einfacher mit Löchern zu arbeiten, wenn ein Band fast gefüllt ist. Umgekehrt eignet sich das Elektronbild sicher besser für eine schwach gefülltes Band.

1.8 Metalle und Halbleiter

Jeder Zustand $|\psi_{n,\vec{k}}\rangle$ kann mit zwei Elektronen besetzt sein, je eines mit $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$. Die Zahl der Elektronen pro Einheitszelle bestimmt den Grundzustand, bei dem alle Zustände bis zur Fermienergie gefüllt werden. Da diese Zahl normalerweise ganzzahlig ist, ergibt sich, dass im einfachsten Fall der Bandstruktur zwei unterschiedliche Situationen auftreten können. Einerseits können die Bänder entweder ganz leer oder ganz gefüllt sein. Dies ist der Fall, wenn wir eine gerade Anzahl Elektronen pro Einheitszelle haben. Dann liegt die "Fermienergie" in einer Bandlücke, und man benötigt eine endliche Energie, Elektronen hinzuzufügen oder zu entnehmen, oder eine Ladungsanregung zu erzeugen. Falls die Bandlücke $\Delta \ll$ Bandbreite ist, dann sprechen wir von einem *Halbleiter*. Für $\Delta \sim$ Bandbreite handelt es sich eher um einen *Isolator*. Dies impliziert natürlich auch, dass bei Temperaturen $k_B T \ll \Delta$ keine Bewegung der Elektronen möglich ist. Das oberste gefüllte Band wird *Valenzband* und das unterste leere Band *Leitungsband* genannt.

Für eine ungerade Anzahl Elektronen hingegen, gibt es ein halbgefülltes Band. Dann ist das System ein *Metall*, da hier Ladungsanregungen ohne die Überwindung einer Energielücke möglich ist. Hier bleiben die Elektronen auch bei beliebig tiefer Temperatur beweglich. Das Paradebeispiel für solche Metalle sind die Alkali-Metalle in der ersten Kolonne der Periodentable (Li, Na, K, Rb, Cs), da diese eine Konfiguration [Edelgas] $(ns)^1$ besitzen und so ein bewegliches Elektron pro Ion besitzen.

Im allgemeinen sind die Bandstrukturen aber komplexer. Verschiedene Bänder müssen nicht durch Energielücken getrennt sein, sondern können überlappen. Dies geschieht insbesondere, wenn verschiedene Orbital m Aufbau der Bandstruktur involviert sind. In diesen Systemen können die Bänder auch fraktionell (nicht ganz oder halb) gefüllt sein. So kommt zum Beispiel der metallische Charakter der Erdalkali-Metalle zustande (zweite Kolonne der Periodentabelle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)), die zwei *s*-Elektronen pro Einheitszelle besitzen.

Es gibt Situationen in der Bandstruktur in denen eine Lücke zwischen zwei Bändern verschwindet, da sich zwei Bänder überlappen. Dies kann passieren, wenn mehrere elektronische Orbitale im Aufbau der Bandstruktur involviert sind. Wenn die Zahl der Elektronen pro Orbital gerade ist, dann wird durch den Bandüberlapp das untere Band eine gewisse Zahl von Elektronen verlieren, da diese ins obere Band gehen. Die Bänder sind fraktionell gefüllt. In dieser Weise kommt zum Beispiel das metallische Verhalten der Erdalkali-Metalle (Be, Mg, Ca, Sr, ...) zustande. Falls der Überlapp zwischen zwei Bändern sehr klein ist, sprechen wir von einem Halbmatal. Graphit ist ein Beispiel, wo sich die Bänder nur berühren und Zahl der Elektronen an der Fermienergie verschwindet, obwohl keine Energielücke vorhanden ist.