

# Festkörper - Zusammenfassung

Vorlesung: Prof. Bechstedt  
Zusammenfassung: Fabian Stutzki

25. Juni 2008

Die Zusammenfassung bezieht sich auf die Vorlesung Festkörperphysik (WS 2007). Fehler (auch bei kleineren Tipfehlern) und Anmerkungen bitte an [fabian.stutzki@uni-jena.de](mailto:fabian.stutzki@uni-jena.de).

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Struktur idealer Kristalle</b>	<b>3</b>
1.1	chemische Bindung . . . . .	3
1.2	Gitterenergie und abgeleitete Größen . . . . .	3
1.3	Kristall (Kristallografische Grundbegriffe) . . . . .	4
1.4	Elementarzelle, Symmetrien . . . . .	4
1.5	Reziprokes Gitter, Brillouin-Zone . . . . .	4
1.6	Bravais-Gitter und Kristallsysteme . . . . .	5
1.7	Netzebene, Millersche Indizes . . . . .	7
1.8	Experimentelle Bestimmung . . . . .	8
1.9	Theorie der elastischen Streuung . . . . .	8
1.10	Beugungsbedingungen . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Realstruktur</b>	<b>9</b>
2.1	Punktdefekte, Schottky-Fehlordnung . . . . .	9
2.2	Linienhafte Fehlordnungen . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Gitterschwingungen</b>	<b>10</b>
3.1	zweiatomige lineare Kette (Born-Oppenheimer-Näherung) . . . . .	10
3.2	Zyklische Randbedingungen . . . . .	12
3.3	Normalkoordinaten, Phononen . . . . .	12
3.4	Innere Energie und Zustandsdichte . . . . .	13
3.5	Verallgemeinerung auf 3D . . . . .	15

3.6	Spezifische Wärmekapazität des Gitters . . . . .	15
3.7	Lichtstreuung . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Elektronen in idealen Kristallen</b>	<b>17</b>
4.1	Freies Elektronengas . . . . .	17
4.2	Spezifische Wärme des Elektronengases . . . . .	19
4.3	Elektrostatistische Abschirmung . . . . .	19
4.4	Wirkung äußerer Felder . . . . .	20
4.5	Elektronen im period. Potential: Bandstruktur . . . . .	21
4.6	Methoden zur Berechnung von Bandstrukturen . . . . .	24
<b>5</b>	<b>Halbleiter</b>	<b>25</b>
<b>6</b>	<b>Optische und dielektrische Eigenschaften</b>	<b>25</b>
<b>7</b>	<b>Supraleitung</b>	<b>25</b>
<b>8</b>	<b>Magnetismus</b>	<b>25</b>

# 1 Struktur idealer Kristalle

## 1.1 chemische Bindung

**Bindungstypen:** kovalente, Ionen-, metallische, van der Waals, Wasserstoffbrücken-Bindung

**Born-Potential:** häufige Näherung

$$\tilde{U}(d) = \frac{C}{d^n} \mp \frac{e^2 Q^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (1)$$

## 1.2 Gitterenergie und abgeleitete Größen

**Gitterenergie:** bei klassischer Näherung (bei tiefen Temperaturen)

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{2N} \tilde{U}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) + U_0 \quad (2)$$

mit dem Potential

$$\tilde{U}(d) = \frac{C}{d^n} - \alpha_M \frac{e^2 Q^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (3)$$

das die Material-abhängige Madelung-Konstante

$$\alpha_M = d \left( \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{R} + \tau|} - \sum'_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{R}|} \right) \quad (4)$$

enthält ergibt sich zum Beispiel für eine 1D Kette mit Ionen im Abstand  $d$  eine Konstante  $\alpha_M = 2 \ln 2$

**abgeleitete Größen:** hydrostatischer Druck

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (5)$$

Gleichgewichtsvolumen  $V_0$  oder -abstand  $d_0$  ergeben sich für  $p = 0$ , Kohäsionsenergie

$$E_{Coh} = -[U(d_0)/N - E_A - E_B] \quad (6)$$

Kompressibilität

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \quad (7)$$

Kompressionsmodul (bulk modulus)

$$B = 1/\kappa = -V \frac{\partial p}{\partial V} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Big|_{d_0} \quad (8)$$

### 1.3 Kristall (Kristallografische Grundbegriffe)

**Kristall:** periodische Anordnung der Atome, im Idealfall ohne Defekte und Oberflächeneffekte (damit Atomposition  $\mathbf{R}_a = \text{Punktgitter } \mathbf{R} + \text{atomare Basis } r_a$ )

**Beispiel Silizium:** Hybridorbitale (Hybridisierung (Linearkombination) der atomaren Orbitale) erklären Tetraeder-Form der Bindung, Prinzip der maximalen Überlappung (Gleiche Besetzung der Hybridorbitale kostet Energie, die durch maximale Überlappung gewonnen werden kann)

### 1.4 Elementarzelle, Symmetrien

**Elementarzelle:** enthält im translatorischen Sinne alle physikalisch nichtäquivalenten Punkte, die näher an einem herausgegriffenen Gitterpunkt liegen als an einem anderen

- Volumen  $\Omega_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$  (kleinst mögliches Volumen, dann primitiv)
- enthält nur einen Gitterpunkt, aber alle Atome der atomaren Basis
- Die Gesamtheit aller EZ füllt den gesamten Raum (Kristall)

**Wigner-Seitz-Zelle:** eindeutige Wahl einer EZ, senkrechte Ebenen auf Hälfte der Verbindungslinien zu Nachbarn  $\mathbf{x} \cdot \mathbf{R} = \frac{1}{2}\mathbf{R}^2$

**Punkt- und Raumsymmetrien:** Translation  $\{\varepsilon, \mathbf{R}\}$ , Punktoperationen  $\{\alpha, 0\}$ ,  
XXX S 21

### 1.5 Reziprokes Gitter, Brillouin-Zone

**Räumliche Fourier-Zerlegung:** jede periodische Funktion, kann in Fourier-Komponenten zerlegt werden

$$f(x) = \sum_{\mathbf{K}} \hat{f}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}} \quad \text{mit} \quad \hat{f}(\mathbf{K}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{x}} f(x) \quad (9)$$

Die  $\mathbf{K}$ -Vektoren müssen wiederum die Reziprozitätsbedingung

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{N} \quad (10)$$

erfüllen. Sie ergeben wie die  $\mathbf{R}$ -Vektoren ein Gitter, das man reziprokes Gitter nennt. Basisvektoren  $\mathbf{b}_i$  des reziproken Gitters lassen sich

mit folgender Beziehung aus den Basisvektoren  $\mathbf{a}_i$  des Kristallgitters bestimmen

$$\mathbf{b}_i = \frac{2\pi}{\Omega_0}(\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k) \quad (11)$$

**Brillouin-Zone:** Auch das reziproke Gitter lässt sich in Elementarzellen unterteilen. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters wird Brillouin-Zone genannt. Die Konstruktionsvorschrift  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{K} = \frac{1}{2}\mathbf{K}^2$  bleibt erhalten. Das Volumen berechnet sich zu  $\frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ .

## 1.6 Bravais-Gitter und Kristallsysteme

### sc Bravais-Gitter

simple cubic mit Kantenlänge  $a$  des Würfels  
Basisvektoren

$$\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0) \quad \mathbf{a}_2 = a(0, 1, 0) \quad \mathbf{a}_3 = a(0, 0, 1) \quad (12)$$

Volumen der Elementarzelle (EZ)

$$\Omega_0 = a^3 \quad (13)$$

6 nächste Nachbarn (NN, Abstand  $a$ )

12 übernächste Nachbarn (üNN, Abstand  $\sqrt{2}a$ )

Raumerfüllung mit Kugeln  $V_k = \frac{4}{3}\pi r_k^3$  und  $r_k = a/2$  ergibt sich zu

$$p = \frac{V_k}{\Omega_0} = \frac{\pi}{6} \approx 0,52 \quad (14)$$

Basisvektoren des reziprokes Gitter (ebenfalls sc, Kantenlänge  $\frac{2\pi}{a}$ )

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1) \quad (15)$$

### fcc Bravais-Gitter

face centered cubic,  $V = a^3$  enthält vier EZ

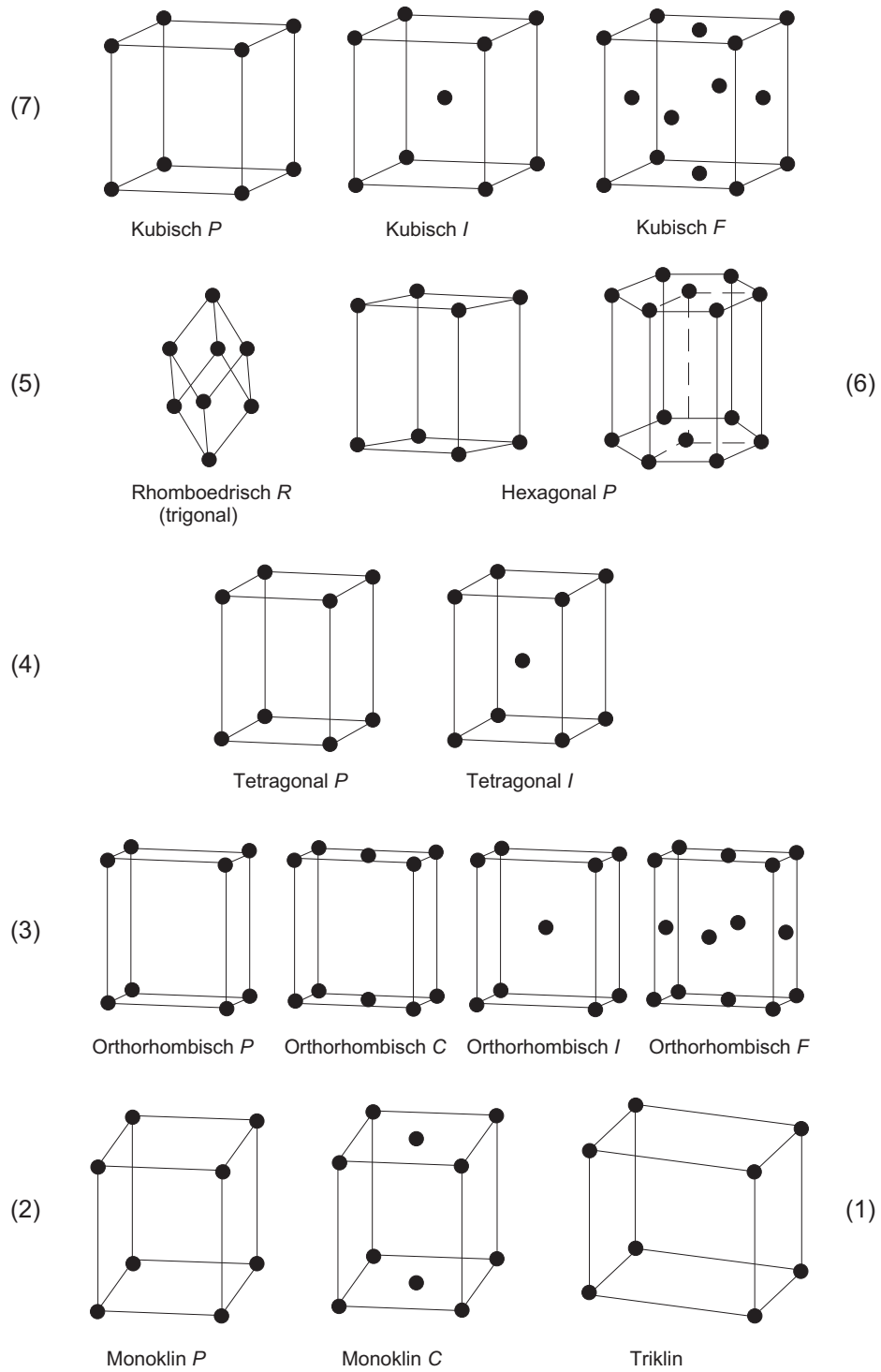
Basisvektoren

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(0, 1, 1) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 1) \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, 0) \quad (16)$$

Volumen der Elementarzelle (EZ)

$$\Omega_0 = \frac{a^3}{4} \quad (17)$$

Abbildung 1: Die gebräuchlichen (nicht immer primitiven) Elementarzellen der 14 Bravais-Gitter



12 nächste Nachbarn (NN, Abstand  $a/\sqrt{2}$ )

6 übernächste Nachbarn (üNN, Abstand  $a$ )

Raumerfüllung mit Kugeln  $V_k = \frac{4}{3}\pi r_k^3$  und  $r_k = \frac{a}{2\sqrt{2}}$  ergibt sich zu

$$p = \frac{V_k}{\Omega_0} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74 \quad (18)$$

Basisvektoren des reziprokes Gitter (entspricht bcc, Brillouin-Zone)

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1) \quad (19)$$

### bcc Bravais-Gitter

Das bcc Gitter besitzt ein fcc Gitter als reziprokes Gitter. Damit können die Eigenschaften der BZ des fcc-Gitters auf das bcc-Gitter übertragen werden. Raumdiagonale mit Winkel  $109,28^\circ$

### hexagonales Bravais-Gitter

Stapelung von Schichten 6-zähliger Symmetrie (Atomabstand in der Schicht  $a$ , zwischen Schichten  $c$ )

Basisvektoren

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}, 0) \quad \mathbf{a}_3 = (0, 0, c) \quad (20)$$

Volumen der Elementarzelle (EZ)

$$\Omega_0 = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c \quad (21)$$

6 nächste Nachbarn (NN, Abstand  $a$ )

2 übernächste Nachbarn (üNN, Abstand  $c$ )

Basisvektoren des reziprokes Gitter (ebenfalls hexagonal)

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( 1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}(0, 1, 0) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{c}(0, 0, 1) \quad (22)$$

## 1.7 Netzebene, Millersche Indizes

**Netzebene:** Drei nicht auf einer Gerade liegende Punkte des Bravais-Gitters spannen eine Netzebene auf. Mit der Normalen  $\mathbf{n} = \mathbf{K}/|\mathbf{K}|$  und dem senkrechten Abstand zum Ursprung  $D = 2\pi/|\mathbf{K}_{hkl}|$  ergibt sich die Ebenengleichung  $\mathbf{n}\mathbf{R} = D$ .

**Millersche Indizes:** Die Vorfaktoren  $hkl$  der speziellen Darstellung

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (23)$$

nennt man Millersche Indizes. Sie können mit folgendem Verfahren bestimmt werden:

- Schnittpunkte zwischen Netzebene und Kristallachsen bestimmen und als Vielfache der Basisvektoren ausdrücken, ergibt  $(S_1, S_2, S_3) = (3, 2, 2)$
- Kehrwerte der Vorfaktoren bilden  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- Suche kleinste ganze Zahlen, die im gleichen Verhältnis stehen  $(hkl) = (233)$

Die Millerschen Indizes stimmen mit den karthesischen Bezeichnungen für den Normalenvektor überein.

## 1.8 Experimentelle Bestimmung

Die Kristallstruktur kann durch Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen ermittelt werden. Licht im VIS mittelt über die charakteristischen Abstände und ist daher nicht geeignet, man muss zu kürzeren Wellenlängen (Röntgenstrahlung) wechseln.

$$h\nu = \frac{h\lambda}{c} = eU \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{ce}{h}U \quad (24)$$

## 1.9 Theorie der elastischen Streuung

Die an einer Gitterstruktur elastisch gestreute Strahlung ändert nur ihre Ausbreitungsrichtung. In Fraunhofer-Näherung (entfernte Beobachtung) ist die gestreute Welle

$$\mathbf{E}'(\mathbf{x}, t) \propto \sum_{\mathbf{R}_a} S_a e^{i\Delta\mathbf{k}\mathbf{r}_a} \quad (25)$$

Die gestreute Welle wird dabei von einem Streufaktor

$$S(\Delta\mathbf{k}) = \sum_a S_a e^{-i\Delta\mathbf{k}\mathbf{r}_a} \quad (26)$$

bestimmt, der von der Struktur der atomaren Basis  $\mathbf{r}_a$  bestimmt wird. So zeigt sich, dass bei einer bcc-Struktur nur Reflexe für  $h + k + l = \text{gerade}$  zu beobachten sind.



## 1.10 Beugungsbedingungen

Aus den von Laue-Gleichungen

$$\mathbf{a}_1 \Delta \mathbf{k} = 2\pi \hat{h} \quad \mathbf{a}_2 \Delta \mathbf{k} = 2\pi \hat{k} \quad \mathbf{a}_3 \Delta \mathbf{k} = 2\pi \hat{l} \quad (27)$$

folgt mit  $\mathbf{R}\mathbf{K} = 2\pi n$  eine triviale Lösung mit

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{K} = \hat{h}\mathbf{b}_1 + \hat{k}\mathbf{b}_2 + \hat{l}\mathbf{b}_3 = n(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) = n\mathbf{K}_{hkl} \quad (28)$$

Für einfache rechtwinklige Gitter mit den Kantenlängen  $a$ ,  $b$  und  $c$  findet man

$$\Delta \mathbf{k} = 2\pi \left( \frac{\hat{h}}{a}, \frac{\hat{k}}{b}, \frac{\hat{l}}{c} \right) \quad (29)$$

oder mit dem senkrechten Abstand  $D$

$$|\Delta \mathbf{k}| = \frac{2\pi n}{D} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{D} = \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} \quad (30)$$

Der Vektor  $\Delta \mathbf{k}$  steht dabei senkrecht auf der reflektierenden Netzebene. Mit der Wellenlänge  $k = 2\pi/\lambda$  und Winkel  $2\Theta$  zwischen Ein- und Ausfallender Welle ergibt sich die Braggsche Reflexionsbedingung

$$2D \sin(\Theta) = n\lambda \quad (31)$$

## 2 Realstruktur

### 2.1 Punktdefekte, Schottky-Fehlordnung

Bei einer **Leerstelle** oder Vakanz bleibt ein Gitterplatz unbesetzt. Wenn dieses Atom an die Oberfläche diffundiert nennt man sie **Schottky-Fehlordnung**, wenn es einen **Zwischengitterplatz** (Interstitial) einnimmt **Frenkel-Fehlordnung**. Bei Kristallen mit zwei Atomsorten (AB) kann ein Atom auf dem falschen Gitterplatz (**Antisite**) sitzen (z.B. ein A-Atom auf B-Gitterplatz, besonders wichtig bei GaAs ähnlichen Kristallen).

Bei Verunreinigung durch Fremdatome spricht man von **Substitutionsstörstellen** (Impurity).

**Schottky-Fehlordnung:** Atom vom Gitterplatz diffundiert an Oberfläche, durch thermische Energie immer vorhanden. (Übung 5.12)

Als Beispiel Leerstelle (Vakanz) in einem Kristall gleicher Atome, thermodynamisches Gleichgewicht fordert minimale Enthalpie  $G = U -$

$TS + pV$ . Aufgrund der geringen Volumenänderung bei Festkörpern kann man näherungsweise die freie Energie  $F = U - TS$  minimalisieren. Wenn  $E_\nu$  zur Erzeugung einer Leerstelle benötigt wird, führen  $n$  Vakanzen zusammen zu einer Erhöhung der inneren Energie um  $\Delta U = nE_\nu$  und Entropieerhöhung  $\Delta S = k_B \ln \left( \frac{N}{n} \right) = k_B \ln \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right)$ . Im Gleichgewicht zeigt sich

$$0 = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_T \approx E_\nu - k_B T \ln \frac{N}{n} \quad (32)$$

$$\Rightarrow n = \frac{N}{V} = N \exp \left( -\frac{E_\nu}{k_B T} \right) \quad (33)$$

Somit sind Eigendefekte in einem Kristall immer vorhanden.

**Donatoren:** z.B. ein P (5) in Si (4) ist Elektronenspender (Donator, n-Leitung)

**Akzeptor:** z.B. B (3) in Si (4) muss ein Elektron des Kristalls einfangen und wirkt als Loch (Defektelektron, p-Leitung)

## 2.2 Linienhafte Fehlernordnungen

**Stufenversetzung:** halbe Netzebene fehlt dem Kristall, es kommt zu Druck- und Zugspannung.

**Schraubenversetzung:** Lläuft man auf einer Gitterebene um die Störachse herum, so kommt man nicht auf der gleichen Gitterebene an.

## 3 Gitterschwingungen

### 3.1 zweiatomige lineare Kette (Born-Oppenheimer-Näherung)

Man betrachte eine zweiatomige (zwei Atomsorten) lineare Kette, die unendlich ausgedehnt ist. In der Born-Oppenheimer-Näherung reagieren die Elektronen instantan (adiabatische Näherung). Ferner beschränke man sich zunächst auf die Nächstenachbar-Wechselwirkung (NN-WW).

Als klassische Gesamtenergie des schwingenden Gitters ergibt sich

$$H = \frac{1}{2} \sum_{n,s} M_S \dot{u}_{ns}^2 + \Phi(\{u_{ns}\}) \quad (34)$$

Da die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage klein gegen die Atomabstände sein soll, kann die potentielle Energie  $\Phi$  in eine Taylor-Reihe bis zur zweiten Ordnung (harmonische Näherung) genähert werden, wobei die erste Ableitung aufgrund der Gleichgewichtsbedingung verschwindet und die zweiten Ableitungen als Kraftkonstantenmatrix

$$D_{nn'}^{ss'} = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{ns} \partial u_{n's'}} \right) \quad (35)$$

aufgefasst werden.

Man kommt zu folgenden Bewegungsgleichungen

$$M_1 \ddot{u}_{n1} = -f(2u_{n1} - u_{n2} - u_{(n-1)2}) \quad (36)$$

$$M_2 \ddot{u}_{n2} = -f(2u_{n2} - u_{n1} - u_{(n+1)1}) \quad (37)$$

Mit dem Ansatz  $u_{ns}(t) = u_s \exp(iqna - i\omega t)$ , wobei  $R_n = na$  und Wellenvektor  $q$  in den Phasenfaktor  $\exp(iqR_n)$  einwirken, kann das unendliche Gleichungssystem in ein LGS überführt werden

$$\begin{pmatrix} M_1 \omega^2 - 2f & f(1 + \exp(-iqa)) \\ f(1 + \exp(iqa)) & M_2 \omega^2 - 2f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (38)$$

Die Lösung dieses Eigenwertproblems liefert

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{f}{\mu} \left( 1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{\mu}{M} \sin^2 \left( \frac{1}{2} qa \right)} \right) \quad (39)$$

wobei folgende Eigenschaften auffallen

- $\omega_{\pm}$  sind periodisch in  $q$ :  $\omega_{\pm}(q) = \omega_{\pm}(q + K)$  mit  $K = n \cdot \frac{2\pi}{a}$
- $\omega_{\pm}(q) = \omega_{\pm}(-q)$ , aufgrund der Zeitumkehrsymmetrie
- **akustischer Zweig**  $\omega_-$  für lange Wellen ( $\lambda \rightarrow \infty$ ,  $q \rightarrow 0$ ) ergibt sich eine lineare Dispersionsrelation mit Schallgeschwindigkeit  $v = \sqrt{\frac{fa^2}{2M}}$

$$\omega_-(q) \approx vq \quad (40)$$

Es gibt einen akustischen Zweig je Dimension des betrachteten Kristalls.

- **optischer Zweig**  $\omega_+$  für lange Wellen gilt  $\omega_+^2(q) \approx \omega_+^2(0)$ , also eine verschwindende Geschwindigkeit (Ableitung), als obere Frequenz  $\omega_+(0) = \sqrt{\frac{2f}{M}}$

- am Rande der Brillouin-Zone ( $q = \frac{\pi}{a}$ ) münden die Dispersionsverläufe waagrecht ein (Ableitung gleich null) und ergeben (für  $M_1 \neq M_2$ ) eine Frequenzlücke zwischen

$$\omega_+ \left( \frac{\pi}{a} \right) = \sqrt{\frac{2f}{M_1}} \quad \text{und} \quad \omega_- \left( \frac{\pi}{a} \right) = \sqrt{\frac{2f}{M_2}} \quad (41)$$

(weiteres siehe Skript Seite 66 ff)

### 3.2 Zyklische Randbedingungen

Die unendliche Kette kann man durch zyklische Randbedingungen besser an die Realität anpassen (gleichzeitig Mathematik einfacher), bei einem Umlauf sollten sich die Eigenschaften nicht ändern, daher lautet die Born-v.Karman-Forderung

$$u_{(n+G)s} = u_{ns} \quad (42)$$

Aufgrund des Lösungsansatzes  $u_{ns} \propto \exp(iqna)$  folgt  $\exp(iqGa) = 1$  und damit  $G$  Wellenvektoren ( $G$  geradzahlig), die die BZ dicht und diskret auffüllen.

$$q = \frac{m}{G} \cdot \frac{2\pi}{a} \quad (43)$$

### 3.3 Normalkoordinaten, Phononen

In der harmonischen Näherung kann die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2} \sum_{n,s} M_s (\dot{u}_{ns})^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \sum_{s,s'} D_{nn'}^{ss'} u_{ns} u_{n's'} \quad (44)$$

auf ihre Hauptachsen transformiert werden. Hierfür entwickelt man nach den möglichen Eigenvektoren des Gitterproblems. Die Entwicklungskoeffizienten nennen man Normalkoordinaten.

$$u_{ns} = \frac{1}{\sqrt{GM_s}} \sum_{q,j} X_j(q) e^{iqna} e_s^j(q) \quad (45)$$

Nach einer Quantisierung (QM) spricht man von Phononen. Es zeigt sich, dass Phononen die eigenschaften von Bosonen besitzen.

### 3.4 Innere Energie und Zustandsdichte

Die diskreten Energiezustände können nun aufsummiert werden und ergeben die Zustandsdichte

$$D(\omega) = \sum_{q,j} \delta(\omega - \omega_j(q)) \quad (46)$$

Die Zustandsdichte gibt die Zahl der Zustände  $d\varepsilon D(\varepsilon)$  im Energieintervall  $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ , wobei die Zustandsdichte auf die Zahl der Gesamtmoden

$$2G = 2 \sum_q = \sum_{q,j} = \int d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (47)$$

normiert ist. Für genügend dichte Zustände  $G \rightarrow \infty$  kann die Summation in eine Integration überführt werden. Im folgenden wird die Phononenzustandsdichte für einatomige Kristalle in Debye-Näherung ( $\omega \approx vq$ , BZ Kugel und Erhaltung der Gesamtzahl der Zustände) bestimmt.

#### 1D Phononenzustandsdichte

$L = Ga$ , lineare Dispersionsrelation  $\omega = v_s|q|$

$$D_{Debye}^{1D}(\omega) = \sum_q \delta(\omega - v_s|q|) = \frac{L}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dq \cdot \delta(\omega - v_s|q|) \quad (48)$$

$$= \frac{L}{2\pi} \cdot 2 \int_0^{+\infty} \frac{d\omega'}{v_s} \cdot \delta(\omega - \omega') \quad (49)$$

$$= \frac{L}{\pi v_s} \cdot \Theta(\omega) \Theta(\omega_D - \omega) \quad (50)$$

wobei die Debye-Frequenz  $\omega_D$  durch die Anzahl der Moden bestimmt wird

$$\frac{L}{a} = G = \int_0^{\omega_D} d\omega D_{Debye}^{1D}(\omega) = \frac{L}{\pi v_s} \omega_D \quad (51)$$

$$\Rightarrow \omega_D^{1D} = \pi \cdot \frac{v_s}{a} \quad (52)$$

#### 2D Phononenzustandsdichte

$A = G^2 a^2$ , da die Phononen sowohl longitudinal als auch transversal auftreten, gibt es je Brillouin-Zone 2 Phononenzustände.

$$D_{Debye}^{2D}(\omega) = 2 \cdot \sum_q \delta(\omega - v_s|q|) = 2 \frac{A}{(2\pi)^2} \cdot \int \cdot d^2\mathbf{q} \cdot \delta(\omega - v_s|q|) \quad (53)$$

$$= \frac{A}{\pi} \cdot \int_0^{+\infty} \cdot \frac{d\omega'}{v_s} \frac{\omega'}{v_s} \cdot \delta(\omega - \omega') \quad (54)$$

$$= \frac{A}{\pi v_s^2} \cdot \omega \cdot \Theta(\omega) \Theta(\omega_D - \omega) \quad \propto \omega \quad (55)$$

wobei zu Polarkoordinaten  $d^2\mathbf{q} = 2\pi q dq$  übergegangen wird. Die Debye-Frequenz  $\omega_D$  wird wiederum durch die Anzahl der Moden bestimmt:

$$2G^2 = \int_0^{\omega_D} d\omega D_{Debye}^{2D}(\omega) = \frac{A}{\pi v_s^2} \frac{1}{2} \omega_D^2 \quad (56)$$

$$\Rightarrow \omega_D^{2D} = 2\sqrt{\pi} \cdot \frac{v_s}{a} \quad (57)$$

### 3D Phononenzustandsdichte

$V = G^3 a^3$ , wobei 3 Phononenzustände je BZ auftreten (1 longitudinal, 2 transversal)

$$D_{Debye}^{3D}(\omega) = 3 \cdot \sum_q \delta(\omega - v_s |q|) = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int \cdot d^3\mathbf{q} \cdot \delta(\omega - v_s |q|) \quad (58)$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{v_s^3} \omega^2 \Theta(\omega) \Theta(\omega_D - \omega) \quad \propto \omega^2 \quad (59)$$

wobei zu Kugelkoordinaten  $d^2\mathbf{q} = 4\pi q dq$  übergegangen wird. Die Debye-Frequenz  $\omega_D$  wird wiederum durch die Anzahl der Moden bestimmt.

$$\omega_D^{3D} = (6\pi^2)^{1/3} \cdot \frac{v_s}{a} \quad (60)$$

### Innere Energie

Die Innere Energie kann aus der Zustandsdichte mit der Bose-Einstein-Funktion  $g(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\varepsilon/k_B T) - 1}$  berechnet werden

$$U(T) = E_0 + \int d\varepsilon \cdot D(\varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot g(\varepsilon) \quad (61)$$

Die Integration ist dabei nicht analytisch lösbar, man beschränkt sich meist auf die zwei Grenzfälle:

$$T \rightarrow 0K \Rightarrow g(\varepsilon) \approx e^{-\varepsilon/k_B T} \quad (62)$$

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow g(\varepsilon) \approx \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon}{k_B T} - 1} = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (63)$$

### 3.5 Verallgemeinerung auf 3D

Grundgebiet  $V = G^3\Omega_0$ ,  $G^3$  Elementarzellen und Gitterpunkte,  $SG^3$  schwingende Atome, Eigenvektoren sind jetzt 3D-Vektoren (praktikabel: Komponenten in 1 longitudinale und 2 transversale Wellen zum Ausbreitungsvektor), folgende Konsequenzen

- Eigenwertproblem gibt 3S lineare homogene Gleichungen, Lösung Polynom in  $\omega^2$  vom Grad 3S. Folgende Zweige sind möglich (häufig teilweise entartet)

3 akustische	3(S-1) optische
1 longitudinal	(S-1) longitudinal
2 transversal	2(S-1) transversal

- Übergang zum Integral: Zu jedem  $\mathbf{q}$  gehört ein Volumen im reziproken Raum  $\frac{(2\pi)^3}{G^3\Omega_0} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ , für  $G \rightarrow \infty$  kann man von der Summe zum Integral übergehen:

$$\sum_{\mathbf{q}} \dots \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3\mathbf{q} \dots \quad (64)$$

- Zustandsdichte (siehe oben)
- kritische Punkte: Erhebliche Beiträge zur Zustandsdichte sind für

$$\mathbf{grad}_{\mathbf{q}} \omega_j(\mathbf{q}) = 0 \quad (65)$$

### 3.6 Spezifische Wärmekapazität des Gitters

Im klassischen Fall ergibt sich die spezifische Wärmekapazität zu

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk_b \quad \text{mit } U(V, T) = 3Nk_B T \quad (66)$$

#### Quantenmechanische Behandlung

$$U(T) = E_0 + \int d\varepsilon \cdot D(\varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot g(\varepsilon) \quad (67)$$

Aufgrund der stark unterschiedlichen Dispersion der akustischen und optischen Schwingungszweige ist es sinnvoll die Anteile aufzuspalten, so dass

$$D(\varepsilon) = D^a(\varepsilon) + D^o(\varepsilon) \quad \text{und damit} \quad C_V = C_V^a + C_V^o \quad (68)$$

**Einstein-Näherung (optischer Zweig):** Ersetzung der Dispersionsrelation durch eine feste Frequenz

$$\omega_j(\mathbf{q}) \approx \omega_j \approx \omega_0 \quad (69)$$

Die Zustandsdichte wird auf einen  $\delta$ -Peak reduziert, sodass die innere Energie mit der Temperatur wie die Bose-Einstein-Funktion variiert.

$$C_V^o(T) = 3(S - 1)G^3 k_B \quad (70)$$

Die optischen Gitterschwingungen tragen bei tiefen Temperaturen nicht zur Wärmekapazität bei.

**Debye-Modell (akustischer Zweig):** Lineare Approximation der Dispersionsrelation mit der Schallgeschwindigkeit bis zur Debye-Frequenz (Stoffabhängigkeit, obere Grenzfrequenz)

$$\omega_j(\mathbf{q}) \approx v_j |\mathbf{q}| \approx vq \quad (71)$$

Für die Zustandsdichte ergibt sich

$$D^a(\varepsilon) = 3G^3 \frac{3}{\hbar\omega_D^3} \varepsilon^2 \Theta(\hbar\omega_D - \varepsilon) \Theta(\varepsilon) \quad (72)$$

und schließlich für die spezifische Wärmekapazität

$$C_V^a(T) = 3G^3 k_b \frac{4\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (73)$$

Dies entspricht dem bekannten Debyeschen  $T^3$ -Gesetz für tiefe Temperaturen ( $T < \Theta_D$ , bei Metallen bis einige hundert  $K$  erfüllt)

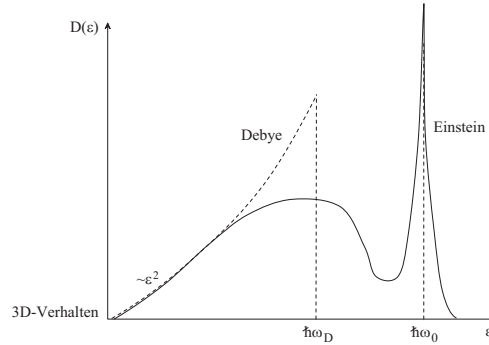
	akustische Phononen	optische Phononen	$a + o$ in 3D
Näherung	Debye $\omega_j(\mathbf{q}) \approx v_s q$	Einstein $\omega_j(\mathbf{q}) \approx \omega_0$	
tiefe Temp.	$C_V^a(T) \sim T^3$	$C_V^o(T) \approx 0$	$C_V(T) \sim T^3$
hohe Temp.	$C_V^a(T) = nG^n k_B$	$C_V^o(T) = n(S - 1)G^n k_B$	$C_V(T) = 3SG^3 k_B$

### 3.7 Lichtstreuung

Inelastische Streuung durch Absorption oder Emission eines Phonons, dabei sind Impuls- und Energiesatz zu beachten. Betrachtete werden nur Lichtstreuungsprozesse mit Frequenzverschiebung.



Abbildung 2: Zustandsdichte von metallischem Cu, gestrichelt eingezeichnet die entsprechenden Näherung im Debye- und Einstein-Fall



**Raman-Streuung (optische Phononen):** Für Licht (VIS) gilt  $|\mathbf{K}| \ll \frac{2\pi}{a}$ , so dass nur eine sehr kleine Frequenzverschiebung gemessen werden kann und nur Phononen aus dem Zentrum der BZ ( $\mathbf{q} \approx 0$ ) angeregt werden. Die kleine Frequenzverschiebung  $\pm\omega$  erzeugt zwei Nebenmaxima im Spektrum, dabei bezeichnet man die  $+\omega$  als Stokes- und  $-\omega$  als anti Stokes-Streuung.

$$|\Omega - \Omega'| = \omega_j(\mathbf{q}) \approx 2k \sin(\varphi/2) \quad (74)$$

**Brillouin-Streuung (akustische Phononen):** Die akustischen Phononen führen zu sehr kleinen Frequenzverschiebungen, die nur schwer aufgelöst werden können.

$$|\Omega - \Omega'| = \omega_j(\mathbf{q}) \approx vq \approx 2\Omega \frac{v}{c} \sin(\varphi/2) \quad (75)$$

## 4 Elektronen in idealen Kristallen

### 4.1 Freies Elektronengas

**Einfachste Näherung:** Valenzelektronen als Gas freier Elektronen (keine Streuung an Ionenrümpfen, keine Elektron-Elektron-WW, Jellium-Modell)

**QM-Betrachtung:** ergibt aus der stationären Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (76)$$

die allgemeine Lösung  $\psi(x) \propto e^{i\mathbf{k}\vec{x}}$  (Eigenwerte  $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2$ ) auf dem beschränkten Gebiet  $V = L_x L_y L_z$  mit Born-v. Karman-Randbedingungen  $e^{ik_\alpha L_\alpha} = 1$  und  $k_\alpha = \frac{2\pi}{L_\alpha} n_\alpha$

**Elektronen-Zustandsdichte:** Summe über alle möglichen Zustände auf einer Energiefläche  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$D^{3D}(\varepsilon) = \sum_{m_s} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})) \quad (77)$$

$$= \underbrace{2}_{\text{Spins}} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \underbrace{\int d^3\mathbf{k} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k}))}_{\Sigma \rightarrow f} \quad (78)$$

$$= 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \underbrace{4\pi \cdot \int_0^\infty dk \cdot k^2}_{\text{Kugelkoordinaten}} \cdot \left( \varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \quad (79)$$

$$= \frac{V}{\pi^2} \cdot \int_0^\infty d\varepsilon' \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot \varepsilon'^{-1/2} \cdot \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \cdot \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (80)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \cdot \Theta(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon} \quad (81)$$

Analog für 2D und 1D

$$D^{1D}(\varepsilon) = \frac{L}{\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \cdot \Theta(\varepsilon) \sim 1/\sqrt{\varepsilon} \quad (82)$$

$$D^{2D}(\varepsilon) = \frac{A}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right) \cdot \Theta(\varepsilon) \sim \text{const} \quad (83)$$

**Fermi-Energie:** Für das ganze Ensemble ergibt sich eine Gesamtzahl der Elektronen mit der spektralen Verteilung  $D(\varepsilon)$  (Strukturabhängigkeit) und der thermischen Verteilung (Abhängigkeit der Temperatur)

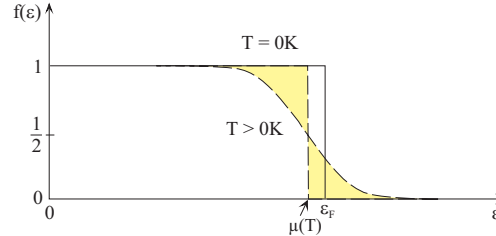
$$N = \int d\varepsilon \cdot D(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon) \quad (84)$$

Für  $T \rightarrow 0K$  geht  $f(\varepsilon) \rightarrow \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$ , wobei die Fermi-Energie

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_F^2}{2m} \quad (85)$$

die maximale Energie darstellt, wenn alle Zustände (bei  $T = 0K$ ) besetzt sind. Ferner lässt sich der Fermi-Wellenvektor  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ , die Fermi-Geschwindigkeit  $v_F = \frac{\hbar}{m} k_F$  und die Fermi-Temperatur  $k_B T_F = \varepsilon_F$  definieren.

Abbildung 3: Fermi-Verteilung in Abhängigkeit von der Temperatur



**Fermi-Dirac-Verteilung:** für endliche Temperaturen

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T) + 1} \quad (86)$$

geht für  $T \rightarrow 0K$  in die Sprungfunktion  $\Theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$  über. Für  $T > 0K$  zeigt sich eine Auswaschung der Sprungfunktion um die Fermi-Energie in einem Intervall von ungefähr  $2k_B T$ .

## 4.2 Spezifische Wärme des Elektronengases

Das Elektronengas führt zu einer kleinen Änderung der inneren Energie durch die Aufweichung der Sprungfunktion für  $T = 0K$ .

Es ergibt sich bei tiefen Temperaturen ein linearer Beitrag zur Wärmekapazität durch das Elektronengas.

$$C_V^{e^-}(T) = k^2 T D(\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{3} \propto T$$

## 4.3 Elektrostatische Abschirmung

Das Elektronengas reagiert auf Zusatzladungen durch Umverteilung. Bei positiven Zusatzladungen spricht man von einer Abschirmung, ohne Elektronengas ergibt sich ein Störpotential

$$\delta V(r) = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r}$$

das jedoch durch das Elektronengas zu

$$\delta U(\mathbf{x}) = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} \frac{4\pi}{q^2} \frac{1}{\varepsilon(q)}$$

verformt wird.  $\delta U$  wird dabei als Yukawa-Potential bezeichnet und beinhaltet die Thomas-Fermi-Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon(q) = 1 + \frac{1}{(\lambda q)^2}$ .

## 4.4 Wirkung äußerer Felder

**statische Leitfähigkeit:** Ein angelegtes elektrisches Feld beschleunigt Elektronen in  $\mathbf{E}$ -Richtung. Allerdings führen Stöße dazu, dass das  $\mathbf{E}$ -Feld effektiv nur zwischen zwei Stößen (mit zeitlichem Abstand: Stoßzeit  $\tau$ ) wirkt.

$$m \frac{d}{dt} \mathbf{v}(t) = -\frac{m}{\tau} \mathbf{v} - e \mathbf{E} \quad (87)$$

Für  $t \gg \tau$  ergibt sich eine stationäre Lösung  $\dot{\mathbf{v}} = 0$  mit der konstanten Geschwindigkeit  $\mathbf{v} = -\frac{e\tau}{m} \mathbf{E}$ , worüber sich die statische Leitfähigkeit  $\sigma_0$  oder der spezifische Widerstand  $\rho$  ergibt

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n \tau}{m} = \frac{1}{\rho} \quad (88)$$

Ferner kann die mittlere freie Weglänge  $l$  mit der Fermigeschwindigkeit (Leitungselektronen sind beweglichsten Elektronen, entsprechend höchste Geschwindigkeit in Näherung  $v_F$ ) oder die Beweglichkeit der Elektronen  $\mu_0$  definiert werden.

$$l = v_F \tau \quad \text{und} \quad \mu_b = \frac{|e|}{m} \tau \quad \text{mit} \quad \mathbf{v} = \mu_b \mathbf{E} \quad (89)$$

**dynamische Leitfähigkeit:** Obiges Ergebnis lässt sich für zeitliche veränderliche Felder  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} e^{-i\omega t}$  verallgemeinern, wobei die Elektronen erzwungene Schwingungen vollführen

$$m \frac{d}{dt} \mathbf{v}(t) = -\frac{m}{\tau} \mathbf{v} - e \mathbf{E} e^{-i\omega t} \quad (90)$$

Mit dem Lösungsansatz  $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v} e^{-i\omega t}$  ergibt sich für die Stromdichte  $\mathbf{j}$

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}(t) = \underbrace{\frac{e^2 n \tau}{m}}_{\sigma_0} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \mathbf{E} = \sigma(\omega) \mathbf{E} \quad (91)$$

Für optische Frequenzen und nicht zu hohe Temperaturen ( $\omega\tau \gg 1$ ) dominiert der imaginäre Anteil. Aus den Maxwell-Gleichungen folgt eine Wellengleichung mit der komplexen dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega)$

$$\Delta_x \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \underbrace{\left( 1 + \frac{i}{\omega \varepsilon_0} \sigma(\omega) \right)}_{\varepsilon(\omega)} \mathbf{E} = 0 \quad (92)$$

Mit Einführung der Plasmafrequenz  $\omega_p^2 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\tau} = \frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m}$  erhält man die Drude-Formel

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} \quad (93)$$

sowie für senkrechten Einfall das Reflexionsvermögen (Fresnel-Formel)

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (94)$$

**Magnetfeld:** Die verallgemeinerte Lorentz-Kraft  $-e[\mathbf{E} + \mathbf{v}(t) \times \mathbf{B}]$  liefert für ein schwaches Magnetfeld in z-Richtung ( $\omega_c\tau < 1$  und  $k_B T \gg \hbar\omega_c$  mit Zyklotronfrequenz  $\omega_c = eB/m$ ) einen dynamischen Leitfähigkeitstensor

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2\tau^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c\tau & 0 \\ \omega_c\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \omega_c\tau \end{pmatrix} \quad (95)$$

Eine wichtige Konsequenz der Nichtdiagonalelemente in der **Hall-Effekt**, also eine seitliche Ablenkung von freien Ladungsträgern. Bei einem z-Magnetfeld, werden die Ladungsträger in x-Richtung abgelenkt. Ein Gegenfeld wird zur Messung des Magnetfeldes angelegt, das das ohmsche Gesetz  $U_H = R_H I$  mit  $R_H = \frac{B}{enL_z}$  erfüllt.

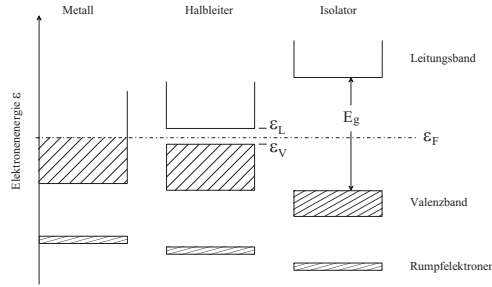
Bei näherer Betrachtung zeigt sich kein kontinuierlicher Hall-Widerstand mit steigender Magnetfeldstärke, sondern ein quantisierter Widerstand  $R_H = \frac{1}{i} \frac{\hbar}{e^2}$  (**Quanten-Hall-Effekt**)

## 4.5 Elektronen im period. Potential: Bandstruktur

Zur Lösung eines Problems mit  $10^{23}$  Teilchen werden folgende Näherungen gemacht

- adiabatische Näherung: instantane Elektronenverteilung auf Kernkonfiguration
- Beschränkung auf Valenzelektronen: Da die Rumpfelektronen i.A. fest an den Kern gebunden sind, werden die Kristalleigenschaften durch die Valenzelektronen entscheidend beschrieben.
- Einelektronennäherung: In der Hartree-Näherung werden quantenmechanische Effekte (Austausch, Korrelation,  $e^-$ -WW) vernachlässigt und die Elektronen-Bewegung im Feld aller anderen Elektronen beschrieben.

Abbildung 4: Schematische Bandstruktur für Leiter (halb besetztes Leitungsband), Halbleiter (Energie-Gap um die Fermienergie) und Isolatoren (großes Energie-Gap gegen die thermische Energie)



$$H_ges = \sum_i^N H(\mathbf{x}_i) \quad \text{mit } H(\mathbf{x}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x + V(\mathbf{x}) \quad (96)$$

Man gelangt auch für das Vielteilchensystem zur Einelektronen-Schrödinger-Gleichung, die nun Bloch-Gleichung genannt wird. Aus der Gitterperiodizität ( $V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x} + \mathbf{R})$ ,  $\mathbf{R} \in \text{Bravais-Gitter}$ ) ergibt sich für die Eigenfunktionen  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  und als Lösung die Bloch-Funktionen mit dem gitterperiodischen Bloch-Faktor  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$

$$\Psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})u_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (97)$$

Dabei wurde der Wellenvektor auf eine Brillouin-Zone beschränkt und die Quantenzahl  $\nu$  als Bandindex eingeführt. Man spricht bei festem  $\nu$  von einem Energieband  $\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k})$ , wenn der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  die BZ durchläuft.

### Allgemeines zur Energiebandstruktur

**Leiter / Isolator:** Hängt von der Bestzung der Energiebänder ab. Ist ein Band vollständig mit Elektronen gefüllt, so können diese Elektronen nicht am Stromtransport teilnehmen, da Leitungselektronen kinetische Energie aufnehmen müssen. In einem voll besetzten Band ist die aber nicht mehr möglich, da bereits alle möglichen Zustände besetzt sind. Nur Festkörper mit teilweise besetztem Energieband können Leiter sein. Das oberste vollständig gefüllte Band heißt Valenzband, das darüber liegende Leitungsband.

**Symmetrie und Entartung:** • Sternentartung: Punktgruppensymme-

trie  $\{\alpha, 0\}$  verknüpft physikalisch äquivalente aber räumlich verschiedene Punkte. XXX

- Zeitumkehrsymmetrie: Es gilt immer  $\varepsilon_\nu(\mathbf{k}) = \varepsilon_\nu(-\mathbf{k})$ , womit der  $\Gamma$ -Punkt immer ein kritischer Punkt ist. Gilt nur für leichte Elemente, sonst Spin-Bahn-WW.
- Bandüberlappung: Zufällige Überlappung
- Bandentartung: Aus Symmetriegründen gibt es meist an speziellen Punkten  $\varepsilon_\nu(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\nu'}(\mathbf{k})$ . Meist Rudiment der Entartung bei freien Atomen.
- Spinentartung: Für leichte Elemente relativistische Effekte vernachlässigbar, Potential hängt nicht vom Spin ab.

**Zustandsdichte:** Analoges Vorgehen wie bei Phononen und freien Elektronen, Spinentartung gibt Faktor 2

$$D(\varepsilon) = 2 \sum_{\nu, \mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_\nu(\mathbf{k})) = \frac{V}{4\pi^2} \sum_{\nu} \int_{\varepsilon_\nu(\mathbf{k})=\varepsilon} \frac{df}{\mathbf{grad}_k \varepsilon_\nu(\mathbf{k})} \quad (98)$$

**Effektive Masse:** An kritischen Punkten kann die Dispersionrelation entwickelt werden, wobei die zweiten Ableitungen auf einen Tensor der reziproken effektiven Masse für das Band  $\nu$ . Dieser Tensor ist symmetrisch und kann damit auf Hauptachsenform transformiert werden.

$$\varepsilon_\nu(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{u}}(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \left\{ \frac{1}{m_\nu(\mathbf{k}_0)} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \right\} \quad (99)$$

$$\left\{ \frac{1}{m_\nu(\mathbf{k}_0)} \right\}_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} \varepsilon_\nu(\mathbf{k}) \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \quad (100)$$

Die Massen werden nun durch die effektiven Massen in der Nähe der kritischen Punkte ersetzt, da sie positiv wie auch negativ sein können, gibt es vier Arten von kritischen Punkten und damit van-Hove-Singularitäten der Zustandsdichte:

- $M_0$ : Bandminimum, alle effektiven Massen  $> 0$ , flächen konstanter Energie sind Ellipsoide
- $M_1$ : Sattelpunkt, ein  $m_{i^*} < 0$ , einschalige Hyperboloide
- $M_1$ : Sattelpunkt, zwei  $m_{i^*} < 0$ , zweischalige Hyperboloide
- $M_1$ : Bandmaximum, alle  $m_{i^*} < 0$ , Ellipsoide

Die Dichte der Zustände wird durch die Bandkrümmung (d.h. die Größe der effektiven Massen) bestimmt.

Man findet für das Band  $\nu$  am kritischen Punkt  $\mathbf{k}_0$  im Hauptachsensystem des effektiven Massentensors für Maxima und Minima folgenden Beitrag für die Zustandsdichte:

$$D_{Extr.}(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{|m_x m_y m_z|} \sqrt{|\varepsilon - \varepsilon_\nu(\mathbf{k}_0)|} \Theta(\pm[\varepsilon - \varepsilon_\nu(\mathbf{k}_0)]) \quad (101)$$

## 4.6 Methoden zur Berechnung von Bandstrukturen

### Methode der starken Bindung

Man nimmt an, dass die Elektronen stark an die Atome gebunden sind. Damit kann das Problem in Eigenfunktionen des freien Atoms  $\varphi_i$  entwickelt werden. (LCAO - linear combination of atomic orbitals)

$$\chi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{G^{3/2}} \sum_{\mathbf{R}} \exp i\mathbf{k}\mathbf{R} \varphi_i(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \quad (102)$$

Man findet schließlich die Bänder als modifizierte atomare Niveaus.

$$\varepsilon_\nu(\mathbf{k}) = \delta_{\nu j} \{ \varepsilon_j + \beta_{jj}(0) + \sum_{\mathbf{R}} \cos(\mathbf{k}\mathbf{R}) \beta_{jj}(\mathbf{R}) \} \quad (103)$$

Das atomare Niveau wird also durch die intraatomaren WW  $\beta_{jj}(0)$  negativ verschoben (core level shift). Das Rumpfpotential wirkt also stärker, da die Valenzelektronen durch die chemische Bindung delokalisiert werden. Die interatomare WW  $\beta_{jj}(\mathbf{R})$  hebt die  $G^3$ -fache Entartung der atomaren Niveaus auf, es kommt zur Dispersion des Bandes (Bandcharakter).

### Methode fast freier Elektronen

Die Elektronen sind nun nur schwach an die Atomrümpfe gebunden, das Kristallpotential variiert nur leicht um seinen räumlichen Mittelwert. Damit können die Eigenzustände des Kristalls direkt nach den Eigenfunktionen des Elektronen-Problems entwickelt werden. Bei der Lösung kann das Überlappungsintegral durch Kronecker-Symbole ersetzt werden, womit sich der große Vorteil der Entwicklung in ebene Wellen zeigt.

(Rechnungen hierzu ab Seite 138 im Festkörper-Skript)



- 5 Halbleiter
- 6 Optische und dielektrische Eigenschaften
- 7 Supraleitung
- 8 Magnetismus