

5 Elektronen in Festkörpern

Die Eigenschaften von Metallen werden ganz wesentlich durch quasifreie Elektronen bestimmt. Metalle enthalten zwei Arten von Elektronen: Die Valenzelektronen, die in tief sitzenden Orbitalen an den Gitteratomen lokalisiert sind, und die praktisch frei beweglichen Leitungselektronen, die viele der bekannten Eigenschaften von Metallen bestimmen. Entscheidend für die Bewegung dieser Elektronen ist das Potential, in dem sie sich befinden. Dabei werden die positiv geladenen Atomrümpfe meist als ortsfest angenommen; sie bilden ein streng periodisches Potential. Um die Bewegung der vielen Elektronen in diesem Potential geeignet beschreiben zu können, wird oft die Vereinfachung des Ein-Elektron-Modells benutzt. Dabei wird die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen in Form eines gemittelten Potentials berücksichtigt, das für jedes Elektron gleich ist.

Die einfachste Form eines gemittelten Potentials ist ein über den gesamten Kristall konstantes Potential, das auf das Modell des freien Elektronengases führt. In diesem Modell lassen sich vergleichsweise einfach Eigenschaften wie die spezifische Wärme und Wärmeleitung von Metallen beschreiben. Macht man dagegen einen räumlich periodischen Ansatz für das Potential, berücksichtigt also die Ladungen der ortsfesten Atomrümpfe, so gelangt man zum Bändermodell. In diesem Modell lassen sich z.B. die elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen Materialien wie Isolatoren, Halbleiter und Metalle gut erklären.

5.1 Freies Elektronengas

Beim Modell des freien Elektronengases behandelt man die Elektronen als Teilchen mit Wellencharakter, also als quantenmechanische Teilchen. Der Einfluss der Ionenrümpfe wird vernachlässigt. Für frei im Kristall bewegliche Elektronen erhält man ebene Wellen als Eigenzustände. Verwendet man weiter periodische Randbedingungen, so gelangt man zu normierbaren Eigenfunktionen.

Zur Berechnung der Zustandsfunktionen und Energieeigenwerte wird zunächst das eindimensionale Problem behandelt. Die Elektronen befinden sich in einem Potentialtopf der Breite L und dem Potential $U = 0$ im Intervall $[0, L]$; außerhalb ist das Potential unendlich hoch. Der Hamilton-Operator enthält die kinetische Energie

$$H = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind ebene Wellen

$$y_k = \exp(i k x)$$

$$y_k = \sin(k x) + \cos(k x)$$

mit den Eigenwerten

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

Das Potential habe periodische Randbedingungen

$$\mathbf{y}(0) = \mathbf{y}(L)$$

so dass wir normierte Lösungen erhalten

$$\mathbf{y}_n = A \sin(n\mathbf{p} x/L)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\mathbf{p}}{L} \right)^2$$

Jeder Energiezustand kann nach dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden.

Nun wird der Potentialtopf auf drei Dimensionen mit den Kantenlängen (a,b,c) erweitert. Der Hamilton-Operator lautet dann

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$$

und die periodischen Randbedingungen

$$\mathbf{y}(x, y, z) = \mathbf{y}(x + L, y, z) = \mathbf{y}(x, y + L, z) = \mathbf{y}(x, y, z + L)$$

Dies führt auf die folgenden Zustände und Energien

$$\mathbf{y}_n = A \sin(n_x \mathbf{p} x/L) \sin(n_y \mathbf{p} y/L) \sin(n_z \mathbf{p} z/L)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \mathbf{p}^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

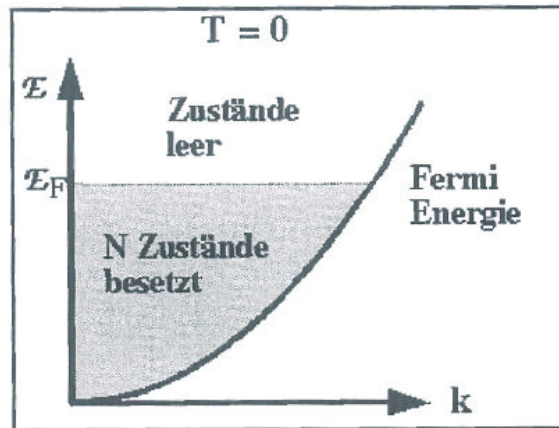
Alternativ kann man zur Beschreibung komplexe Zustände benutzen:

$$\mathbf{y}_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$\vec{k} = \frac{2\mathbf{p}}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

Wegen des endlichen Volumens $V = L^3$ sind die Zustände normierbar und die k -Werte lauten dann

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\mathbf{p}}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned}$$



Dies sind die Basisfunktionen der Elektronen in einem Kristall der Kantenlänge L . Die Energie steigt quadratisch mit $|\vec{k}|$ an. Im Grundzustand für $T = 0$ sind N Elektronen auf die $N/2$ niedrigsten Energien verteilt. Die für $T = 0$ maximal mögliche Energie ist die Fermi-Energie E_F und die zugehörige Wellenzahl ist k_F . Die besetzten Zustände füllen also im reziproken Raum eine Kugel mit dem Volumen V_k aus:

$$V_k = \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

Die Anzahl der Elektronen N in dieser Kugel ist wegen des Spins gleich der doppelten Zahl der Zustände. Das Zustandsvolumen ist wieder $V_z = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$, siehe Kap. 4.2.2. Daher gilt

$$N = 2 \frac{V_k}{V_z} = 2 \frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V k_F^3}{3\pi^2}$$

Hieraus erhält man für den Kugelradius k_F und die Fermi-Energie E_F

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

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

Die Fermi-Energie hängt also von der Dichte N/V der Zustände ab. Häufig parametrisiert man die Fermi-Energie in der Form

$$k_B T_F = E_F$$

mit typischen Fermi-Temperaturen $T_F \gg 10^5$ K. Da übliche Temperaturen von Festkörpern stets klein gegen die Fermi-Temperaturen sind, braucht man bei der Größe von E_F die Temperatur meist nicht zu berücksichtigen.

Tab. 3.1 Elektronenzahldichte, Fermi-Energie und Fermi-Temperatur für freie Elektronen in einigen Metallen

	Wertigkeit	Elektronenzahldichte [10^{22}cm^{-3}]	Fermi-Energie [eV]	Fermi-Temperatur [K]
Li	1	4,70	4,72	54800
Rb	1	1,15	1,85	21500
Cu	2	8,45	7,00	81200
Au	1	5,90	5,51	63900
Be	2	24,20	14,14	164100
Zn	2	13,10	9,39	109000
Al	3	18,06	11,63	134900
Pb	4	13,20	9,37	108700

Zum Abschluss soll noch die Dichte der Zustände im Energieraum berechnet werden. Die Anzahl der Zustände mit Wellenzahlen kleiner k ist

$$N_k = \frac{V k^3}{3 \mathbf{p}^2}$$

Dann ist die Zustandsdichte im k -Raum

$$Z(k) = \frac{dN}{dk} = \frac{k^2}{\mathbf{p}^2} V$$

Ersetzen wir k durch die Energie $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ so erhalten wir

$$N_E = V \frac{(2mE)^{3/2}}{3\mathbf{p}^2 \hbar^3}$$

und damit die Zustandsdichte im Energieraum

$$Z(E) = \frac{dN_E}{dE} = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\mathbf{p}^2 \hbar^3} \sqrt{E}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmter Zustand der Energie E bei der Temperatur T besetzt ist, wird durch die Fermi-Verteilung angegeben

$$f_o(E, T) = \frac{1}{\exp((E - E_F) / k_B T) + 1}$$

Die Energie E beschreibt hier diskrete Energiewerte.

5.1.1 Thermische Energie der Elektronen

Nach der klassischen Theorie nach Drude, bei der die kinetische Energie wie bei Gasteilchen gerade gleich $3/2 N k_B T$ betragen sollte, würde man deutlich höhere Werte für die Energiezunahme bei Temperaturerhöhung erwarten, als experimentell beobachtet wird. Tatsächlich können nur solche Elektronen Energie aufnehmen, die im Bereich des Fermi-Niveaus liegen, da für alle anderen, energetisch tiefer liegenden Elektronen die benachbarten

Orbitale besetzt sind. Die gesamte Energie des Elektronengases wird beschrieben durch

$$U = \int_0^{\infty} E f_o(E, T) Z(E) dE$$

mit der Zustandsdichte Z und der Besetzungswahrscheinlichkeit f_o .

Für die Berechnung der spezifischen Wärme ist die Änderung von U mit der Temperatur T entscheidend. Daher formen wir den Ausdruck für U um:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\infty} E f_o(E, T) Z(E) dE \\ &= \int_0^{\infty} (E - E_F) f_o(E, T) Z(E) dE + E_F \underbrace{\int_0^{\infty} f_o(E, T) Z(E) dE}_{= N = \text{const.}} \end{aligned}$$

Hier wird ausgenutzt, dass die Gesamtzahl N der Elektronen bei jeder Temperatur konstant ist:

$$N = N(T) = N(0) = \int_0^{\infty} f_o(E, T) Z(E) dE = \int_0^{E_F} Z(E) dE$$

Die spezifische Wärmekapazität ist dann

$$\begin{aligned} c &= \frac{1}{M} \frac{dU}{dT} \\ &= \frac{1}{M} \int_0^{\infty} (E - E_F) Z(E) \frac{d}{dT} (f_o(E, T)) dE \end{aligned}$$

mit der Masse M des Festkörpers. Da nur Elektronen im Bereich des Fermi-Niveaus beitragen und die Zustandsdichte in diesem Bereich nahezu konstant ist, d.h. $Z(E) \approx Z(E_F)$, folgt

$$c = \frac{1}{M} Z(E_F) \int_0^{\infty} \frac{(E - E_F)^2}{k_B T^2} \frac{\exp((E - E_F)/k_B T)}{(\exp((E - E_F)/k_B T) + 1)^2} dE$$

Für das Integral gilt mit $x = (E - E_F) / k_B T$

$$\int_0^{\infty} \frac{e^x x^2}{(e^x + 1)^2} dx \cong \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x x^2}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\mathbf{p}^2}{3}$$

Für die Zustandsdichte $Z(E_F)$ erhält man durch Einsetzen den Wert

$$Z(E_F) = \frac{3N}{2 k_B T_F}$$

und damit die spezifische Wärmekapazität

$$c = \frac{1}{M} \frac{\mathbf{p}^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

Der Beitrag der Leitungselektronen zur molaren Wärme ist dann

$$C_m^e = \frac{p^2}{2} \frac{N_A}{N_G} N k_B \frac{T}{T_F}$$

mit der Anzahl der Mole N_A / N_G des Körpers. Vergleicht man diese Größe mit dem Beitrag der Phononen mit Hilfe der Abschätzung

$$C_m^e = \frac{p^2}{2} \frac{N_A}{N_G} \underbrace{N k_B}_R \frac{T}{T_F} \ll C_m = 3 R$$

so wird klar, dass für Temperaturen $T \ll T_F$ der phononische Anteil deutlich überwiegt. Erst bei sehr tiefen Temperaturen wird der elektrische Beitrag vergleichbar groß. Benutzt man für Phononen das Debyesche T^3 -Gesetz, so ist die gesamte Molwärme von der Form

$$C_{m, ges} = \frac{p^2}{2} \frac{N}{N_G} R \frac{T}{T_F} + \frac{12 p^2}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

$$= a \cdot T + b \cdot T^3$$

Trägt man also $C_{m, ges} / T$ auf gegen T^2 so erhält man eine Gerade.

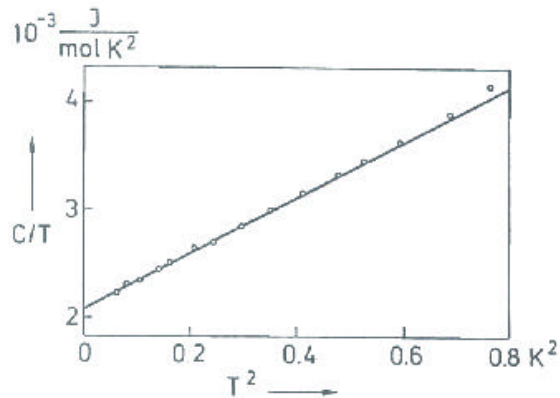


Fig. 3.1 Experimentelle Werte der Molwärme C von Kalium für tiefe Temperaturen. Aufgetragen ist C/T gegen T^2 (nach Lien, W.H.; Phillips, N.E.: Phys.Rev. 133A(1964)1370).

5.1.2 Wärmeleitung von Metallen

In Metallen überwiegt fast immer der Beitrag der Leitungselektronen zur Wärmeleitung. Benutzt wird wieder der aus der kinetischen Gastheorie bekannte Ansatz für die Wärmeleitfähigkeit

$$l = \frac{1}{3} r_m c v_s \Lambda$$

mit der Dichte $r_m = M / V$ und der spezifischen Wärmekapazität c .

Nur die Elektronen im Bereich der Fermi-Kante tragen zur Wärmeleitung bei, so dass man die Geschwindigkeit v_s durch die Fermi-Energie ausdrücken kann:

$$v_s = \sqrt{2m E_F}$$

Schreibt man weiter für die Elektronenzahldichte $n = N_e / V$ und die freie Flugzeit $t = L / v_s$ zwischen zwei Stößen, so erhält man für die Wärmeleitfähigkeit den Ausdruck

$$\lambda = \frac{p^2}{3} \frac{nk_B^2 T t}{m}$$

Auch wenn in diesem einfachen Modell die Bandstruktur vernachlässigt wird, beschreibt dieser Ausdruck zumindest bei höheren Temperaturen die experimentellen Befunde richtig.

5.1.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wird hier zunächst im Bild freier Elektronen diskutiert. Elektrischer Strom beruht auf der Bewegung der freien Elektronen im Metall. Die Reaktion der Elektronen auf ein elektrisches Feld bestimmt den Zusammenhang von Strom und angelegter Spannung. Die Kraft auf ein (freies) Elektron im elektrischen Feld lautet

$$\vec{F} = m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \vec{E}$$

und bewirkt eine gleichmäßige Beschleunigung. Im Impulsraum gilt dann

$$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = -e/\hbar \vec{E} t$$

Ein einzelnes Elektron kann, außer direkt an der Fermi-Kante, nicht beschleunigt werden. Da die Felder auf alle Elektronen wirken, wird jedoch die gesamte Fermi-Kugel beschleunigt.

Elektronen werden so lange beschleunigt, bis sie bei Stößen mit dem Gitter ihre kinetische Energie in Form von thermischer Energie, d.h. zur Phononenanregung abgeben. Ist t die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, so erreichen die Elektronen im Mittel den Impuls

$$d\vec{k} = -e/\hbar \vec{E} t$$

Die Fermi-Kugel wird also im k -Raum um $d\vec{k}$ verschoben. Für die Geschwindigkeit der Elektronen gilt

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m_e} = -\frac{e \vec{E} t}{m_e}$$

und damit folgt für die Stromdichte \vec{j}

$$\vec{j} = -e n \vec{v} = n e^2 t \vec{E} / m_e$$

mit n als Dichte der Leitungselektronen.

Die Proportionalitätskonstante ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit

$$\mathbf{s} = n e^2 \mathbf{t} / m_e$$

Entscheidend ist also die Zeit \mathbf{t} oder die freie Weglänge der Elektronen zwischen zwei Stößen. Letztere hat typische Werte von einigen hundert Angström und kann in hochreinen Metallen bei tiefen Temperaturen einige cm betragen. In der bisherigen Beschreibung wurde jedoch noch nicht berücksichtigt, dass die Zeit \mathbf{t} für Kristallelektronen durchaus verschieden sein kann und insbesondere von der Energie abhängt. Auch wurde für die Masse m die Masse freier Elektronen angesetzt, was nicht der wirklichen Situation entspricht. Im Abschnitt 5.3 soll daher ein verfeinertes Bild der elektrischen Leitfähigkeit entwickelt werden, welches die Bandstruktur der Metalle berücksichtigt.

Für das Verhältnis von Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit erhält man das Wiedemann-Franz-Gesetz

$$\frac{\mathbf{l}}{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{p}^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

Beiträge zum spezifischen Widerstand \mathbf{r} liefern die Streuung an Phononen und die Streuung an Kristallfehlern

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\mathbf{s}} = \mathbf{r}_{ph} + \mathbf{r}_{def}$$

Bei niedrigen Temperaturen tragen nur Kristalldefekte zum Widerstand bei. Erst bei höheren Temperaturen treten Stoßprozesse mit Phononen auf, wobei Energie- und Impulserhaltung gelten

$$E_k = E_{k'} \pm \hbar \omega(\bar{q})$$

$$\bar{q} = \bar{k} - \bar{k}'$$

Praktisch werden nur Elektronen mit Energien in der Nähe der Fermi-Kante gestreut, da nur hier freie Zustände zur Verfügung stehen. Für die Elektronen ist die Streuung dabei nahezu elastisch ($E_{\bar{k}} \approx E_{\bar{k}'} \approx 10 \text{ eV} \gg k_B T$)

Die Zahl der Streuprozesse ist proportional zur Anzahl der Phononen

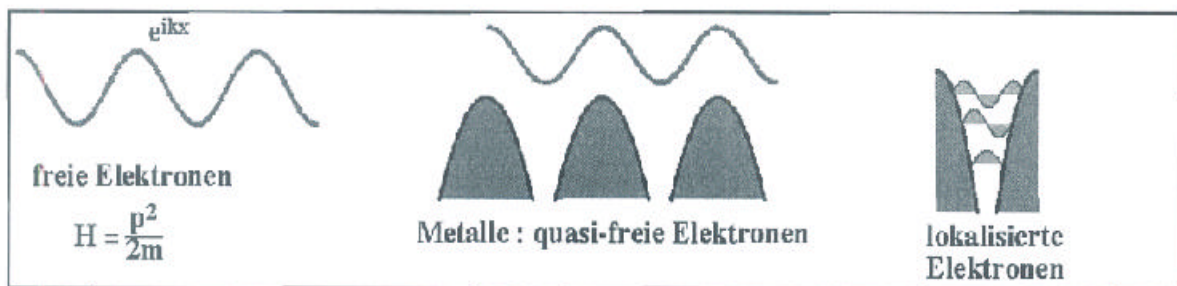
$$\mathbf{r}_{ph} \propto \bar{n} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} \approx \frac{1}{1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1} = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$$

Diese Näherung gilt für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur. Der elektrische Widerstand nimmt also mit der Temperatur zu.

5.2 Bändermodell

Das Modell des freien Elektronengases vernachlässigt die Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den Atomrümpfen vollständig. Trotzdem sind verschiedene Eigenschaften wie Wärmekapazität oder Wärmeleitung mit diesem Modell gut erklärbar. Diskrepanzen mit der experimentellen Wirklichkeit treten aber insbesondere bei der Erklärung von elektrischer Leitfähigkeit, dem Halleffekt oder der Wärmekapazität bei sehr tiefen Temperaturen auf.

Die meisten Differenzen können durch Hinzunahme eines periodischen Potentials der Atomrümpfe erklärt werden. Während im Modell der freien Elektronen der Hamilton-Operator eine Funktion des Impulsoperators ist und die Eigenfunktionen daher nicht-lokalisierete ebene Wellen sind, dominiert für isolierte Atome die potentielle Energie den Hamilton-Operator. Dementsprechend sind die zugehörigen Eigenfunktionen lokalisiert. Ein realer Kristall befindet sich zwischen diesen beiden Extremen: Die kinetische Energie fördert die Delokalisierung, die potentielle Energie die Lokalisierung. Im folgenden Bändermodell nähert man sich dieser "Wirklichkeit" von der Seite der freien Elektronen und betrachtet das Coulomb-Potential der Atomrümpfe als Störung.



Ein räumlich periodischer Ansatz für das Potential im Kristall führt zum Bändermodell der Festkörper. Im Hamilton-Operator wird zusätzlich das periodische Potential $U(\vec{r})$ berücksichtigt:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right) \mathbf{y}(\vec{r}) = E \mathbf{y}(\vec{r})$$

Sowohl das Potential als auch der gesamte Hamilton-Operator sind invariant gegen eine Translation \vec{R} im Kristallgitter. Man kann ganz allgemein zeigen, dass die Eigenfunktionen $\mathbf{y}(\vec{r})$ sich bei einer Translation um \vec{R} um einen konstanten Faktor $f(\vec{R})$ ändern:

$$\mathbf{y}(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{R}) \mathbf{y}(\vec{r})$$

woraus unmittelbar die folgende Beziehung folgt

$$f(\vec{R}_1 + \vec{R}_2) = f(\vec{R}_1) f(\vec{R}_2)$$

und damit die Lösungsfunktionen $f(\vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$ mit dem Wellenvektor \vec{k} der Elektronen.

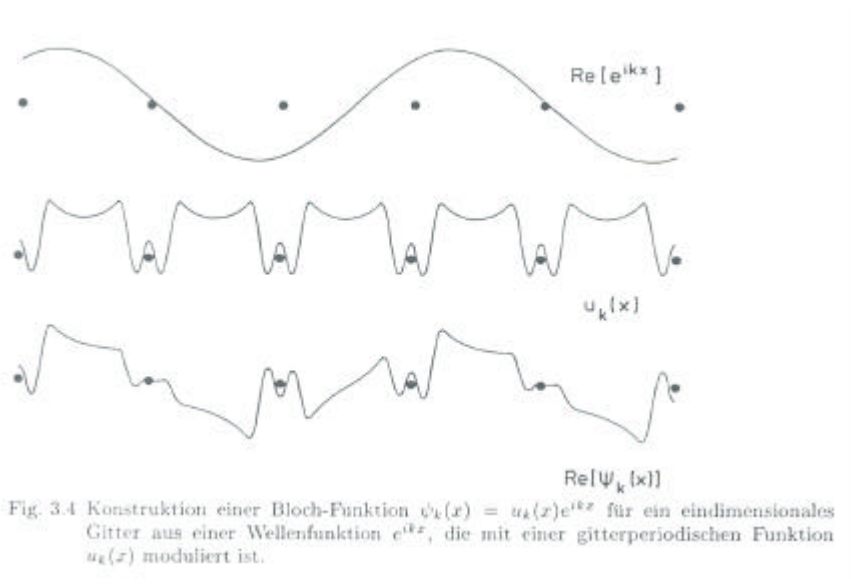
Damit erhält man das Blochsche Theorem

$$\mathbf{y}_k(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \mathbf{y}_k(\vec{r})$$

bzw. die Bloch-Funktion

$$\mathbf{y}_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_k(\vec{r})$$

mit $u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$



Der Wellenvektor \vec{k} der Elektronen kann größer sein als die Ausdehnung der Brillouin-Zone. Er lässt sich aber durch Subtraktion eines reziproken Gittervektors auf den Bereich der Brillouin-Zone reduzieren. Die Darstellung der Energieeigenwerte der Elektronen erfolgt dann in Form eines reduzierten Energieschemas, bei dem jedem Wellenvektor \vec{k} mehrere Energiewerte zugeordnet werden.

Zur weiteren Beschreibung wird das periodische Gitterpotential als Fourier-Reihe entwickelt

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

Da $U(\vec{r})$ eine reelle Funktion ist, gilt für die Koeffizienten $U_{-\vec{G}} = U_{\vec{G}}^*$. Die Summe konvergiert relativ schnell, da die Größe der Koeffizienten $U_{\vec{G}}$ mit $|\vec{G}|^{-2}$ abnimmt.

Eine Eigenfunktion der Schrödinger-Gleichung für ein Potential mit periodischer Störung ist die allgemeine Bloch-Funktion

$$\mathbf{y}_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}}(\vec{k}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert dann

$$\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}'} \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}' + \vec{k})^2 - E(\vec{k}) \right) u_{\vec{G}'}(\vec{k}) \exp(i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot \vec{r}) + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'} \exp(i\vec{G}' \cdot \vec{r}) \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}}(\vec{k}) \exp(i(\vec{G}' + \vec{k}) \cdot \vec{r}) = 0$$

Diese Gleichung wird multipliziert mit $1/\sqrt{V} \exp(-i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r})$ und über das Volumen V integriert, wobei man folgende Beziehung ausnutzt

$$\frac{1}{V} \int_V \exp(i\vec{A} \cdot \vec{r}) dV = \mathbf{d}_{\vec{A},0}$$

Die obere Summe wird also aufgelöst für $\vec{G}' = \vec{G}$, die untere über \vec{G}' wird aufgelöst für $\vec{G}' = \vec{G} - \vec{G}'$, so dass gilt

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - E(\vec{k}) \right) u_{\vec{G}}(\vec{k}) + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G} - \vec{G}'} u_{\vec{G}'}(\vec{k}) = 0 \quad (*)$$

In der folgenden Näherung soll abgeschätzt werden, welche Koeffizienten $u_{\vec{G}}(\vec{k})$ in der obigen Summe dominieren. Für die Energieeigenwerte $E(\vec{k})$ werden dazu die Energien E_0 des ungestörten Problems eingesetzt und in der Summe nur die dominierenden Koeffizienten U_0 und $u_0(\vec{k})$ berücksichtigt:

$$u_{\vec{G}}(\vec{k}) = \frac{U_{\vec{G}} u_0(\vec{k})}{\hbar^2 / 2m \cdot (k^2 - (\vec{k} + \vec{G})^2)}$$

Große Werte $u_{\vec{G}}(\vec{k})$ bekommt man also dann, wenn der Nenner klein wird, wenn also gilt

$$k^2 \cong (\vec{k} + \vec{G})^2 \quad \Leftrightarrow \quad \vec{k} \cdot \frac{-\vec{G}}{2} \cong \left| \frac{\vec{G}}{2} \right|^2$$

Dies sind aber gerade solche Wellenvektoren \vec{k} , die auf dem Rand einer Brillouin-Zone liegen. Hierbei erhält man Brillouin-Zonen höherer als erster Ordnung, indem man die nächst größeren Gittervektoren \vec{G} zur Konstruktion heranzieht. Für \vec{k} -Werte in der Nähe der Grenzflächen der Brillouin-Zone wird also neben $u_0(\vec{k})$ nur der Koeffizient $u_{\vec{G}}(\vec{k})$ spürbar beitragen. Für diese beiden Werte wird daher die obige Gleichung (*) ausgewertet, wobei in der Summe über \vec{G}' ebenfalls nur diese beiden Koeffizienten berücksichtigt werden. Multipliziert man die so erhaltenen Gleichungen miteinander und setzt die Energie E_0 für das ungestörte Problem ein, erhält man als Resultat

$$E(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) \pm |U_{\vec{G}}|$$

Im Bereich der Grenzflächen der Brillouin-Zone kommt es also unter dem Einfluss des periodischen Potentials zu einer Aufspaltung der Energiewerte. Mit zunehmendem Abstand von den Grenzflächen gehen die Energiewerte wieder in die Werte der freien Elektronen über. Die Anzahl der möglichen \vec{k} -Werte ist gleich der Anzahl N der Elementarzellen. Berücksichtigt man weiter den Spin der Elektronen, so gibt es $2N$ mögliche Zustände, von denen bei der Temperatur $T = 0$ gerade alle bis zur Fermi-Energie E_F besetzt sind. In einem vollbesetzten Band ist zu jedem Impuls $\hbar k$ auch der entgegengesetzte Impuls vorhanden. Ein solches Band erlaubt daher auch keinen Stromfluss.

Anschaulich können im Bereich der Grenzflächen der Brillouin-Zone die Elektronenwellen am Kristallgitter Bragg-reflektiert werden. Dabei wird in einem eindimensionalen Bild die Ausbreitungsrichtung einer Elektronenwelle umgekehrt; es entstehen stehende Wellen. Die laufenden Wellen der Form $\exp(\pm i p x/a)$ lassen sich auf zwei verschiedene Arten zu Kosinus- bzw. Sinus-Funktionen kombinieren, also symmetrischen bzw. antisymmetrischen Wellenfunktionen ψ_{\pm} mit entsprechend unterschiedlichen Energieeigenwerten. Im ersten Fall erhält man eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich der positiven Atomrümpfe, im zweiten Fall eine niedrige. Da im ersten Fall die Nähe der Ionenrümpfe in die Coulomb-Energie mit eingeht, erhält man eine entsprechend erniedrigte Energie des Elektrons.

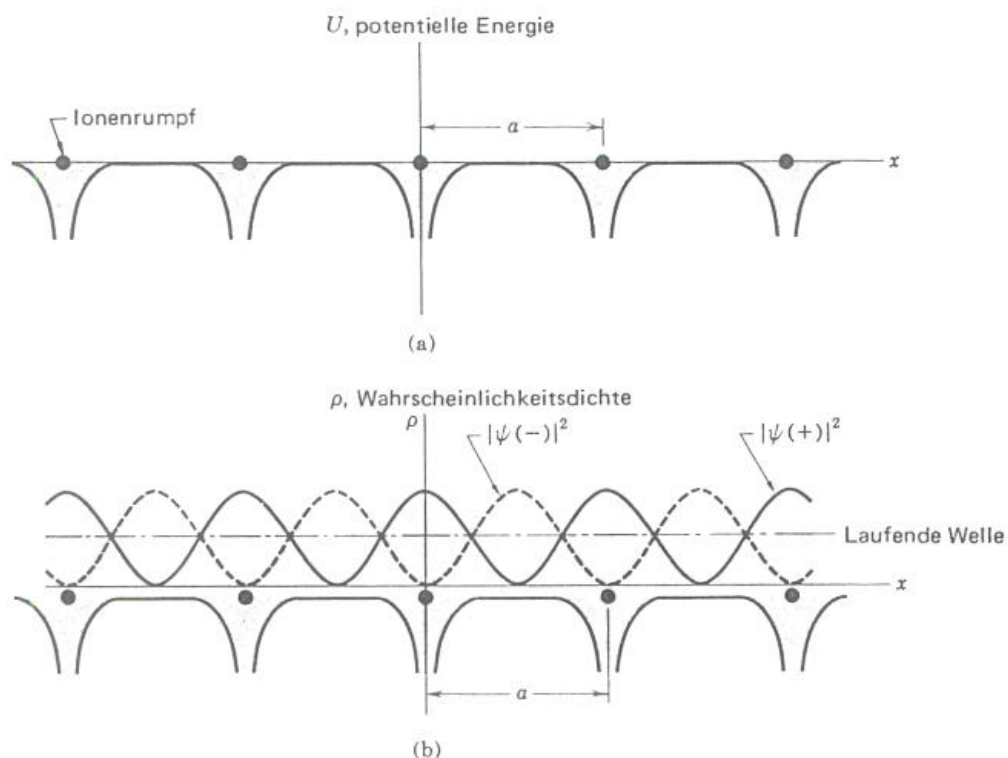


Bild 3 (a) Änderung der potentiellen Energie eines Leitungselektrons im Feld der Ionenrümpfe eines linearen Gitters. (b) Wahrscheinlichkeitsdichte ρ in diesem Gitter für $|\psi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$; $|\psi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a$ und für eine laufende Welle. Die Wellenfunktion $\psi(+)$ führt zu einer Erhöhung der Ladungsdichte der Elektronen bei den Rümpfen der positiv geladenen Ionen und erniedrigt damit die potentielle Energie im Vergleich mit dem durchschnittlichen Potential, das eine laufende Welle sieht. Die Wellenfunktion $\psi(-)$ erhöht die Ladungsdichte in den Bereichen zwischen den Ionen und zieht Ladung von den Ionenrümpfen ab, dadurch wird die potentielle Energie im Vergleich zu der laufenden Welle erhöht. Dieses Bild ist der Schlüssel zum Verständnis des Ursprungs der Energielücke.

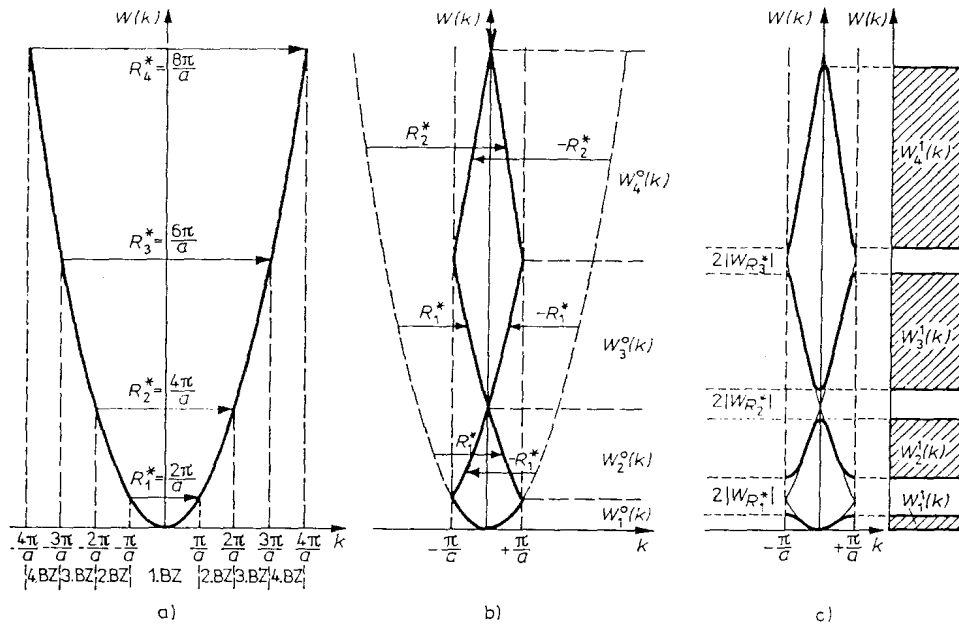


Abb. 6.34

- a) $W(k)$ -Abhängigkeit freier Elektronen im Eindimensionalen
- b) Reduktion der $W(k)$ -Beziehung aus a) auf die 1. Brillouin-Zone
- c) Veränderung der $W(k)$ -Funktion b) unter dem Einfluß des periodischen Gitterpotentials.

Die Existenz von Energiebändern lässt sich auch aus dem Blickwinkel zunächst völlig isolierter gebundener Zustände verstehen. Rückt man die einzelnen Metallionen immer näher zusammen, so beginnen die Elektronen von einem zum anderen Atom zu tunneln, d.h. ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einem bestimmten Atom wird auf die Zeit t begrenzt. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation führt dies auf eine Energieunschärfe von $\Delta E \approx \hbar/t$.

Eine Unterteilung der Festkörper in Isolatoren und Metalle hängt nun davon ab, ob es nur vollständig oder aber auch teilweise gefüllte Bänder im Kristall gibt, d.h. ob die Fermi-Kante in einer Energielücke oder in einem erlaubten Band liegt. Nur bei teilweise gefüllten Bändern ist eine Energieaufnahme der Elektronen in äußeren elektrischen Feldern und damit elektrische Leitfähigkeit möglich. Dagegen ist die Energielücke in Isolatoren zu groß, um durch übliche elektrische Felder überwunden zu werden.

Wenn pro Einheitszelle jeweils ein Elektron an ein Band abgegeben wird, so ist dieses genau halb gefüllt. In diesem Bereich ist die Näherung freier Elektronen recht gut. Die Fermi-Fläche liegt etwa in der Mitte des Bandes. Umfasst die Einheitszelle ein zweiwertiges oder zwei einwertige Atome, so ist das erste Band vollständig gefüllt. Die Fermi-Energie liegt dann gerade in der Bandlücke. Eine Fermi-Fläche liegt zwischen beiden Bändern ist gleichbedeutend mit einer vollständigen Bragg-Reflexion der Elektronen. Das Modell des freien Elektronengases ist nun nicht mehr anwendbar und man erhält entsprechend dem Bändermodell einen Isolator. Es stehen keine freien Impulszustände zur Verfügung, um Elektronen im elektrischen Feld zu beschleunigen. Im Falle von Halbleitern ist der Abstand der Energiebänder relativ klein, so dass einerseits durch thermische Anregung Ladungsträger in das nächste höhere (Leitungs-) Band angeregt werden können. Andererseits können freie Ladungsträger aber auch durch Verunreinigungen mit einer energetischen Lage in der Nähe der Bandkante erzeugt werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Fall eines Halbmetalls, bei dem sich zwei Bänder in der Nähe der Fermi-Kante überlappen und damit freie Ladungsträger (mit allerdings geringer Zustandsdichte) erzeugen.

Die bisherigen Modelle sind natürlich nur relativ einfache Näherungsverfahren zur Berechnung der Bandstruktur von Festkörpern. Für eine genaue Berechnung sind dagegen aufwendigere Modelle und numerische Lösungsverfahren notwendig. Ein Beispiel ist in der folgenden Abbildung für Magnesium gezeigt. Hierbei sind bestimmte Richtungen in der Brillouin-Zone in einer linearen Auftragung aneinander gereiht. Für das fcc- und bcc-Gitter sind diese Richtungen unten dargestellt.

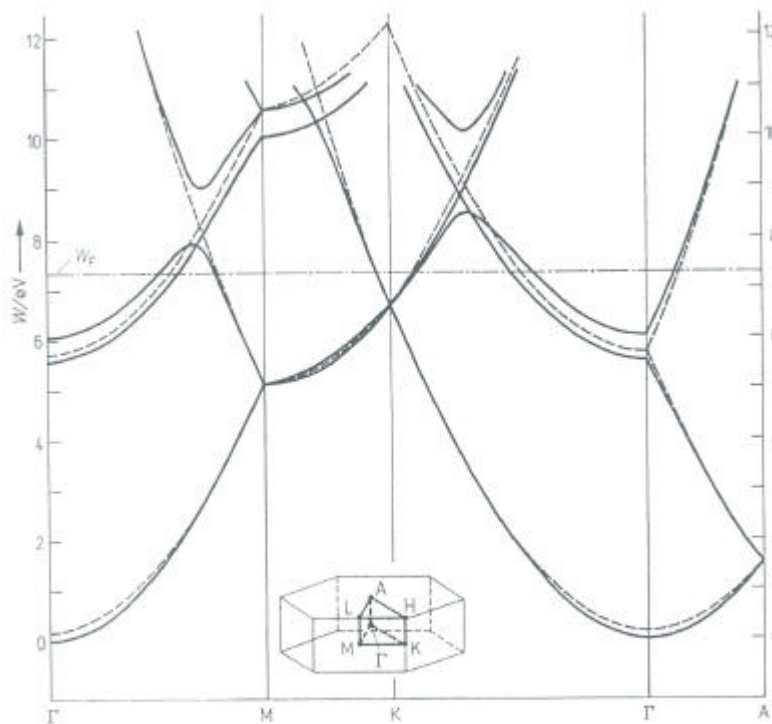


Abb. 6.35

Berechnete Bandstruktur von Magnesium entlang einiger ausgezeichneten Richtungen im k -Raum (nach TAUT, M.; ZIESCHE, P., Phys. Status solidi (b) 78 (1976) 169). Die entsprechende $W(k)$ -Beziehung nach dem Modell freier Elektronen ist für das „Magnesium-Leergitter“ gestrichelt eingezeichnet.

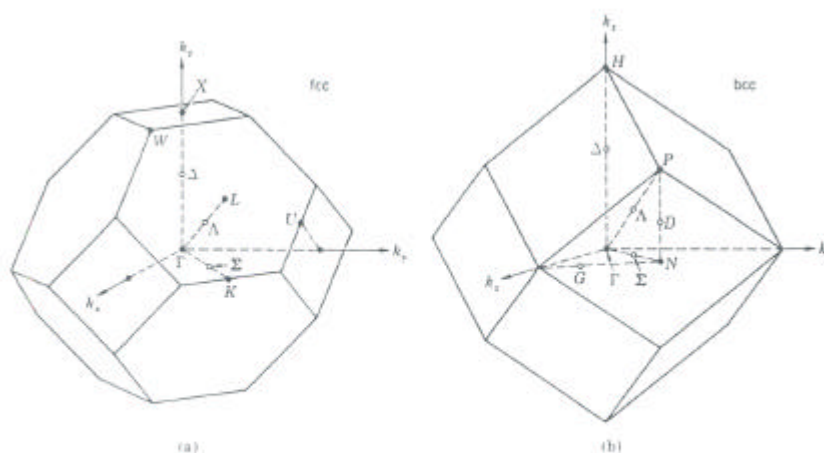


Bild 15 Standardbezeichnungen für Symmetriepunkte und -achsen der Brillouin-Zone im fcc- und bcc-Gitter. Die Zonenmitte liegt bei Γ . In (a) ist X der Grenzpunkt bei $(2\pi/a)$ (100) , L der Grenzpunkt bei $(2\pi/a)$ $(1/2, 1/2, 1/2)$; die Gerade Δ verbindet Γ und X . In (b) sind die entsprechenden Symbole H , P und Δ .

Für das freie Elektronengas erhält man eine quadratische Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor. Entsprechend sind in diesem Modell die Flächen konstanter Energie Kugelschalen im reziproken Raum. Aus dem Bändermodell ergibt sich aber eine Energieabsenkung an den Grenzen der Brillouin-Zone, und damit erhält man auch eine Abweichung von der Kugelgestalt für Elektronen mit Energien im Bereich der Fermi-Energie. Gleichzeitig sind aber gerade diese Elektronen für verschiedene Eigenschaften der Metalle verantwortlich, weshalb im Folgenden die Form dieser Fermi-Flächen genauer untersucht werden soll.

Betrachtet man als einfachstes Beispiel ein fcc-Gitter mit einem Leitungselektron pro Elementarzelle, so kann man die Größe der Fermi-Kugel mit dem Radius k_F vergleichen mit der Ausdehnung der Brillouin-Zone. Das Volumen der Elementarzelle beträgt in diesem Fall ein Viertel der Einheitszelle, also $a^3/4$ und ist gleich dem Kehrwert der Dichte N/V der Leitungselektronen. Damit erhält man für den Radius $k_F \gg 4.91/a$, während der kürzeste Abstand b_{min} der Brillouin-Zone des fcc-Gitters von den Oktaederflächen zum Mittelpunkt etwas größer ist

$$b_{min} = \frac{1}{2} \frac{2\mathbf{p}}{a} \sqrt{3} \approx \frac{5.44}{a}$$

d.h. die Fermi-Kugel der freien Elektronen liegt vollständig innerhalb der Brillouin-Zone. Durch den Einfluss des periodischen Potentials und der damit verbundenen Energieabsenkung der Elektronen im Bereich der Grenzflächen der Brillouin-Zone reicht die Fermi-Fläche aber tatsächlich bis an die Oktaederflächen heran.

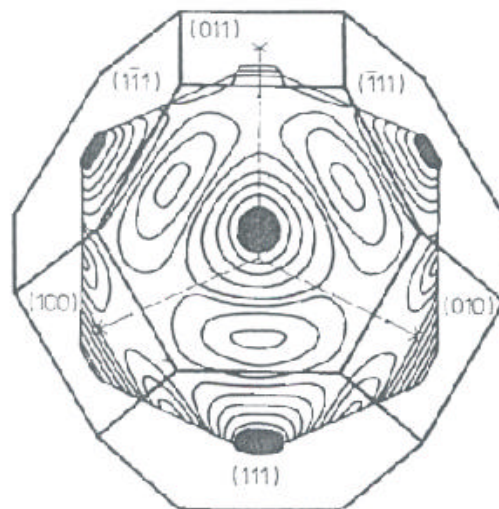


Abb. 8.36
 Fermi-Fläche von Kupfer.

Erhöht man die Anzahl der Leitungselektronen pro Elementarzelle, so können auch Zustände außerhalb der ersten Brillouin-Zone besetzt werden. Dies hängt im Wesentlichen von der Größe der Energielücke zwischen erstem und zweitem Band ab. Bei einer kleinen Energielücke werden z.B. in Richtung der Oktaederflächen zunächst Zustände im zweiten Band besetzt, bevor freie Zustände in anderen Richtungen im ersten Band aufgefüllt werden. Im reduzierten Energieschema liegt dann die Fermi-Energie entlang der L -Richtung im zweiten Band, entlang der X -Richtung aber noch im ersten Band.

5.3 Dynamische Eigenschaften

5.3.1 Bewegungsgleichung und effektive Masse

In diesem Abschnitt wird die Wirkung äußerer Kraftfelder auf die Bewegung der Elektronen untersucht. Hierzu geht man zweckmäßigerweise vom Wellenbild zum Teilchenbild über. Den Elektronen wird dazu eine von der Energie abhängige Teilchengeschwindigkeit zugeordnet. Um die Bewegung im Kraftfeld, insbesondere für Elektronen in der Nähe der Grenzflächen der Brillouin-Zone, richtig zu beschreiben, muss ihnen in Abhängigkeit des Impulses eine effektive Masse zugeordnet werden. Als Erwartungswert für die Teilchengeschwindigkeit erhält man

$$\vec{v} = \text{grad}_{\vec{k}} \mathbf{w}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})$$

Im Bereich der Grenzflächen der Brillouin-Zone verschwindet $\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})$, d.h. die Wellenfunktionen der Elektronen beschreiben stehende Wellen. Wirkt nun eine äußere Kraft auf das Elektron, so wird ihm die Energie $dE(\vec{k})$ zugeführt

$$dE(\vec{k}) = \vec{F} \cdot \vec{v} dt = \text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot d\vec{k} = \hbar \vec{v} \cdot d\vec{k}$$

Durch die Wirkung der äußeren Kraft \vec{F} ändert sich also der Impuls des Elektrons um

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}$$

Für verschiedene Anwendungsfälle ist es zweckmäßig, die Form der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichung $\vec{F} = m \vec{a} = m \vec{v}$ beizubehalten. Damit gilt

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} (\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})) = \frac{1}{\hbar^2} \text{grad}_{\vec{k}} \circ (\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})) \cdot \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{m^*} \vec{F}$$

Das Zeichen \circ meint hier das dyadische Produkt und liefert für zwei n -komponentige Vektoren als Ergebnis eine $n \times n$ -Matrix, d.h. eine Tensorgröße. Für die so definierte effektive Masse m^* erhält man die Darstellung

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{d^2 E}{dk_x^2} & \frac{d^2 E}{dk_x dk_y} & \frac{d^2 E}{dk_x dk_z} \\ \frac{d^2 E}{dk_y dk_x} & \frac{d^2 E}{dk_y^2} & \frac{d^2 E}{dk_y dk_z} \\ \frac{d^2 E}{dk_z dk_x} & \frac{d^2 E}{dk_z dk_y} & \frac{d^2 E}{dk_z^2} \end{pmatrix}$$

Als direkte Folge müssen Kraft und Beschleunigung nicht mehr in dieselbe Richtung zeigen. Insbesondere kann für Elektronen in der Nähe der oberen Bandkante m^* auch ein negatives Vorzeichen haben, so dass die Beschleunigung der äußeren Kraft entgegengesetzt ist.

Mit Hilfe der effektiven Masse lauten nun Energie und Geschwindigkeit der Elektronen

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{m^*} \quad \text{und} \quad v(\vec{k}) = \frac{\hbar k}{m^*}$$

In einem großen Bereich der Brillouin-Zone hat die effektive Masse einen konstanten Wert, der der tatsächlichen Masse m des freien Elektrons entspricht. Erst im Bereich der Wendepunkte der Funktion $E(\vec{k})$, d.h. bei Annäherung an die Grenzflächen der Brillouin-Zone, wird die effektive Masse unendlich groß und kehrt anschließend ihr Vorzeichen um.

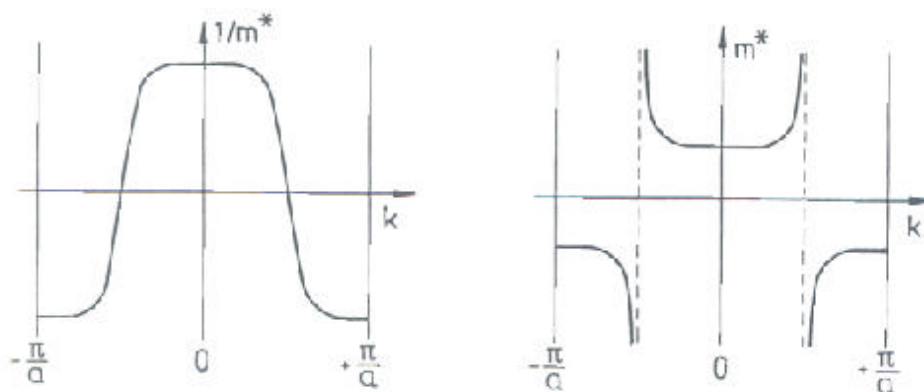


Fig. 3.24 Reziproke effektive Masse $1/m^*$ und effektive Masse m^* eines Kristallelektrons als Funktion der Wellenzahl k für eine Energiefunktion $E(k)$, die der Kurve 1 in Fig. 3.8 entspricht

5.3.2 Defektelektronen oder Löcher

In einem voll besetzten Band existiert zu jedem Elektron mit der Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{k})$ ein solches mit der Geschwindigkeit $-\vec{v}(\vec{k})$. Summiert man über alle Zustände, so ist die mittlere Geschwindigkeit gleich Null. Betrachtet man nun die elektrische Stromdichte in einem nur teilweise gefüllten Band, so lässt sie sich ausdrücken als Summe über die besetzten Zustände im Volumen V mit der Geschwindigkeit $\vec{v}(\vec{k})$, wobei der Faktor zwei den Elektronenspin berücksichtigt

$$\vec{j} = -e \frac{2}{V} \sum_{\vec{k} \text{ besetzt}} \vec{v}(\vec{k}) = e \frac{2}{V} \sum_{\vec{k} \text{ unbesetzt}} \vec{v}(\vec{k})$$

Ein elektrischer Strom lässt sich demnach auch als Bewegung von Defektelektronen oder Löchern mit positiver Ladung beschreiben. In diesem Bild sind entsprechend die Elektronenzustände unbesetzt. Neben dem Ladungsvorzeichen wechseln auch die Vorzeichen der effektiven Masse, $m_p^* = -m_e^*$, der Wellenvektoren, $\vec{k}_p = -\vec{k}_e$, sowie die Anregungsenergie $E_p(\vec{k}_p) = -E_e(\vec{k}_e)$.

5.3.3 Bewegung in magnetischen Feldern: Zyklotronfrequenz

Bewegt sich ein Elektron mit der Geschwindigkeit \vec{v} in einem magnetischen Feld \vec{B} , so wirkt auf das Elektron die Lorentzkraft

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e (\vec{v} \times \vec{B})$$

oder
$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{e}{\hbar^2} (\vec{B} \times \text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k}))$$

Wie auch im realen Raum, so bewegt sich das Elektron im \vec{k} -Raum auf einer Fläche konstanter Energie und senkrecht zu den magnetischen Feldlinien. Die Komponente \vec{k}_{\parallel} des Wellenzahlvektors des Elektrons in Richtung des magnetischen Feldes bleibt konstant. Das Elektron bewegt sich also auf der Schnittkurve der Fermi-Fläche mit der Ebene mit dem Normalenvektor $\vec{k}_{\parallel} / |\vec{k}_{\parallel}|$.

Die Bahnkurve des Elektrons kann geschlossen oder offen sein. Offene Bahnkurven erhält man unter anderem für nicht kubische Kristallsymmetrien. Bei einer geschlossenen Bahn durchläuft das Elektron periodisch die oben beschriebene Schnittkurve. Die Umlaufzeit hängt ab von der Orientierung des magnetischen Feldes und dem Vorzeichen des Vektors $\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})$, entscheidend ist also ob die Energie (im reduzierten Energieschema) mit größer werdendem \vec{k} zu- oder abnimmt.

Die Umlaufzeit T erhält man, wenn man die obige Bewegungsgleichung über einen kompletten Umlauf integriert

$$dk = \frac{e}{\hbar^2} B \frac{dE}{dk_{\perp}} dt$$

Hier ist dE/dk_{\perp} die Komponente von $\text{grad}_{\vec{k}} E(\vec{k})$ senkrecht zu B . Mit den Beziehungen $dA = \oint dk_{\perp} dk$, wobei dA ein Flächenelement in der Bahnebene zwischen den Energiewerten E und $E+dE$ ist, sowie der Umlaufzeit $T = \int dt$ erhält man als Ergebnis für die Zyklotronfrequenz ω_c

$$\omega_c = \frac{2\mathbf{p}}{T} = \frac{2\mathbf{p} e B}{\hbar^2} \frac{dE}{dA} = \frac{e B}{m^*}$$

Hier ist m^* die effektive Zyklotronmasse. Für freie Elektronen ist die Bahnkurve ein Kreis mit der Fläche $A = \mathbf{p} k^2$ und entsprechend $dE/dA = \hbar^2 / (2\mathbf{p} m_e)$. Für die Zyklotronfrequenz erhält man dann $\omega_c = eB/m_e$ mit der Elektronenmasse m_e . Experimentell lässt sich die Zyklotronfrequenz durch Resonanzanregung in einem Hohlraumresonator messen. Hieraus erhält man die effektive Zyklotronmasse und daraus unter anderem die effektive Masse sowie Informationen über die Krümmung der Fermi-Flächen.

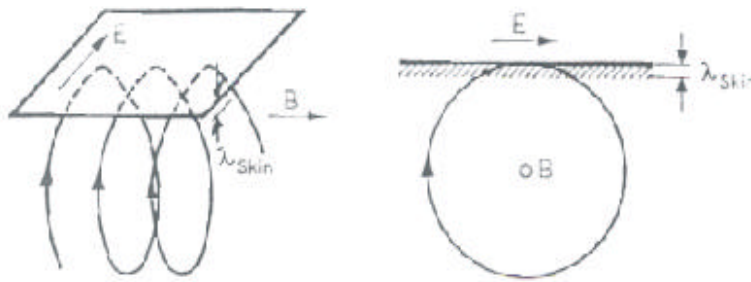


Abb. 8.30

Schematische Darstellung der Anordnung zur Messung der Zyklotronresonanz in einem Metall.

Die Messung der Zyklotronfrequenz geschieht durch Überlagerung eines statischen magnetischen Feldes und eines hochfrequenten elektrischen Feldes. Das magnetische Feld mit Stärken im Bereich von 0.01 bis 0.5 Tesla bewirkt die Kreisbahn der Elektronen. Stimmt die eingestrahlte Frequenz ω der Mikrowelle mit der Zyklotronfrequenz überein, $\omega = n\omega_c$, $n = 1, 2, 3, \dots$, so werden Elektronen phasenrichtig beschleunigt und die Leistung der Mikrowelle entsprechend absorbiert. Die Eindringtiefe des E -Feldes ist aufgrund des Skin-Effektes auf Tiefen λ_{skin} von etwa 100 nm begrenzt. Bei Kreisbahnradien von ca. $10 \mu\text{m}$ führt dies auf eine Beschleunigungsstrecke von etwa $1 \mu\text{m}$. Voraussetzung für diese Art der Messung ist es, dass die Elektronen mehrere Umläufe machen, bevor sie durch Stöße relaxieren, dass also die Bedingung $\omega t \gg 1$ erfüllt ist. Dies kann durch genügend große magnetische Felder erreicht werden.

5.3.4 Hall-Effekt

Durch ein äußeres elektrisches Feld wird die Fermi-Kugel um den Vektor

$$\mathbf{d}\vec{k} = -e/\hbar \vec{E} \tau$$

verschoben. Durch die elektrische Kraft \vec{F}_e bewegen sich die als freie Elektronen der effektiven Masse m^* beschriebenen Leitungselektronen mit der Driftgeschwindigkeit

$$\vec{v} = \frac{\tau}{m^*} \vec{F}_e = -\frac{e\tau}{m^*} \vec{E}$$

Diese führt auf eine Driftstromdichte der Elektronen

$$\vec{j} = -n e \vec{v}$$

Wirkt zusätzlich noch ein magnetisches Feld auf die Elektronen, so bewirkt die Lorentz-Kraft \vec{F}_l eine zusätzliche Beschleunigung senkrecht zur ursprünglichen Geschwindigkeit:

$$\vec{v} = \frac{\tau}{m^*} (\vec{F}_e + \vec{F}_l) = \frac{e\tau}{m^*} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

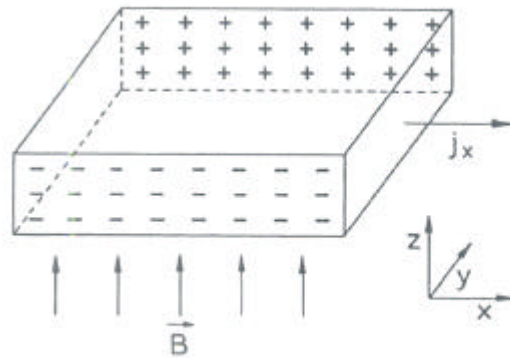


Fig. 3.33 Zur Veranschaulichung des Hall-Effekts, s. Text.

Zeigt das magnetische Feld $B = B_z$ in z -Richtung und schränkt man die Stromdichte $j = j_x$ auf eine Bewegung der Ladungsträger entlang der x -Richtung ein, so erhält man in kartesischen Koordinaten

$$E_y = -\frac{e\tau}{m^*} B E_x = -\frac{1}{ne} B j_x = R_H B j_x$$

mit der Hall-Konstante R_H . Durch die Bewegung der Elektronen baut sich entlang der y -Richtung ein transversales Hall-Feld auf, welches eine weitere Ablenkung durch das magnetische Feld unterdrückt. Im Gleichgewicht driften die Elektronen also entlang der x -Richtung. Durch die Messung der Hall-Konstante lässt sich zum einen über das Vorzeichen entscheiden, ob der Ladungstransport von Elektronen oder von Löchern getragen wird. Zum anderen ist die Größe direkt proportional zur Ladungsträgerkonzentration und damit der Hall-Effekt eine wichtige Untersuchungsmethode für Halbleiter-Kristalle.