

4. Elektronische Eigenschaften von Metallen

4.1. Leitungselektronendichte und Eigenschaften von Metallen

Elektronen im Festkörper bewegen sich im Wesentlichen unabhängig voneinander - kollidieren nicht miteinander - ganz wie Nukleonen im Atomkern \approx wieder Behandlung als Fermigas. Effekt des Gitters: WW mit Phononen und Defekten

Wenn Elektronen im therm. Gleichgewicht (werden später prüfen, ob sie das sind)

$$\frac{1}{2} m_e v_T^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{mit } v_T = 10^5 \text{ m/s bei Raumtemp (seht Skala)}$$

Konzept von Leitungselektronen: jedes Atom trägt Z_v Valenzelektronen aus der äussersten nicht abgeschlossenen Schale zur metallischen Bindung, d. Leitung etc. bei mit Dichte der Atome \approx Leitungselektronendichte n Grössenordnung $10^{28} - 10^{29} / \text{m}^3 \approx \boxed{\text{Tab 4.1}}$

Messung der Leitungselektronendichte (und Ladungsvorzeichen!): Halleffekt (Hall 1879)

$$E_H = R_H j \times B_z$$

$$\hookrightarrow \text{Hall-Widerstand} = \frac{-1}{neZ_v} \approx Z_v \text{ aus } R_H$$

nicht schlecht für Alkali, Erdalkali, Al
 aber: - Vorzeichen für $\rho \approx$ offensichtlich
 Leitung durch positive Ladungsträger
 - Katastrophe Bi

elektrische Leitfähigkeit durch Bewegung der
Ladungsträger

Bewegungsgleichung der Elektronen mit Kollisionen
 (ohne externes Magnetfeld)

$$m_e \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = -e\vec{E} \quad \text{Driftgeschwindigkeit } \vec{v} \text{ der Elektronen; ist der thermischen Bewegung überlagert}$$

$$\vec{v} = - \frac{e\tau}{m_e} \vec{E} = -\mu_e \vec{E}$$

↓
 Mobilität der Elektronen

$$\text{Stromdichte } \vec{j} = -ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \vec{E} \quad \text{Ohmsches Gesetz}$$

$$\text{Leitfähigkeit } \sigma = \frac{1}{\rho}$$

charakteristische Relaxationszeit τ (zeitl. Abstand
 zwischen Kollisionen), bzw mittlere freie

$$\text{Weglänge } \lambda = v\tau$$

$$\text{in Metallen ist } \sigma \approx 10^7 - 10^8 / \Omega \text{m} \quad \Rightarrow \boxed{\text{Fig 4-1}}$$

mit starker Temperaturabhängigkeit

in einfachem klassischen Drude-Modell
 kollidieren Elektronen mit Atomrümpfen: typ
 Abstand $\approx \lambda \approx 1 \text{ nm}$

mit thermischer Geschwindigkeit bei Raumtemp
 ist etwa korrekt für σ für Alkali, Erdalkali

3. Hauptgruppe

abw: Edelmetalle leiten viel besser und Elemente der 5. Hauptgruppe viel schlechter

außerdem ist T -Abhängigkeit viel stärker als sich thermische Geschwindigkeit ändern würde.

→ τ ändert sich nicht wegen Geschwindigkeitsänderung ($v \approx \text{konst}$) sondern Dichte der Kollisionspartner und Wirkungsquerschnitt ändern sich mit T

Elektronen kollidieren mit Phononen und Gitterdefekten $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{ph}}(T)} + \frac{1}{\tau_0}$

$$\rho = \frac{m_e}{n e^2 \tau} = \underbrace{\frac{m_e}{n e^2 \tau_{\text{ph}}}}_{\text{ideale Resistivität}} + \underbrace{\frac{m_e}{n e^2 \tau_0}}_{\text{Restresistivität}}$$

→ Fig 4.2

optische Reflexivität von Metallen

behandeln Elektronen als frei, einfallendes osz.

E-Feld induziert Oszillationen und damit

Dipolmoment $E(t) = E \exp(i\omega t) \Rightarrow x_e(t) = x_e \exp(i\omega t)$

und für freie Elektronen $x_e = \frac{eE}{m_e \omega^2}$

Polarisation $P = -n e x = -\frac{n e^2 E}{m_e \omega^2}$

$$\text{mit } \epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} = 1 - \frac{n e^2}{\epsilon_0 m_e \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

mit charakteristische Frequenz $\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_0 m_e}}$
"Plasmafrequenz"

ω_p kann aus Elektronendichte n berechnet

werden. Vgl. mit Messung nicht schlecht Tab 4-1

beobachtet ϵ : Licht mit $\omega < \omega_p$ wird reflektiert (ϵ reell und negativ, $\sqrt{\epsilon}$ rein imaginär, erwidrigende Welle gedämpft, aber Elektronen als frei behandelt \leadsto kein inelastischer Prozess möglich, eine Welle muß reflektiert werden) das ist der Fall für sichtbares Licht
 $\omega > \omega_p$ ϵ reell, positiv \leadsto eine Welle dringt in Material ein

Klassische Behandlung der Elektronen nicht gerechtfertigt. Kann man z.B. wie folgt sehen:
 klassisch ist mittl. $E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B T$
 \leadsto die Broglie Wellenlänge bei Raumtemp.
 ($v_f = 10^5$ m/s) ≈ 6 nm
 vgl. mit mittlerem Abstand Atome und Elek.
 Na: $n = 2.7 \cdot 10^{28} / \text{m}^3 \leadsto d \approx 3$ nm
 klassisch müsste $\lambda \ll d$ sein \leadsto

4.2 Fermi-Gas Modell

quantenmech. Behandlung unabhl. Elektronen
 - Bewegung der Ionenrümpfe wesentlich langsamer (Masse) \leadsto Elektronen folgen adiabatisch der Bewegung (Oszillation) des Gitters effektiv sind Bewegungen separiert, Born-Oppenheimer Näherung
 - berücksichtige keine Korrelation der Elektronen

für viele Metalle ist Potential für Elektronen klein (siehe unten) \rightarrow Elektronen fast frei

Teilchen im Kasten mit korrekter Randbed.
 Born-von Karman $\Psi(x, y, z) = \Psi(x+L, y, z) = \dots$
 gelöst durch ebene Wellen $\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$
 mit Quasiverknüpfung in k und E
 $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left(\frac{n_x 2\pi}{L}, \dots \right)$ mit n_x, \dots ganzzahlig

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{da } L \text{ makrosko-}$$

pisch ist Separation klein!

jeder Zustand kann wegen Spin 2 Elektronen ent-
 halten, alle gefüllt bis zu Fermienergie E_F
 und einer entsprechenden Quantenzahl n_{\max}

$$\frac{N}{2} = \frac{4\pi}{3} n_{\max}^3 \quad E_F = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_e L^2} n_{\max}^2 = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_e} \left(\frac{3N}{8\pi L^3} \right)^{2/3}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

mittl. kin. Energie $\langle E \rangle = \frac{3}{5} E_F$

Zustandsdichte $g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$

bei endlicher Temp. folgt Beschreibung der Fermi-
 Dirac Statistik

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1}$$

fi Metalle ist in guter Näherung $\mu = E_F$

bei Raumtemp ist Beschreibung um ca.

100 meV um E_F ausgeschmückt

12% $E_F + 2k_B T$ 88% $E_F - 2k_B T$

typ Werte für E_F in Metallen einige eV

Geschwindigkeit Grössenordnung $10^6 \frac{m}{s}$

$E_F \gg k_B T$ definieren $T_F = E_F / k_B \sim$ einige 10^4 K $>$ Schmelz-
 temperatur

Fig. 4-3

Tab 4-2

4.2.2. Wärmekapazität - elektronische

da $E_F \gg k_B T$, nur kleiner Bruchteil (<10%) der Elektronen, die in der Nähe der Fermienergie sind, können thermisch angeregt werden

in der Nähe der Fermienergie $g(E_F) k_B T$ Elektronen mit mittlerer thermischer Energie $\frac{3}{2} k_B T$

$$\langle E \rangle \text{ mittlere thermische Energie} = \frac{3}{2} k_B^2 T^2 g(E_F)$$

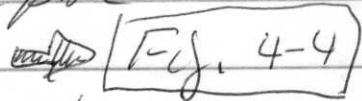
$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e E_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad \Rightarrow \quad g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F}$$

$$C_V = \left(\frac{d\langle E \rangle}{dT} \right)_V = 3 k_B^2 T g(E_F) = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2 T N}{E_F} = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F}$$

pro Einheit Volumen $\frac{\pi^2}{2} k_B n \frac{T}{T_F}$

Beitrag der Elektronen muß zu Phononenbeitrag addiert werden; da nur einige % der Elektronen beitragen \rightarrow auch in Metallen keine signifikante Abweichung von Dulong-Petit Regel

aber da Abfall $\propto T$ (und für Phononen T^3) ist elektr. Beitrag bei kleinem T maßgebend

 Fig. 4-4

Daten für Li, Na, K, Cu, Ag, Al sind in guter Übereinstimmung

für Übergangsmetalle Fe, Co, Ni exp. Faktor 10 größer
kann man erst mit Bändermodell verstehen
(d-d schmales Band, große Beitrag zu $N(E_F)$)

Wärmeleitung (wie oben aus kin Gas Theorie)

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \lambda_e v_e \quad \text{mit } \lambda_e = v_e \tau$$
$$= \frac{1}{3} C_V \tau v_e^2$$

siehe für v_e Fermigesch. und C_V von oben erwi

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 n T \tau}{m_e}$$

NB: klassisches Gashoewergas $\frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{3}{2} k_B T$ und

$$C_V = \frac{3}{2} n k_B$$

$$\rightarrow \kappa = \frac{3}{2} \frac{k_B^2 n T \tau}{m_e}$$

aber C_V ist hier Faktor $\frac{T_F}{T}$
größer, v_e um selben Faktor kleiner
 $C_V v_e$ etwa gleich

Verhältnis Wärmeleitung: el. Leitfähigkeit

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \tau v_e^2 = \frac{2}{3} C_V \tau E_F / m_e$$

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{2 E_F C_V}{3 n e^2} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} T = L \cdot T \quad \text{Wiedemann-Franz Gesetz 1853}$$

bei gegebener Temp ist κ/σ konstant für alle Metalle

$$\text{Lorenz } \kappa/\sigma = L T$$

$$\text{Lorenzzahl } L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$$

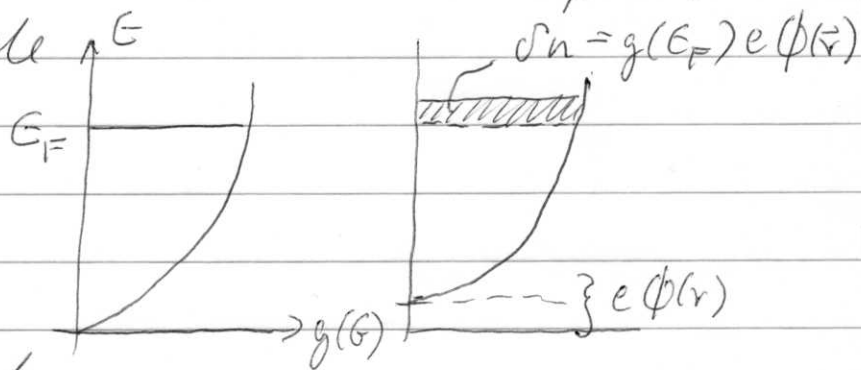
sehr gute Übereinstimmung mit Daten für alle Metalle

4.2.3. Elektrostatische Abschirmung im Fermi-Gas / Mott-Übergang

Das Elektronengas reagiert auf lokale Ladungsdichten durch Abschirmung; je nach Ladungsvorzeichen fließen Elektronen an die Stelle des Defekts (wenn positiv) oder davon weg.

einfaches Modell: Ladungsdefekt entspricht lokalem Störpotential $\phi(\vec{r}) \approx$ verschiebt Nullpunkt der Elektronenzustände ϵ

an Stelle nahe Defekt ϵ_F
 δn Elektronendichte zu hoch
 Elektronen fließen weg, um
 überall gleiche Fermioberfläche
 zu garantieren



mit Poissongleichung $\nabla^2 \phi(\vec{r}) = \frac{e}{\epsilon_0} \delta n = \frac{e^2}{\epsilon_0} g(\epsilon_F) \phi(r)$
 bei sphärischer Symmetrie hier gelöst mit

$$\phi(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-r/r_{TF})$$

mit $r_{TF} = (e^2 g(\epsilon_F) / \epsilon_0)^{-1/2}$ Thomas-Fermi-Abschirmungslänge

$$\text{im Fermigas } \frac{1}{r_{TF}^2} = \frac{3ne^2}{2\epsilon_0 \epsilon_F} = \frac{4(3\pi^2)^{1/3}}{\pi} \frac{n^{1/3}}{a_0}$$

$$\text{mit Bohr radius } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 c^2}{m_e c^2 e^2} \approx 0.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

\approx Abschirmung sehr effektiv!

Fig 4-5

dieselbe Abschirmung ist auch für die regulären

Atomrümpfe effektiv \rightarrow reduziert dramatische Reichweite des attraktiven Coulombpotentials

\rightarrow führt erst dazu, daß Valenzelektronen im Metall nicht lokalisiert sind "leitungsrelevant"

je wirksamer Abschirmung, desto stärker Lokalisierung des Potentials und die Elektronenzustände über Ausdehnungrelation wächst Fermis (und Fermi)

\rightarrow Zustände werden energetisch angehoben, bis die obersten nicht mehr gebunden sind, d.h. sich frei bewegen \leftrightarrow Metall-Übergang zwischen Leiter und Isolator bei einer kritischen Elektronendichte

Abschätzung: gebundene Zustände in abgeschirmtem Potential wenn $r_{TF} > a_0$

$$r_{TF}^2 \approx \frac{1}{4} \frac{a_0}{n^{1/3}} > a_0 \quad \text{oder} \quad n^{-1/3} > 4a_0$$

wenn mittlere Abstand zwischen Elektronen signifikant größer als $4a_0 = 2\text{\AA}$ erwartet man scharfen Übergang zu Isolator

sichtbar in Materialien wo über Materialzusammensetzung Elektronendichte variiert werden kann (Übergangmetalloxyde, Gläser, dotierte Halbleiter)

4-10

4.2.4 Elektronische Wärmeleitung vs. elektrische Leitfähigkeit

Wärmeleitfähigkeit $\Lambda = \frac{1}{3} \cdot c_V \cdot v \cdot l$ kinetische Gastheorie

$$\Lambda^{el} = \frac{1}{3} c_V^{el} \cdot v_F \cdot l$$

$$c_V^{el} = \frac{\pi^2}{3} \frac{\overset{\text{e-Dichte}}{\downarrow} 3mk_B}{2} \cdot \frac{T}{T_F} = \gamma \cdot T$$

↑ Sommerfeld-Konstante (2 mJ/mol K^2 bei Kalium)

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad \text{Fermi-Temperatur}$$

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

$$\} \Rightarrow \Lambda^{el} = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 m k_B^2}{m \cdot v_F^2} \cdot v_F \cdot l_{\Lambda}$$

← freie Weglänge

$$\text{el. Leitfähigkeit } \sigma = \frac{ne^2}{m} \cdot \tau = \frac{ne^2}{m} \cdot \frac{l_{\sigma}}{v_F}$$

← freie Weglänge

Falls $l_{\Lambda} = l_{\sigma}$, d.h. freie Weglänge vom selben Streumechanismus bestimmt, dann

$$\boxed{\frac{\Lambda^{el}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} \cdot T = L \cdot T}$$

Wiedemann-Franz-Gesetz

$$L = 2,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2} \quad \text{Lorentz-Zahl}$$

4.3 Elektronen im schwachen periodischen Potential

! $10^{-10} \Omega \text{ cm} < \rho < 10^{22} \Omega \text{ cm}$, Leitfähigkeit variiert bei den bekannten Festkörper über mehr als 30 Größenordnungen.

4.3.1 Bloch-Funktion: Elektronenwelle + Gitterperiodizität

(a) periodisches Gitterpotential $\tilde{V}(\vec{r}) = \tilde{V}(\vec{r} + \vec{R})$, \vec{R} Gittervektor

$$\tilde{V}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{V}_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad \text{Fourier-Entwicklung nach rezipr. Gittervektoren } \vec{G}$$

(b) Wellenfunktion Elektron (Einkristall-Näherung)

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

(c) Schrödinger-Gleichung

$$H \psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \tilde{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Setze (a), (b) in (c) ein

$$\sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \sum_{\vec{k}', \vec{G}} c_{\vec{k}'} \tilde{V}_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}' + \vec{G})\vec{r}} = E \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$\underbrace{\vec{k}' + \vec{G} \rightarrow \vec{k}}$

$$\Rightarrow \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \tilde{V}_{\vec{G}} \right] = 0$$

Das gilt $\forall \vec{r} \Rightarrow$

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \tilde{V}_{\vec{G}} = 0$$

Schrödinger-Gleichung für e^- im periodischen Potential

\Rightarrow einfacher(!), da nur noch Entwicklungskoeffizienten vom Typ $c_{\vec{k}-\vec{G}}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G}) \cdot \vec{r}} \\ &= \left(\sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \right) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}} \quad \text{Bloch-Funktion}$$

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Es gilt damit

$$H \psi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}$$

$$H \psi_{\vec{k}} = E_{\vec{k}+\vec{G}} \psi_{\vec{k}}$$

}

$$\boxed{E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}+\vec{G}}}$$

4.3.2 Näherung des leeren Gitters

$$\bullet E_{\vec{k}} = E_{\vec{k} + \vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$$

Periodizität des Gitters erzwingt Periodizität der Eigenwerte der Schrödingergleichung

ABER: Da $\vec{V}_G \approx 0$ keine Energiverschiebung

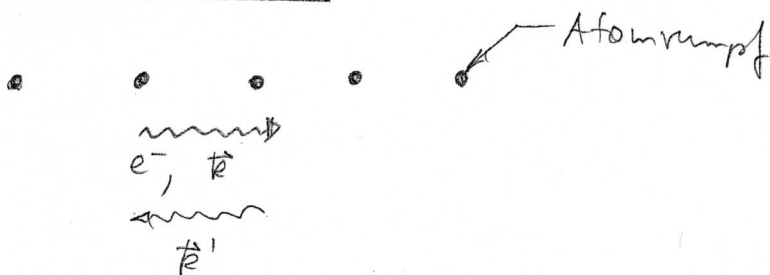
Bild: Näherung des leeren Gitters 4.6

1. BZ nicht! \Rightarrow Reduziertes Zonenschema

Bilder: Reduziertes Zonenschema 4.7 + Bänder 4.8

4.3.3 Schwaches periodisches Potential

Bsp. lin. Kette



Bragg-Reflexion, wenn Streuvektor $\vec{k} = \vec{G}$, nach G.V.

$$\text{also } \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = -2\vec{k} \quad \text{bzw.} \quad |\vec{k}| = \pm \frac{|\vec{G}|}{2} = \pm \frac{\pi}{a}$$

\uparrow BZ-Rand

Fokus auf BZ-Rand $k = \pm \frac{\pi}{a}$

einlaufende Welle $\psi_1 \propto e^{i\pi \frac{x}{a}}$

rücklaufende Welle nach Bragg-Reflexion $\psi_2 \propto e^{-i\pi \frac{x}{a}}$

2 Überlagerungsmöglichkeiten

$$\psi_s \propto \psi_1 + \psi_2 \propto \cos\left(\pi \frac{x}{a}\right)$$

$$\psi_a \propto \psi_1 - \psi_2 \propto \sin\left(\pi \frac{x}{a}\right)$$

} \Rightarrow räumlich modulierte Ladungsdichte

$$P_s = e |\psi_s|^2 \propto \cos^2\left(\pi \frac{x}{a}\right)$$

$$P_a = e |\psi_a|^2 \propto \sin^2\left(\pi \frac{x}{a}\right)$$

Bem.

$$P_{\text{frei}} = e |\psi_1|^2 = \text{const.}$$

Bei φ_s : Dichte im Kernnähe erhöht

↳ Absenkung der Energie

φ_a : Dichte im Kernnähe abgesenkt

↳ Anhebung der Energie

Schrödinger-Gleichung : 2 Lösungen mit unterschiedlicher
Energie am BZ-Rand
→ Energielücke.

Zwei-Komponenten-Näherung

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_{\vec{k}} + \tilde{V}_{\vec{g}} c_{\vec{k}-\vec{g}} = 0 \\ \left(\frac{\hbar^2 |\vec{k}-\vec{g}|^2}{2m} - E \right) c_{\vec{k}-\vec{g}} + \tilde{V}_{-\vec{g}} c_{\vec{k}} = 0 \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \uparrow \\ \text{kleinster reell. G.V.} \end{array} \right\}$$

$$\tilde{V}_{\vec{g}} = \tilde{V}_{-\vec{g}}$$

Am BZ-Rand gilt

$$E_s = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + |\tilde{V}_{\vec{g}}|$$

$$E_a = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - |\tilde{V}_{\vec{g}}|$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{sym. Überlagerung} \\ \text{antisym.} \end{array} \right\} \underline{\underline{\Delta E = 2 \cdot |\tilde{V}_{\vec{g}}|}}$$

Bild: 2-Komponenten-
Näherung 4.9

4.4 Stark gebundene ElektronenBisher: weitgehend freie e^-

Jetzt: Ausgangspunkt isolierte, einzelne Atome

$$SG: H_A \psi_i = E_i \psi_i$$

Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen

Ein-Elektron Näherung

Bild: Modell stark gebundener Elektronen
-4.10

Hamilton-Op. eines Elektrons, das sich im Potential aller Atome des Kristalls bewegt:

$$H = H_A + H_S$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \tilde{V}_A(\vec{r} - \vec{R}_m) + H_S(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$H_S(\vec{r} - \vec{R}_m) = \sum_{n \neq m} \tilde{V}_A(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

Störpotential

↑
Lage des
Störatoms m

$$\psi_{\vec{k}} \approx \phi_{\vec{k}} = \sum_m a_m \tilde{\psi}(\vec{r} - \vec{R}_m) \quad \text{lineare Superposition der Atomorbitale}$$

Ansatz → Block:
$$\phi_{\vec{k}} = \frac{1}{N} \sum_m \tilde{\psi}(\vec{r} - \vec{R}_m) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \quad \text{Ansatz}$$

$$E_{\vec{k}} = \frac{\int \psi_{\vec{k}}^* H \psi_{\vec{k}} dV}{\int \psi_{\vec{k}}^* \psi_{\vec{k}} dV} \approx \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \int \dots$$

$$\dots \tilde{\psi}^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \left[H_A + H_S(\vec{r} - \vec{R}_m) \right] \tilde{\psi}(\vec{r} - \vec{R}_m) dV$$

4-16

$$\left. \begin{aligned} & \int \tilde{\psi}^* H_x \tilde{\psi} dV \quad \text{bekannt nach Voraussetzung} \\ \alpha_i & := - \int \tilde{\psi}^* (\vec{r} - \vec{R}_m) H_x (\vec{r} - \vec{R}_m) \tilde{\psi} (\vec{r} - \vec{R}_m) dV \\ \beta_i & := - \int \tilde{\psi}^* (\vec{r} - \vec{R}_m) H_x (\vec{r} - \vec{R}_m) \tilde{\psi} (\vec{r} - \vec{R}_m) dV \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} E_{\vec{k},i} & \approx \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} (E_i - \alpha_i - \beta_{in}) \\ & = E_i - \alpha_i - \sum_n \beta_{in} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \end{aligned}$$

Für kubisch primitives Gitter

$$E_{\vec{k},i} \approx E_i - \alpha_i - 2\beta_i \left(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) \right)$$

4.5 Energiebänder - Metalle - Isolatoren - Halbleiter - Halbmetalle

N wechselwirkende Atome:

s-Elektronen: $2 \cdot N$ Zustände pro Band

p-Elektronen: $2 \cdot 3 \cdot N = 6N$ — " —

Bsp. $1 e^-$ pro Atom, s-Zustand $\rightarrow N e^-$ im s-Band,
Platz wäre (Spin!) für $2N \rightarrow$ halbefülltes Band

\rightarrow einfache Metalle (z.B. Kalium)

Bild: Energiebänder
Bsp. Einwertiges Metall
4.11

$2e^-$ pro Atom (s), gefülltes Band \rightarrow Isolator
Bandlücke zum nächsten unbesetzten Band typ. $> 3eV$.

Bild: Isolator 4.12

Halbmetalle: Bandüberlapp in versch. Kristallrichtungen (3d)
Bsp. Wismut

Halbleiter: wie Isolator, Bandlücke typ. $< 3eV$
Bsp. Silizium, Germanium, GaAs, InP, ...

Bild: Energiebänder
Halbmetalle
4.13

4.6. Elektronen in Bändern

Gruppengeschwindigkeit

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}} &= \vec{v}_m(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \\ &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}\end{aligned}$$

Semiklassische Bewegungsgleichung

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -e \left(\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_m(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right)$$

$$\begin{aligned}\dot{\vec{v}} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right) \\ &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right) \hbar \dot{\vec{k}} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \vec{F}\end{aligned}$$

Komponente i

$$\dot{v}_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} F_j = \sum_j \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j}}}$$

$[m^*]$ Tensor
der effektiven Masse

4-19 4.7 Elektronen und Löcher

Volles Band $\sum \vec{k} = 0$, Summe über alle Wellenvektoren der Elektronen verschwindet

Entferne 1 Elektron aus dem Band

$$\sum \vec{k} = -\vec{k}_m$$

\uparrow n: neg. Ladungsträger: Elektron

Ordne dem fehlenden Elektron den Impuls

$$\vec{k}_p = -\vec{k}_m \quad \text{zu.}$$

Nenne das fehlende Elektron Loch.

Bild 4.15 Löcher & Elektronen

Zudem gilt $E_p(\vec{k}) = -E_m(\vec{k})$
Lochennergie = - Elektronenenergie

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{m^*} \right]_p &= \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \partial \vec{k}} \right]_p = \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{(-\partial \vec{k}) (-\partial \vec{k})} \right]_n \\ &= - \left[\frac{1}{m^*} \right]_n \quad \text{eff. Masse } m^* \end{aligned}$$

also $m_p^* = -m_n^*$

4-20

Gruppengeschwindigkeit: $\vec{v}_p(\vec{k}_p) = \vec{v}_n(\vec{k}_n)$, denn

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}_p} E_p(\vec{k}_p) = -\vec{\nabla}_{\vec{k}_n} (-E_n(\vec{k}_n)) = \vec{\nabla}_{\vec{k}_n} E_n(\vec{k}_n)$$

Bewegungsgleichung im äußeren \vec{B}, \vec{E} -Feld

$$\hbar \dot{\vec{k}}_n = -e (\vec{E} + \vec{v}_n \times \vec{B})$$

$$\hbar \dot{\vec{k}}_p = +e (\vec{E} + \vec{v}_p \times \vec{B})$$

Beim Stromtransport: n, p in entgegengesetzte Richtung,
da sich Elektron (n) an der Unterkante des Leitungsbandes
Löcher (p) an der Oberkante des Valenzbandes
aufhalten. Gradientenbildung!