

4. Elektrische 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 für metallische Bindung, el. 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 Ladungssportarten!): Halleffekt (Hall 1879)

$$E_H = R_H j \times B_z$$

$$\hookrightarrow \text{Hall-Widerstand} = \frac{-1}{ne z_v} \approx z_v \text{ aus } R_H$$

wicht schlecht für Alkali, Erdalkali, At
 aber: - Vorzeichen für β \approx offensichtlich
 Leitung durch positive Ladungsträger
 - Katastrophe β

elektrische Leitfähigkeit durch Bewegung der
 Ladungsträger

Bewegungsgleichung der Elektronen mit Kollisionen
 (ohne externes Magnetfeld)

$$m_e \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = -e\vec{E}$$

Driftgeschwindigkeit \vec{v} der
 Elektronen; ist der thermischen
 Bewegung überlagert

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

Mobilität der Elektronen

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

Ohm'sches Gesetz

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

Charakteristische Relaxationszeit τ (zeitl. Abstand
 zwischen Kollisionen), bzw. mittlere freie
 Weglänge $\lambda = v\tau$

in Metallen ist σ $10^7 - 10^8 / \Omega\text{m}$ 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 $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}(T)} + \frac{1}{\tau_0}$

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

→ 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 charakteristischer 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

beachtet ϵ : Licht mit $\omega < \omega_p$ wird reflektiert (ϵ reell und negativ, $\sqrt{\epsilon}$ reell imaginär, einströmende Welle gedämpft, aber Elektronen als frei behandelt \leadsto kein inelastischer Prozess möglich, ein Wellen um β reflektiert werden) das ist der Fall für sichtbares Licht
 $\omega > \omega_p$ ϵ reell, positiv \leadsto ein Wellen 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 de Broglie Wellenlänge bei Raumtemp
 $(v_f = 10^5 \text{ m/s}) \approx 6 \text{ nm}$
 vgl. mit mittlerem Abstand Atome und Gitter
 Na: $n = 2.7 \cdot 10^{28} / \text{m}^3 \leadsto d \approx 3 \text{ nm}$
 klassisch müsste $\lambda \ll d$ sein \leadsto

4.2 Fermi-Gas Modell

quantenmech. Behandlung unabh. 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 korrekten 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 Quasidiskontinuität 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

$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ da L makrosko-
 pisch ist Separation klein!

jeder Zustand kann wegen Spin 2-fach besetzt
 werden, alle gefüllt bis zur 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

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

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

bei Raumtemp. ist Besetzung um ca.

100 meV um E_F ausgeschmalt

12% ^{complet} $E_F + 2k_B T$ 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 $E_F \gg k_B T$, um kleiner Bruchteil ($< 10\%$) der Elektronen, die in der Nähe der Fermienergie sind, kann thermisch angeregt werden

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

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

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

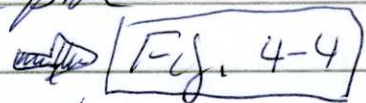
$$C_V = \left(\frac{d\langle E \rangle}{dT} \right)_V = 3 k_B^2 T g(E_F) = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2 T N}{E_F} = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F}$$

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

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 wichtig

 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 im Bandmodell verstehen
(d-d schmales Band, großer 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 Gashoewegas $\frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{3}{2} k_B T$ 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

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

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

sehr gute Übereinstimmung mit Daten für alle Metalle

4.3 Elektronen im periodischen Gitterpotential

viele Eigenschaften bereits durch Fermigas gut beschrieben, aber nicht z.B. die großen Unterschiede in der el. Leitfähigkeit oder sehr große mittl. freie Weglänge bei niedrigen Temp. oder Frage welche Elemente Metalle bzw. Isolatoren, Halbleiter, Halbmetalle sind.

im Prinzip muss man Schrödinger gl. für jedes Elektron lösen unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron und Elektron-Ion WW

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \Delta_{\vec{r}_j} + \sum_{j \neq j'} U_{el-el}(\vec{r}_j, \vec{r}_{j'}) + \sum_{ij} U_{el-ion}(\vec{r}_j, \vec{R}_i)$$

sehr kompliziertes Vielteilchenproblem, noch komplizierter als Atomkern. Versuche selbst Art der Lösung "1-Elektron-Näherung": betrachte elektronische Zustände für 1 Elektron im effektiven Potential aller anderen Elektronen und Ionen, das die Periodizität des Gitters hat

$U_{eff}(\vec{r}) = U_{eff}(\vec{r} + \vec{R})$ mit Bravaisgittervektor \vec{R}
 \leadsto 1-Elektron-Schrödinger gl. \leadsto Energiezustände die nach Pauliprinzip von unten gefüllt werden (à la Schalenmodell).

Unterschiede: a) Periodizität des Gitters
 b) Kristall enthält sehr viele Atome
 \leadsto sehr dichte Zustände, quasi-kontinuierlich "Bänder"

Für Berechnung von U_{eff} verschiedene Näherungen

Verfahren (Hartree-Fock oder Dichte-Funktionalformalismus, nicht so anders als für Kerne)

Messung: Photoemissionsspektroskopie
 in einem Kristall mit UV oder Röntgenstrahlen
 und messe präzise die Energie der herausgeschlagenen
 Elektronen. Auflösung von 1 meV möglich

geht hauptsächlich am Synchrotron: ganzes Spektralbereich
 von 10 eV bis viele keV, durch verschiedene
 Beugungsgitter monochromatische Photonen
 der gewünschten Energie Fig. 4-6

4.3.1. Blochwellen

Bloch'sches Theorem: Lösungen der Schrödinger-Gleichung
 im periodischen Potential sind ebene Wellen,
 moduliert mit Funktion mit Gitterperiodizität

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

↳ Funktion mit Periodizität des Bravaisgitters

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{Periodizität des Bravaisgitters}$$

Beweis mit folgendem Ansatz:

a) wähle periodisches Gitterpotential

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad \text{also eine Fourierreiheentwicklung nach reziproken Gittervektoren } \vec{G}$$

b) setze für Wellenfunktion im 1-Elektron-Näherung an

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

und sehe in Schrödungsgl. ein

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

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

\vec{k} , möglich da ja $u_{\vec{k}}$
alle \vec{k} summiert wird

$$\sum_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \left[\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right] c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} U_{\vec{G}} \right] = 0$$

da für alle
 \vec{r} gültig \rightarrow

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{=0}$$

ein Satz von Gleichungen für
jedes erlaubte \vec{k} (durch Randbed.)

Darstellung der Schrödungsgl. im \vec{k} -Raum
viel einfacheres Problem: koppelt nur die Expan-
sionskoeff von $\Psi(\vec{r})$, deren \vec{k} -Werte nur einen
 \vec{k} -Raum Gittervektoren differieren $c_{\vec{k}}, c_{\vec{k}-\vec{G}}, c_{\vec{k}+\vec{G}}, \dots$

gelöst durch Funktionen $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \exp(i(\vec{k}-\vec{G}) \cdot \vec{r})$

"Bloch-Wellen" $\rightarrow \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$

mit $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$ Fourierreihe in \vec{r} Fig. 4-7
 \vec{k} -Raum Gittervektoren

$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ haben Gitterperiodizität

auch Wellenfunktionen haben Periodizität des
 $\Psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ \vec{k} -Raum Gitters

und ebenso Energieeigenwerte $E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}+\vec{G}}$ (wie für Phononenwellen)
d.h. es genügt, die erste Brillouinzone zu be-
trachten (in 1 Dim $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$, $g = \frac{2\pi}{a}$)

1-Elektronentest, im periodischen Potential charakterisiert durch Energieflächen $E(\vec{k})$, die periodische Funkt. des Wellenvektors im reziproken \vec{k} -Raum sind, \vec{k} übernimmt Funktion einer Quantenzahl

4. Zur Prüfung unendl. viele Gleichungen und Koeff. für jedes k , aber praktisch gewöhnlich oft wenige Koeff. $c_{\vec{k}-\vec{G}} \neq 0$

4.3.2. Fast-freie Elektronen

Betrachte zunächst Extremfall $U \rightarrow 0$, alle Fourierkoeff. $U_{\vec{G}}$ verschwinden, aber durch Periodizität trotzdem Änderung der mögl. Energieeigenwerte

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2$$

(heißt man auch "leeres Gitter")

nicht nur 1 Parabel, sondern Satz von Parabeln verschoben um jeden möglichen Vektor \vec{G}

für 1-dim Fall \Rightarrow Fig. 4-8

Wenn U endlich, aber klein: Entartung der benachbarten Parabeln an der Grenze der ersten Brillouinzone wird aufgehoben. Um das etwas quantitativ zu betrachten, geht Näherung um die 2 benachbarten Parabeln zu betrachten und damit um die Koeff. $c_{\vec{k}}$ und $c_{\vec{k}-\vec{g}} \neq 0$ zu sehen (2-Komponenten-Näherung)

$$\vec{g} = \frac{2\pi}{a}$$

Zurück zu Schrödinger gl. im \vec{G} -Raum: 2 Gl.

$$\left(\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - E\right) c_{\vec{k}} + U_{\vec{g}} c_{\vec{k}-\vec{g}} = 0$$

$$\left(\frac{\hbar^2 (\vec{k}-\vec{g})^2}{2m} - E\right) c_{\vec{k}-\vec{g}} + U_{-\vec{g}} c_{\vec{k}} = 0$$

(mit $U_{\vec{g}} = U_{-\vec{g}}$) \leadsto säkulare Gl. für E mit 2 Lösungen

$$E^{\pm} = \frac{1}{2} (E_{\vec{k}-\vec{g}}^0 + E_{\vec{k}}^0) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (E_{\vec{k}-\vec{g}}^0 - E_{\vec{k}}^0)^2 + |U_{\vec{g}}|^2}$$

an der Grenze der 1. BZ wo Beiträge der beiden Wellen mit $c_{\vec{k}}$ und $c_{\vec{k}-\vec{g}}$ gleich sind und auch $E_{\vec{k}-\vec{g}}^0 = E_{\vec{k}}^0$; $\Delta E = E^+ - E^- = 2|U_{\vec{g}}|$
 \rightarrow es entsteht eine Bandlücke.

\Rightarrow Fig. 4-8

durch Mitnahme weiterer Koeff. entstehen weitere Bandlücken bei hoher Energie

Exkurs: man kann das Auftreten der Bandlücke auch alternativ verstehen: für frei durch Gitter propagierendes Elektron tritt Reflexion auf, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt wird

$$n \frac{\lambda}{2} = a \quad \text{bzw mit } \lambda = \frac{2\pi}{k} \quad k = \frac{n\pi}{a}$$

\leadsto es gibt 2 stehende Wellen

$$\Psi_+ \propto \exp\left(\frac{i\pi x}{a}\right) + \exp\left(-\frac{i\pi x}{a}\right) = 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$\Psi_- \propto \exp\left(\frac{i\pi x}{a}\right) - \exp\left(-\frac{i\pi x}{a}\right) = 2i \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

Ψ_+ : Elektron hat grössere Aufenthaltswahrsch. nahe der Fokussierpunkte \leadsto stärker gebunden

Ψ_- : umgekehrt

wie sehen Bänder in Realen, 3-dim Festkörper aus?

am einfachsten fcc Bravais-Gitter
(reziprokes Gitter bcc) siehe Fig. 4.9 für 1. BZ
oben Bandstruktur um Γ -X Richtung
unten alle mögl. versch. Richtungen, folgend
der angegebenen Kontur

Al hat um s und p-Elektronen Bandstruktur ist leeres Gitter sehr ähnlich.

Alkaliometalle mit 1 Valenzelektron sind dem leeren Gitter sehr ähnlich.

wesentlich komplizierter: Übergangsmetalle
mit d- (oder f-) Elektronen, typischerweise stark
lokalisiert

4.3.3. Stark gebundene Elektronen

aber es gibt im Kristall auch stark lokalisierte
Elektronen, Beschreibung als ebene Welle wäre
sehr ineffizient, schlechte Konvergenz der Fourierreihe,
bis zu 10^6 Koeff $u_{\vec{r}}(\vec{r})$ nötig, falsche Basis...
starke mit anderen Funktionen sat, z.B.
den Wellenfunktionen des freien Atoms.
dann störungstheoretische Entwicklung

Atom $H_A(\vec{r}-\vec{r}_n) \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n) = E_i \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n)$ mit Atom
an position \vec{r}_n , Elektron i mit Energie E_i und
Wellenfunktion φ_i

die anderen Atome (Ionen und Elektronen) im Kristall sagen sie Störpotential bezogen auf Ort des Atom \vec{r}_n , $H_S(\vec{r}-\vec{r}_n) = \sum_{m \neq n} U_A(\vec{r}-\vec{r}_m)$
also

$$H = H_A + H_S = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_A(\vec{r}-\vec{r}_n) + H_S(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

und entwickle Wellenfunktion in Basis der Atomwellenfunktionen

$$\Psi_{\vec{k}} \approx \Phi_{\vec{k}} = \sum_n a_n \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n) = \underbrace{\sum_n \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_n)}_{\text{Blochwellen wie oben}} \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n)$$

↑
Blochwelle

Eigenwert $E_{\vec{k}} = \frac{\langle \Psi_{\vec{k}} | H | \Psi_{\vec{k}} \rangle}{\langle \Psi_{\vec{k}} | \Psi_{\vec{k}} \rangle}$

$$\langle \Psi_{\vec{k}} | \Psi_{\vec{k}} \rangle = \sum_{n,m} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)) \int \varphi_i^*(\vec{r}-\vec{r}_m) \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n) d\vec{r}$$

wenn Elektron lokalisiert um \vec{r}_m , nicht Integral um $n=m$ heraus, also bleibt Normierung 1 auf Anzahl der Elementarzellen im Kristall.

$$E_{\vec{k}} \approx \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)) \int \varphi_i^*(\vec{r}-\vec{r}_m) \left[\underbrace{E_i + H_S(\vec{r}-\vec{r}_n)}_{\substack{\text{vernachlässige bei Überlapp mit} \\ \text{Nachbarn}}} \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n) d\vec{r}$$

spalte Integral über Störpotential in 2 Terme:

1. $n=m$ \leadsto ergibt Energieverschiebung A des Energieerwartungswerts des Belegatoms aufgrund der Potentialänderung durch die Nachbarn, Absenkung um A
2. beachte nächste m Nachbarn

$$B_n = \int \varphi_i^*(\vec{r}-\vec{r}_m) H_S(\vec{r}-\vec{r}_n) \varphi_i(\vec{r}-\vec{r}_n) d\vec{r}$$

also $E_{\vec{k}} \approx E_i - A_i - \sum B_{ni} \exp(i\vec{k}(\vec{r}_m - \vec{r}_n))$

für ein einfaches kubisches Gitter gibt es
6 nächste Nachbarn im Abstand a

$$E_{\vec{k}} \approx E_i - A_i - 2B_i (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a))$$

der 2. Term erzeugt ein Band \Rightarrow Fig. 4.10

der Breite $12B_i$

abgesenkt gegen ein freies Atom und A_i

generell wird Breite größer, wenn Überlapp mit
Nachbaratomen größer wird, also je höher i .

4.5 Energiebänder - Metalle - Isolatoren

- Halbleiter - Halbmetalle

hasenkamp

www.hasenkamp.com

N wechselwirkende Atome

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

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

Bsp. $1e^-$ pro Atom, s-Zustand $\rightarrow N \cdot e^-$ im s-Band,

Platz wäre für (Spin!) $2N e^- \rightarrow$ halbgefülltes Band

\rightarrow einfache Metalle (z.B. Kalium)

$2e^-$ pro Atom, s, gefülltes Band

\rightarrow Isolatoren, Bandlücke zum nächsten unbesetzten Band typ. $> 3eV$.

Abb. 4.11,

Energiebänder,
Bsp. einwertiges Metall

Abb. 4.12,
Isolator

Halbmetalle: Bandüberlapp in versch. Kristallrichtungen (3d)

Abb. 4.13,
Halbmetalle

Halbleiter: wie Isolatoren, Bandlücke typ. $< 3eV$.

Bsp. Silizium, Germanium, GaAs, ...

4.6 Elektronen in Zäunen

Gruppengeschwindigkeit

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

Semiklassische Bewegungsgleichung

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

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

Komponente i

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

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} ; [m^*] \text{ Tensor der effektiven Masse}$$

4.7. Elektronen und Löcher

hasenkamp

www.hasenkamp.com

Volles Band: $\sum \vec{k} = 0$, Summe

über alle Wellenvektoren der Elektronen verschwindet.

Entferne $1e^-$ aus dem Band

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

 \vec{k}_n : negatives Ladungsträger: Elektron

Ordne dem fehlenden Elektron den Impuls

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

Nenne das fehlende Elektron Loch.

Abb. 4.15, Löcher u. Elektronen

$$\text{Zudem gilt } E_p(\vec{k}) = -E_n(\vec{k})$$

Lochenergie = - Elektronenergie

$$\left[\frac{1}{m_p^*} \right]_p = \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial \vec{k} \cdot \partial \vec{k}} \right]_p = \frac{1}{\hbar^2} \left[- \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{(-\partial \vec{k}) \cdot (-\partial \vec{k})} \right]_n$$

$$= - \left[\frac{1}{m_n^*} \right]_n \quad \text{effektive Masse } m^*$$

$$\text{also: } m_p^* = -m_n^*$$

Gruppen geschwindigkeit: $\vec{v}_p(\vec{k}_p) = \vec{v}_u(\vec{k})$, denn

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}_p} E_p(\vec{k}_p) = -\vec{\nabla}_{\vec{k}_u} (-E_u(\vec{k}_u)) = \vec{\nabla}_{\vec{k}_u} E_u(\vec{k}_u)$$

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

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

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

Bei Stromtransport: u, p in entgegengesetzte Richtung,

da sich Elektronen (u) an der Unterseite d. Leitungsbandes
Löcher (p) an der Oberseite des Valenzbandes

aufhalten. \Rightarrow Gradientenbildung!