

# 8 Energiebänder

## A8.1 Fermi-Flächen und Brillouin-Zonen



Wir betrachten ein zweidimensionales rechteckiges Gitter mit Gitterkonstanten  $a$  und  $b$ , auf dem gleichartige Atome mit jeweils 5 Valenzelektronen angeordnet sind.

- (a) Konstruieren Sie die ersten 5 Brillouin-Zonen.
- (b) Wie sieht die Fermi-Fläche aus, wenn wir von völlig freien Elektronen ausgehen? Wie ändert sich die Form der Fermi-Fläche qualitativ, wenn ein schwach periodisches Potenzial wirksam ist?

### Lösung

- (a) Die ersten 5 Brillouin-Zonen (BZ) des rechteckigen Gitters sind in Abb. 8.1 gezeigt. Zur Veranschaulichung sind die ersten 5 Bragg-Ebenen eingezeichnet. Die  $n$ -te BZ wird „außen“ von der  $n$ -ten, nach „innen“ von Bragg-Ebenen mit niedrigeren Indizes begrenzt und von keiner Bragg-Ebene geschnitten. Alle BZ sind flächengleich, was wir durch Verschieben in die 1. BZ leicht zeigen können.
- (b) Wenn wir von völlig freien Elektronen ausgehen, ist die Fermi-Fläche für ein zweidimensionales (2D) Elektronengas ein Kreis, dessen Radius durch die Fermi-Wellenzahl  $k_F$  gegeben ist. Der Fermi-Kreis besitzt also die Fläche

$$\Omega_{F2} = \pi k_F^2. \quad (\text{A8.1.1})$$

Um die Größe der Fermi-Wellenzahl zu bestimmen, betrachten wir die Anzahl der möglichen Zustände innerhalb des Fermi-Kreises. Sie ist gegeben durch das Produkt aus Fermi-Fläche  $\Omega_{F2}$  und Zustandsdichte im  $k$ -Raum  $Z_2(k) = A/(2\pi)^2$ , wobei  $A$  die Probenfläche ist. Ferner müssen wir noch einen Faktor 2 für die Spin-Entartung berücksichtigen. Wir erhalten also

$$N = 2 \cdot \frac{A}{(2\pi)^2} \cdot \pi k_F^2 \Rightarrow \frac{N}{A} = \frac{1}{2\pi} k_F^2. \quad (\text{A8.1.2})$$

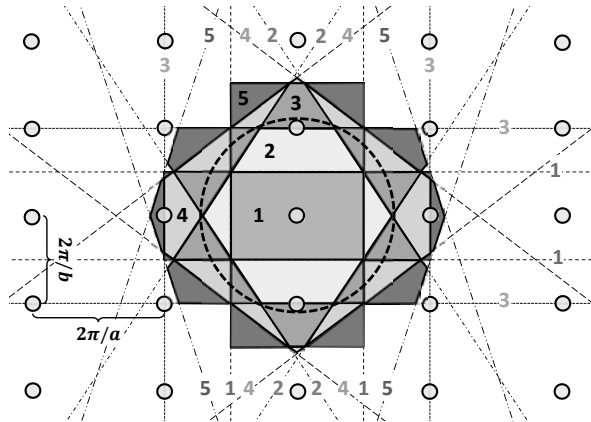
Andererseits beträgt die Elektronendichte bei 5 Elektronen pro Einheitszelle der Größe  $A_{\text{Zelle}} = ab$  gerade

$$\frac{N}{A} = \frac{5}{A_{\text{Zelle}}} = \frac{5}{ab}. \quad (\text{A8.1.3})$$

Gleichsetzen von (A8.1.2) und (A8.1.3) ergibt

$$k_F^2 = \frac{5}{2\pi} \left( \frac{2\pi}{a} \right) \left( \frac{2\pi}{b} \right) \quad (\text{A8.1.4})$$

Abb. 8.1: Die ersten 5 Brillouin-Zonen eines rechteckigen Gitters mit Gitterkonstanten  $a$  und  $b$ . Es sind die ersten 5 Bragg-Ebenen eingezeichnet und nummeriert. Der gestrichelte Kreis entspricht der Fermi-Fläche aus Aufgabenteil (b), sie liegt in der 3. und 4. Brillouin-Zone.



bzw.

$$k_F = 0.892 \sqrt{\left(\frac{2\pi}{a}\right)\left(\frac{2\pi}{b}\right)}. \quad (\text{A8.1.5})$$

Ein Kreis mit diesem Radius ist in Abb. 8.1 eingezeichnet.

Der Einfluss eines schwachen periodischen Potenzials auf die Form der Fermi-Fläche wird in Aufgabe A8.2(d) ausführlich diskutiert. Qualitativ können wir sagen, dass die Fermi-Fläche den Rand der Brillouin-Zonen immer senkrecht schneiden muss. Dies führt zu einer Verzerrung des für völlig freie Elektronen erhaltenen Fermi-Kreises.

Es ist interessant sich zu überlegen, was mit der Fermi-Wellenzahl und der Fermi-Energie passieren würde, wenn wir den Abstand der Atome verdoppeln würden. Da nach (A8.1.5)  $k_F \propto 1/\sqrt{ab}$ , würden wir eine Halbierung der Fermi-Wellenzahl erhalten. Die Fermi-Energie  $\epsilon_F \propto k_F^2$  würde auf ein Viertel schrumpfen.



## A8.2 Ebenes quadratisches Gitter

- Betrachten Sie ein einfaches quadratisches Gitter in zwei Dimensionen. Zeigen Sie, dass die kinetische Energie eines freien Elektrons an einer Ecke der ersten Brillouin-Zone doppelt so groß ist wie die eines Elektrons im Mittelpunkt einer Seitenfläche der Zone.
- Wie groß ist dieses Verhältnis für ein einfaches kubisches Gitter in drei Dimensionen?
- Welche Bedeutung könnte das Ergebnis von (b) für die elektrische Leitfähigkeit von zweiwertigen Metallen haben?
- Konstruieren Sie die ersten drei Brillouin-Zonen eines ebenen quadratischen Gitters und markieren Sie für die ersten drei Energiebänder eines zweidimensionalen freien Elektronengases die von den Elektronen besetzten Zustände. Nehmen Sie dazu die Energiedispersion  $\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  von freien Elektronen und den Radius der Fermi-Kugel zu  $k_F = 1.2\pi/a$  an. Was ändert sich, wenn anstelle eines freien Elektronengases ein Elektronengas betrachtet wird, welches sich in einem schwachen periodischen Potenzial befindet?

## Lösung

- (a) Die Brillouin-Zone eines zweidimensionalen quadratischen Gitters mit Gitterkonstante  $a$  ist wiederum ein Quadrat mit Seitenlänge  $2\pi/a$ . Die Länge des Wellenvektors vom Zentrum des Quadrats zu einer Ecke ist um einen Faktor  $\sqrt{2}$  länger als der Wellenvektor vom Zentrum zur Mitte einer Seite. Das heißt, es gilt  $k_{\text{Ecke}} = \sqrt{2}k_{\text{Mitte}}$ . Für ein freies Elektron ist die kinetische Energie gegeben durch

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (\text{A8.2.1})$$

Damit ist die kinetische Energie eines Elektrons mit einem  $\mathbf{k}$ -Vektor vom Zentrum zu einer Ecke der 1. Brillouin-Zone um einen Faktor 2 größer als die kinetische Energie eines Elektrons mit einem  $\mathbf{k}$ -Vektor vom Zentrum zum Mittelpunkt einer Seitenfläche.

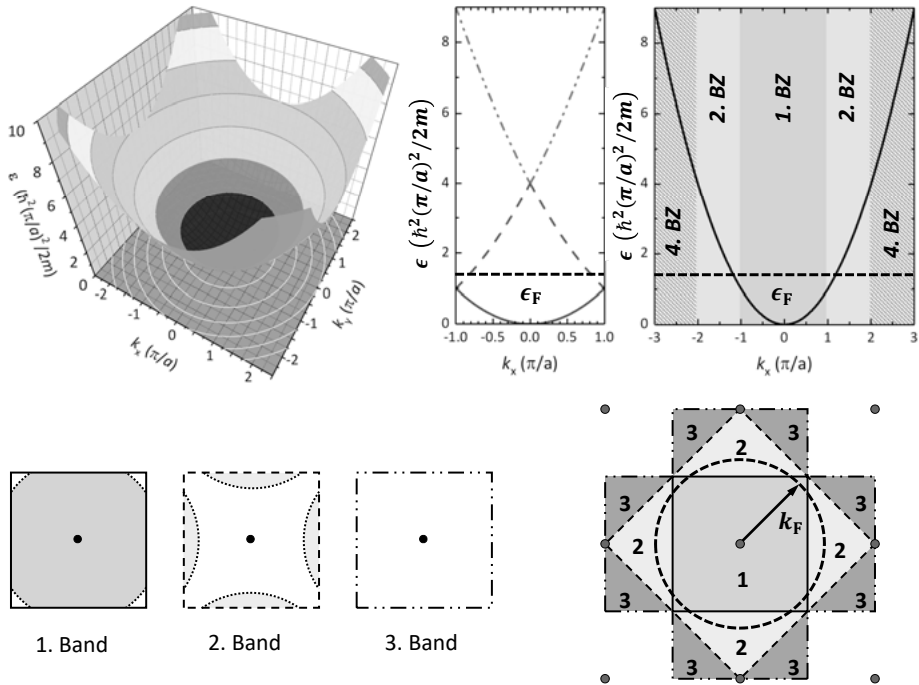
- (b) Die 1. Brillouin-Zone eines einfach kubischen Gitters (sc) ist ein Würfel. Für einen Würfel gilt, dass ein  $\mathbf{k}$ -Vektor vom Mittelpunkt des Würfels zu einer Würfecke um einen Faktor  $\sqrt{3}$  größer ist als ein Vektor vom Zentrum zum Mittelpunkt einer Seitenfläche ( $k_{\text{Ecke}} = \sqrt{3}k_{\text{Mitte}}$ ). Damit ist die Energie des entsprechenden Elektrons dann auch 3-mal so groß ( $\epsilon_{\text{Ecke}} = 3\epsilon_{\text{Mitte}}$ ).
- (c) Wir überlegen zuerst nochmals, wie viele Zustände wir pro Energieband haben. Diese Zahl ist durch die Anzahl der durch die Randbedingungen (endliches Kristallvolumen) erlaubten  $\mathbf{k}$ -Vektoren in der 1. Brillouin-Zone gegeben. Für einen einfach kubischen Kristall ist das Volumen der 1. Brillouin-Zone gerade  $(2\pi/a)^3$ . Ein Zustand nimmt im  $\mathbf{k}$ -Raum das Volumen  $(2\pi)^3/V$  ein, wobei  $V$  das Volumen des betrachteten Kristalls ist. Die Zahl der erlaubten  $\mathbf{k}$ -Werte in der 1. Brillouin-Zone ist damit

$$N = \frac{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{V}{a^3} = \frac{V}{V_{\text{Zelle}}}. \quad (\text{A8.2.2})$$

Wir sehen, dass die Zahl der möglichen Zustände gerade durch die Anzahl  $N$  der Einheitszellen in dem betrachteten Kristall gegeben ist. Wegen der Spin-Entartung haben wir dann insgesamt  $2N$  Zustände pro Energieband.

Haben wir als Basis des kubischen Gitters ein Element vorliegen, dessen Elektronenzahl ungerade ist (z. B. Natrium), so können wir zwar einige Bänder mit  $2N$  Elektronen ganz auffüllen, das oberste Band können wir aber aufgrund der ungeraden Elektronenzahl immer nur mit  $N$  Elektronen, also gerade halb füllen. Der so erhaltene Festkörper wird also ein Metall sein.

Haben wir als Basis des kubischen Gitters dagegen ein Element vorliegen, dessen Elektronenzahl gerade ist (z. B. Erdalkali-Metalle), so können wir auch das oberste Band mit 2 Elektronen, also vollständig füllen. Deshalb ist zu erwarten, dass wir für  $T \rightarrow 0$  einen Isolator vorliegen haben. Ein Isolator (oder Halbleiter) liegt aber nur dann vor, wenn es keine Bandüberschneidungen gibt. In dem betrachteten System ist dies der Fall, wenn die Bandlücke in der Mitte einer Seitenfläche der 1. Brillouin-Zone größer ist als die Energiedifferenz zwischen diesem Punkt und der Ecke. Bei Erdalkalimetallen ist dies aber nicht der Fall. Aufgrund von Bandüberschneidungen erhalten wir ein (wenn auch nicht besonders gutes) Metall und keinen Isolator.



**Abb. 8.2:** Parabolischer Bandverlauf eines zweidimensionalen freien Elektronengases in einem einfachen quadratischen Gitter (oben links) sowie Schnitt in  $k_x$ -Richtung im reduzierten (oben Mitte) und ausgedehnten Zonenschema (oben rechts). Unten sind die ersten drei Brillouin-Zonen im reduzierten (links) und ausgedehnten Zonenschema (rechts) gezeigt. Der Radius des gestrichelt eingezeichneten Fermi-Kreises beträgt  $1.2\pi/a$ . Die daraus resultierende Füllung der Brillouin-Zonen ist grau markiert.

- (d) Das erweiterte und reduzierte Zonenschema eines zweidimensionalen freien Elektronengases ist in Abb. 8.2 gezeigt. Es handelt sich um ein quasikontinuierliches Energiespektrum mit parabelförmigem Verlauf. Die Fermi-Energie  $\epsilon_F = \epsilon(k_F)$  stellt die oberste Energie für die Besetzung mit Elektronen bei  $T = 0$  K dar. Für  $k_F = 1.2\pi/a$  sind die Zustände der 1. Brillouin-Zone fast vollständig und diejenigen der 2. Brillouin-Zone teilweise besetzt. Die höheren Energiebänder sind vollkommen leer. Zustände der 2. und 3. Brillouin-Zone im ausgedehnten Zonenschema lassen sich durch Addition der reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G} = (\pm 2\pi/a, 0)$  und  $\mathbf{G} = (0, \pm 2\pi/a)$  auf äquivalente Zustände in der 1. Brillouin-Zone abbilden. Die teilweise Besetzung des 1. Bandes erkennen wir nicht, wenn wir  $\epsilon(\mathbf{k})$  nur entlang der  $k_x$ - oder  $k_y$ -Richtung plotten, da entlang dieser Richtungen alle Zustände des 1. Bandes besetzt sind. Es sind nur einige Zustände in den Ecken der 1. Brillouin-Zone nicht besetzt.

Der Einfluss eines schwachen periodischen Potenzials äußert sich im Wesentlichen darin, dass sich die Energieparabel des Elektronengases an den Grenzen der Brillouin-Zonen aufspaltet und so zwischen den einzelnen Energiebändern verbotene Zonen auftreten. Außerdem schneiden die Flächen konstanter Energie die Grenzen der Brillouin-Zonen.

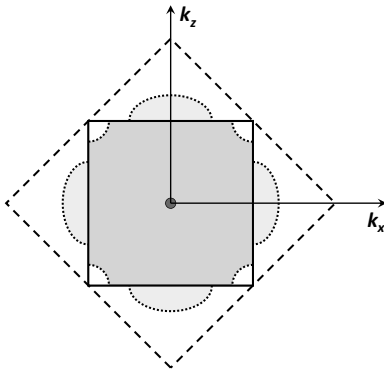


Abb. 8.3: Qualitativer Verlauf der Fermi-Flächen von Kristallelektronen für ein einfaches quadratisches Gitter. Gezeigt sind die 1. (dunkelgrau) und die 2. Brillouin-Zone (hellgrau).

loun-Zonen stets senkrecht (siehe Abb. 8.3). Dies resultiert aus der Tatsache, dass für  $\mathbf{k}$ -Vektoren auf dem Rand der Brillouin-Zonen die Bragg-Bedingung erfüllt ist und sich somit stehende Wellen ausbilden. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Elektronenwellen proportional zu  $\partial\epsilon/\partial\mathbf{k}$  ist, muss auf dem Zonenrand stets  $\partial\epsilon/\partial\mathbf{k} = 0$  gelten.

### A8.3 Reduziertes Zonenschema



Betrachten Sie die Energiebänder von freien Elektronen in einem fcc-Kristall in der Näherung des leeren Gitters und zwar im reduzierten Zonenschema. Dabei sind alle  $\mathbf{k}$ -Vektoren so transformiert, dass sie in der ersten Brillouin-Zone liegen. Skizzieren Sie in der  $[111]$ -Richtung die Energien aller Bänder bis zum Sechsfachen der niedrigsten Bandenergie an der Zonengrenze bei

$$\mathbf{k} = \left( \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right).$$

Nehmen Sie diesen Wert als Energieeinheit. Diese Aufgabe zeigt, warum Bandkanten nicht unbedingt in der Zonenmitte liegen müssen. Diskutieren Sie qualitativ, was passiert, wenn ein endliches Kristallpotenzial berücksichtigt wird.

### Lösung

Ausgangspunkt für unsere Betrachtungen ist ein fcc-Gitter, charakterisiert durch die Gittervektoren

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \{0, 1, 1\}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \{1, 0, 1\}, \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} \{1, 1, 0\}. \quad (\text{A8.3.1})$$

Das zum fcc-Raumgitter zugehörige reziproke bcc-Gitter wird von den Vektoren

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \{-1, 1, 1\}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \{1, -1, 1\}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \{1, 1, -1\} \quad (\text{A8.3.2})$$

aufgespannt. Daher lautet die allgemeine Form des reziproken Gittervektors

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{hkl} &= \frac{2\pi}{a} \{h(-\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3) + k(\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3) + \ell(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_3)\} \\ &= \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -h + k + \ell \\ h - k + \ell \\ h + k - \ell \end{pmatrix} .\end{aligned}\quad (\text{A8.3.3})$$

Die möglichen  $\mathbf{k}$ -Werte in der (111)-Richtung vom Zentrum bis zur Brillouin-Zonengrenze können wir durch

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \{1, 1, 1\} \cdot x, \quad x \in \left[0, \frac{1}{2}\right] \quad (\text{A8.3.4})$$

parametrisieren. Wir betrachten freie Elektronen, für welche die Energiedispersion

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (\text{A8.3.5})$$

lautet. Die Energiebänder lassen sich mit der Parametrisierung durch die Variable  $x$  wie folgt klassifizieren:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \equiv \epsilon_{hkl}(x) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \left[(x - h + k + \ell)^2 + (x + h - k + \ell)^2 + (x + h + k - \ell)^2\right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \left[3x^2 + 2x(h + k + \ell) + 3(h^2 + k^2 + \ell^2) - 2(hk + h\ell + k\ell)\right] .\end{aligned}\quad (\text{A8.3.6})$$

Das unterste Energieband ergibt sich für  $h = k = \ell = 0$ :

$$\epsilon_{000}(x) \equiv \epsilon_1(x) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 3x^2 . \quad (\text{A8.3.7})$$

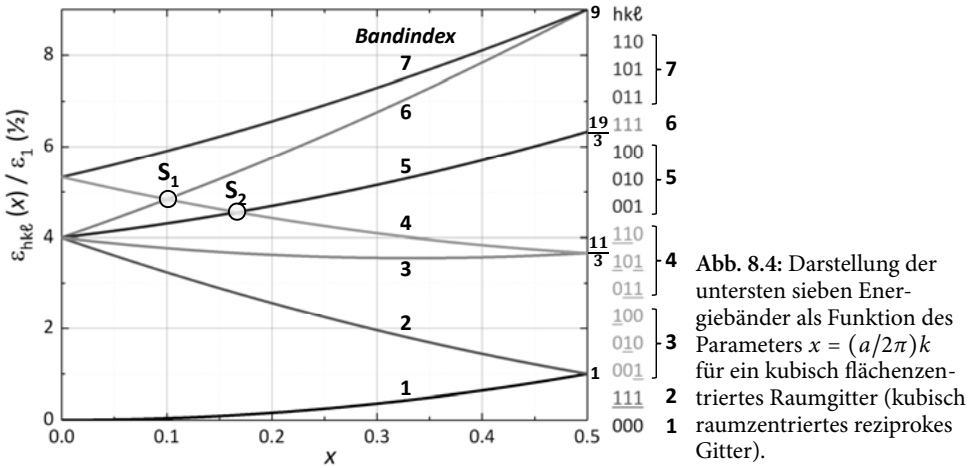
Der Maximalwert von  $\epsilon_1(x)$  ergibt sich für  $x = 1/2$ :

$$\epsilon_1\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 . \quad (\text{A8.3.8})$$

In Abb. 8.4 sind die in der Tabelle 8.1 zusammengefassten Energiebänder als Funktion des Parameters  $x = (a/2\pi)k$  graphisch dargestellt.

**Nota bene:** Die Parabelschnittpunkte  $S_1$  und  $S_2$  in Abb. 8.4 entsprechen weiteren Brillouin-Zonengrenzen. Für einen Schnittpunkt gilt

$$(\mathbf{k} + \mathbf{G}_1)^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G}_2)^2 . \quad (\text{A8.3.9})$$



Setzen wir

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_2 \text{ und } \mathbf{G}' = \mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2, \tag{A8.3.10}$$

so erhalten wir folgende Bedingung für Brillouin-Zonengrenzen

$$(\mathbf{k}' + \mathbf{G}')^2 = \mathbf{k}'^2. \tag{A8.3.11}$$

**Tabelle 8.1:** Millersche Indizes, Bandindex, Entartung und Energien der untersten sieben Energiebänder als Funktion des Parameters  $x = (a/2\pi)k$  für ein kubisch flächenzentriertes Raumgitter (kubisch raumzentriertes reziprokes Gitter).

$h k \ell$	$\epsilon_{h k \ell}(x) / \epsilon_1\left(\frac{1}{2}\right)$	$\epsilon_{h k \ell}(0) / \epsilon_1\left(\frac{1}{2}\right)$	$\epsilon_{h k \ell}\left(\frac{1}{2}\right) / \epsilon_1\left(\frac{1}{2}\right)$	Entartung	Band-Index
000	$4 x^2$	0	1	1	1
100 010 001	$\frac{4}{3}\left[3 x^2+2 x+3\right]$	4	$\frac{19}{3}$	3	5
110 101 011	$\frac{4}{3}\left[3 x^2+4 x+4\right]$	$\frac{16}{3}$	9	3	7
111	$4(1+x)^2$	4	9	1	6
$\bar{1}00$ $0\bar{1}0$ $00\bar{1}$	$\frac{4}{3}\left[3 x^2-2 x+3\right]$	4	$\frac{11}{3}$	3	3
$\bar{1}\bar{1}0$ $\bar{1}0\bar{1}$ $0\bar{1}\bar{1}$	$\frac{4}{3}\left[3 x^2-4 x+4\right]$	$\frac{16}{3}$	$\frac{11}{3}$	3	4
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$4(1-x)^2$	4	1	1	2

Wir erkennen also, dass Brillouin-Zonengrenzen nicht immer an den Rändern des reduzierten Zonenschemas liegen müssen.



#### A8.4 Zweidimensionales System stark gebundener Elektronen

Wir betrachten ein einfach quadratisches Gitter mit Gitterkonstante  $a$  und einer Tight-binding-Bandstruktur der Elektronen,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) - 2]. \quad (\text{A8.4.1})$$

- Skizzieren Sie das reziproke Gitter und die erste Brillouin-Zone.
- Wo liegen das Minimum und das Maximum des Bandes? Wie groß ist die Bandbreite in Einheiten von  $t$ ?
- Zeichnen Sie qualitativ den Verlauf des Bandes längs der Linie  $(0,0) - (\pi/a, 0) - (\pi/a, \pi/a) - (0,0)$ . Geben Sie bei der Beschriftung der  $y$ -Achse die Energie in Einheiten von  $t$  an.
- Geben Sie den funktionalen Zusammenhang für die Gruppengeschwindigkeit der Elektronen  $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ , und die Beträge  $|\mathbf{v}(\mathbf{k})|$  für die  $[10]$  und die  $[11]$ -Richtung an. Wo ist die Geschwindigkeit maximal?
- Zeichnen Sie in der Brillouin-Zone die Verbindungslinie von  $(\pi/a, 0)$  nach  $(0, \pi/a)$  und geben Sie einen funktionalen Zusammenhang für diese Linie im reziproken Raum an.
- Berechnen Sie die Energie längs der Linie aus Aufgabe (e).
- Das Band liege oberhalb des letzten vollständig gefüllten Bandes und habe keinen Überlapp mit anderen Bändern. Wie groß ist die Bandfüllung für  $\epsilon_F = 2t$ ? Begründen Sie Ihre Antwort.
- Berechnen Sie für eine Füllung von 0.1 Elektronen pro Elementarzelle die Fermi-Wellenzahl, die Fermi-Energie, sowie deren Zahlenwerte für  $t = 1 \text{ eV}$  und  $a = 4 \text{ \AA}$ . Hinweis: Verwenden Sie die quadratische Näherung für die Kosinus-Funktionen am Bandminimum.

#### Lösung

- Das reziproke Gitter und sowie die 1. und 2. Brillouin-Zone sind in Abb. 8.5 gezeigt. Wir haben ein quadratisches Gitter mit Gitterabstand  $2\pi/a$  vorliegen.

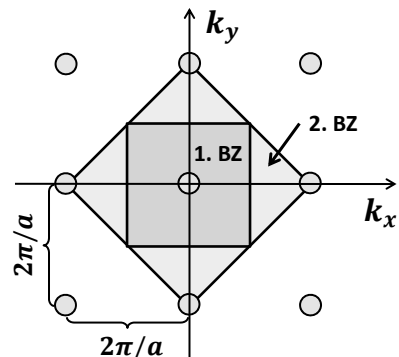
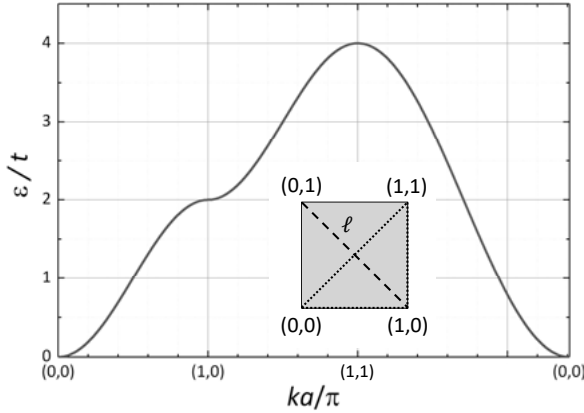


Abb. 8.5: Das reziproke Gitter und die beiden ersten Brillouin-Zonen eines zweidimensionalen einfach quadratischen Gitters mit Gitterkonstante  $a$ .





**Abb. 8.6:** Tight-binding-Bandstruktur der Elektronen in einem zweidimensionalen einfach quadratischen Gitter. In den Hochsymmetriepunkten  $(0,0)$ ,  $(\frac{\pi}{a}, 0)$  und  $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  besitzt die Dispersionskurve eine waagrechte Tangente, so dass hier die Gruppengeschwindigkeit  $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(k)}{\partial k} = 0$ . Als Inset ist ein Quadrant der 1. Brillouin-Zone gezeigt. Der Pfad für die dargestellte Dispersion ist gepunktet, die Linie  $\ell$  ist gestrichelt gezeichnet.

- (b) Das Bandminimum liegt im Zentrum der Brillouin-Zone bei  $\mathbf{k} = (0,0)$  und einer Energie  $\epsilon_{\min} = 0$ . Das Bandmaximum liegt bei  $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  und einer Energie  $\epsilon_{\max} = 4t$ . Die Bandbreite ist demnach  $W = \epsilon_{\max} - \epsilon_{\min} = 4t$ .
- (c) Die Dispersion entlang der vorgegebenen Linie kann leicht aus der angegebenen Bandstruktur  $\epsilon_{\mathbf{k}} = -t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) - 2]$  berechnet werden und ist in Abb. 8.6 grafisch dargestellt.
- (d) Die vektorielle Gruppengeschwindigkeit ist gegeben durch

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{ta}{\hbar} \begin{pmatrix} \sin(k_x a) \\ \sin(k_y a) \end{pmatrix}. \quad (\text{A8.4.2})$$

Die Beträge sind durch die Wurzel aus den quadrierten Vektorkomponenten für die entsprechenden Richtungen gegeben. In  $[10]$ -Richtung verschwindet die  $y$ -Komponente und es gilt

$$|\mathbf{v}_{[10]}(\mathbf{k})| = \frac{ta}{\hbar} \sin(k_x a). \quad (\text{A8.4.3})$$

Für die Richtung längs  $[11]$  müssen wir beachten, dass  $k_x = k_y$ . Wir erhalten

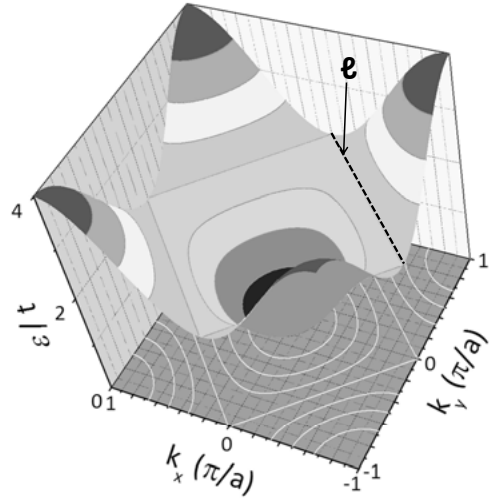
$$|\mathbf{v}_{[11]}(\mathbf{k})| = \frac{ta}{\hbar} \sqrt{2 \sin^2(k_x a)} = \frac{\sqrt{2} ta}{\hbar} \sin(k_x a). \quad (\text{A8.4.4})$$

Wir entnehmen diesem Resultat, dass die Geschwindigkeit laut Gleichung (A8.4.4) für  $k_x = \pi/2a$ , also in der Mitte der Flächendiagonale maximal wird, weil dort die Sinusfunktion 1 wird und die Steigung aus Symmetriegründen (siehe hierzu auch Abb. 8.6) nirgends größer ist. Die Maximalgeschwindigkeit ist um  $\sqrt{2}$  größer als in  $[10]$ -Richtung.

- (e) Wir bezeichnen die Verbindungslinie von  $(\frac{\pi}{a}, 0)$  nach  $(0, \frac{\pi}{a})$  mit  $\ell(k_x, k_y)$  und es gilt  $\ell = (k_x, \pi/a - k_x)$ .
- (f) Mit der angegebenen Bandstruktur erhalten wir längs der Linie  $\ell = (k_x, \pi/a - k_x)$

$$\begin{aligned} \epsilon(\ell) &= -t[\cos(k_x a) + \cos(\pi - k_x a) - 2] \\ &= -t[\cos(k_x a) + \cos(k_x a) - 2] = 2t = \text{const}. \end{aligned} \quad (\text{A8.4.5})$$

**Abb. 8.7:** Energiespektrum der Elektronen in einem zweidimensionalen einfach quadratischen Gitter mit Gitterkonstante  $a$ . Die Verbindungslinie  $\ell$  von  $(\frac{\pi}{a}, 0)$  nach  $(0, \frac{\pi}{a})$  ist gestrichelt eingezeichnet.



Dieser Sachverhalt kann dem in Abb. 8.7 gezeigten Energiespektrum der Elektronen entnommen werden.

- (g) Wenn wir das Band von 0 bis  $2t = \epsilon_F$  füllen, erreichen wir gerade die Linie  $\ell$  und halbe Bandfüllung (1 Elektron pro Elementarzelle), weil die Fermi-Fläche, welche die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt, die Brillouin-Zone genau halbiert (vergleiche Aufgabenteil (f) und Abb. 8.6 und 8.7). Da die Zustände im  $k$ -Raum eine konstante Dichte haben, hängt die Füllung nur von der im  $k$ -Raum eingenommenen Fläche, nicht aber vom genauen Verlauf der Dispersion ab
- (h) Die Gesamtzahl der Zustände in einem zweidimensionalen System ist für 2 Spin-Projektionen gegeben durch

$$N = 2 \cdot \underbrace{\pi k_F^2}_{k\text{-Raum Fläche}} \cdot \underbrace{\frac{A}{(2\pi)^2}}_{Z_2(\mathbf{k})} \quad (\text{A8.4.6})$$

Hierbei ist  $A$  die Probenfläche. Für die Elektronendichte gilt dann bei einer Füllung von 0.1 Elektronen pro Elementarzelle

$$n = \frac{N}{A} = \frac{k_F^2}{2\pi} = 0.1 \frac{1}{a^2} \quad (\text{A8.4.7})$$

Durch Auflösen nach  $k_F$  erhalten wir

$$k_F^2 = \frac{2}{\pi} 0.1 \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 \quad (\text{A8.4.8})$$

Mit  $a = 4 \text{ \AA}$  ergibt sich  $k_F \approx 0.25 \left( \frac{\pi}{a} \right) = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ . Wir sehen also, dass die Fermi-Fläche weit innerhalb der 1. Brillouin-Zone nahe am  $\Gamma$ -Punkt liegt und somit die Annahme freier Elektronen bzw. der  $k$ -Raum Fläche  $\pi k_F^2$  gerechtfertigt ist.

Wir nähern nun die Dispersion in der Nähe des Bandminimums mit Hilfe einer Reihenentwicklung der Kosinus-Funktion durch

$$\epsilon_{\mathbf{k}} \simeq -t \left[ 1 - \frac{1}{2}(k_x a)^2 + 1 - \frac{1}{2}(k_y a)^2 - 2 \right] = \frac{ta^2}{2} [k_x^2 + k_y^2] \quad (\text{A8.4.9})$$

an. Mit  $k_y^2 = k_F^2 - k_x^2$  und  $t = 1 \text{ eV}$  erhalten wir

$$\epsilon_F \simeq \frac{ta^2}{2} k_F^2 = 0.1\pi t = 0.314 \text{ eV}. \quad (\text{A8.4.10})$$

Alternativ hätten wir auch über die 2D-Zustandsdichte für zwei Spin-Projektionen,  $D_2(\epsilon_{\mathbf{k}}) = m/(\pi\hbar^2) = \text{const}$  integrieren können. Wir erhalten

$$n = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon_{\mathbf{k}} \frac{m}{\pi\hbar^2} = \frac{0.1}{a^2} \Rightarrow \epsilon_F = \frac{0.1\pi\hbar^2}{ma^2}. \quad (\text{A8.4.11})$$

Mit der Bandnäherung wie oben gilt

$$\epsilon_{\mathbf{k}} \simeq \frac{1}{2}ta^2k^2 = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \Rightarrow m = \frac{\hbar^2}{ta^2}, \quad (\text{A8.4.12})$$

woraus wir durch Einsetzen in (A8.4.11)

$$\epsilon_F = 0.1\pi t, \quad (\text{A8.4.13})$$

also unmittelbar das Resultat (A8.4.10) erhalten.

### A8.5 Dreidimensionales System stark gebundener Elektronen



Die Bandstruktur des vereinfachten Tight-binding-Modells hat die Form

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - t \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j},$$

wobei die Summe über solche Vektoren des Bravais-Gitters läuft, die den Ursprung mit seinen nächsten Nachbarn verbinden. Die Größe  $t$  ist das für alle nächsten Nachbarn als gleich angenommene Überlappungsintegral.

- Berechnen Sie  $\epsilon(\mathbf{k})$  für ein fcc-Gitter.
- In der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes (Zentrum der 1. Brillouin-Zone) kann man eine Taylor-Entwicklung von  $\epsilon(\mathbf{k})$  nach  $\mathbf{k}$  durchführen und erhält so einen Zusammenhang mit dem Spektrum *freier* Elektronen der effektiven Masse  $m^*$ . Wie hängt die effektive Masse  $m^*$  vom Überlappungsintegral  $t$  und der Gitterkonstanten  $a$  ab?
- Wie groß muss  $t$  für  $a = 3 \text{ \AA}$  sein, damit die effektive Masse gleich der Masse der freien Elektronen ist?

- (d) Für ein orthorhombisches Gitter ergäbe eine Tight-binding Rechnung die Bandstruktur  $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - 2 \left[ t_1 \cos k_x a_1 + t_2 \cos k_y a_2 + t_3 \cos k_z a_3 \right]$ , wobei die Längen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  die Abmessungen der Einheitszelle darstellen. Berechnen Sie die Komponenten des Vektors der Gruppengeschwindigkeit

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$$

und zeigen Sie, dass der Tensor der effektiven Masse

$$\{\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})\}_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial k_\mu \partial k_\nu}$$

für alle Vektoren  $\mathbf{k}$  diagonal ist. Diskutieren Sie ferner den Spezialfall, dass  $\mathbf{k}$  in einer Umgebung des Zentrums  $\Gamma$  der Brillouin-Zone liegt.

### Lösung

Unser Ausgangspunkt ist die allgemeine Form der *Tight-binding*-Bandstruktur

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - t \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} . \quad (\text{A8.5.1})$$

Hierbei sind  $t$  das Überlappungsintegral und  $\mathbf{R}_j$  die Verbindungsvektoren vom Ursprung zu allen nächsten Nachbarn.

- (a) Im fcc-Gitter gibt es 12 nächste Nachbarn auf den Positionen

$$\mathbf{R}_j = \frac{a}{2} \{ \pm 1, \pm 1, 0 \}, \frac{a}{2} \{ \pm 1, 0, \pm 1 \}, \frac{a}{2} \{ 0, \pm 1, \pm 1 \} . \quad (\text{A8.5.2})$$

Daraus lässt sich  $\epsilon(\mathbf{k})$  berechnen. Das Resultat lautet

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - 4t \left\{ \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right\} \quad (\text{A8.5.3})$$

- (b) Eine Taylor-Entwicklung um den  $\Gamma$ -Punkt liefert

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) &= \epsilon_0 - 4t \left( 1 - \frac{k_x^2 a^2}{8} \right) \left( 1 - \frac{k_y^2 a^2}{8} \right) \\ &\quad - 4t \left( 1 - \frac{k_x^2 a^2}{8} \right) \left( 1 - \frac{k_z^2 a^2}{8} \right) \\ &\quad - 4t \left( 1 - \frac{k_y^2 a^2}{8} \right) \left( 1 - \frac{k_z^2 a^2}{8} \right) \\ &= \epsilon_0 - 4t \left\{ 3 - \frac{a^2 \mathbf{k}^2}{4} + O(\mathbf{k}^4) \right\} \simeq \epsilon_0 - 12t + t a^2 \cdot \mathbf{k}^2 . \end{aligned} \quad (\text{A8.5.4})$$

(c) Der Vergleich mit dem Energiespektrum freier Elektronen liefert

$$ta^2 \equiv \frac{\hbar^2}{2m^*} \quad (\text{A8.5.5})$$

und somit die effektive Masse der Elektronen im *Tight-binding*-Band:

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1}{t} \frac{\hbar^2}{2ma^2} = \frac{|V_0|}{t} \left( \frac{a_B}{a} \right)^2 \quad (\text{A8.5.6})$$

mit  $a_B = \hbar^2/me^2 = 0.53 \dots \text{\AA}$  dem Bohrschen Radius und  $|V_0| = me^4/2\hbar^2 = 13.6 \dots \text{eV}$  der Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms. Das Überlappungsintegral lässt sich dann wie folgt durch die effektive Masse ausdrücken

$$t = V_0 \frac{m}{m^*} \left( \frac{a_B}{a} \right)^2. \quad (\text{A8.5.7})$$

Im Fall  $m^* = m$  erhalten wir das folgende Resultat für das Überlappungsintegral

$$t = V_0 \left( \frac{a_B}{a} \right)^2 = 13.6 \left( \frac{0.53}{3} \right)^2 \text{ eV} = 0.42 \text{ eV}. \quad (\text{A8.5.8})$$

(d) Unser Ausgangspunkt ist eine *Tight-binding* Bandstruktur für ein orthorhombisches Gitter (nur Überlapp zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt):

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - 2 \left[ t_1 \cos k_x a_1 + t_2 \cos k_y a_2 + t_3 \cos k_z a_3 \right]. \quad (\text{A8.5.9})$$

Wir berechnen zunächst die Ableitungen

$$\frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial k_\mu} = 2t_\mu a_\mu \sin k_\mu a_\mu. \quad (\text{A8.5.10})$$

Daraus ergibt sich der Vektor  $\mathbf{v}_\mathbf{k}$  der Gruppengeschwindigkeit zu

$$\mathbf{v}_\mathbf{k} = \frac{1}{\hbar} \nabla \epsilon(\mathbf{k}) = \frac{2}{\hbar} \begin{pmatrix} t_1 a_1 \sin k_1 a_1 \\ t_2 a_2 \sin k_2 a_2 \\ t_3 a_3 \sin k_3 a_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A8.5.11})$$

Die zweiten Ableitungen der Bandstruktur ergeben sich in der Form

$$\frac{\partial^2 \epsilon(\mathbf{k})}{\partial k_\mu \partial k_\nu} = 2t_\mu a_\mu^2 \cos k_\mu a_\mu \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{A8.5.12})$$

Gemischte Ableitungen treten also nicht auf. Folglich ist der Tensor der effektiven Masse für diese Bandstruktur diagonal:

$$\begin{aligned} \{\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})\}_{\mu\nu} &= \frac{2t_\mu a_\mu^2}{\hbar^2} \cos k_\mu a_\mu \delta_{\mu\nu} = \frac{1}{m_\mu} \cos k_\mu a_\mu \delta_{\mu\nu} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} \cos k_1 a_1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2} \cos k_2 a_2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_3} \cos k_3 a_3 \end{pmatrix} \\ m_\mu &= \frac{\hbar^2}{2t_\mu a_\mu^2}. \end{aligned} \quad (\text{A8.5.13})$$

Das Vorhandensein von nicht-diagonal Elementen würde z.B. beim Anlegen eines elektrischen Feldes an den Kristall in eine Richtung eine Beschleunigung der Elektronen in eine andere Richtung bewirken. Es kann allerdings gezeigt werden, dass der Tensor der effektiven Masse durch eine geeigneten Koordinatentransformation *immer* diagonalisiert werden kann, d.h. durch Wahl eines geeigneten Koordinatensystems ist der Tensor der effektiven Masse immer diagonal. Er hängt jedoch von  $\mathbf{k}$  ab.

Eine Taylor-Entwicklung nach  $\mathbf{k}$  in einer Umgebung des  $\Gamma$ -Punktes der Brillouin-Zone liefert

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon_0 - 2(t_1 + t_2 + t_3) + t_1 a_1^2 k_1^2 + t_2 a_2^2 k_2^2 + t_3 a_3^2 k_3^2 \\ &= \varepsilon_0 - 2(t_1 + t_2 + t_3) + \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{M}^{-1}(0) \cdot \mathbf{k} + O(\mathbf{k}^4) .\end{aligned}\quad (\text{A8.5.14})$$

Daraus ergibt sich die Gruppengeschwindigkeit  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$  als

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{2}{\hbar} \begin{pmatrix} t_1 a_1^2 k_1 \\ t_2 a_2^2 k_2 \\ t_3 a_3^2 k_3 \end{pmatrix} = \hbar \mathbf{M}^{-1}(0) \cdot \mathbf{k} + O(\mathbf{k}^3) . \quad (\text{A8.5.15})$$

Schließlich bekommen wir für die effektive Masse das Resultat

$$\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}) = \mathbf{M}^{-1}(0) + O(\mathbf{k}^2) . \quad (\text{A8.5.16})$$



### A8.6 Bandüberlappung

Zeigen Sie, dass für ein eindimensionales System keine Bandüberlappung auftreten kann.

#### Lösung

Die Schrödinger-Gleichung in einer Dimension ist eine gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung. Im Gegensatz dazu haben wir es für zwei- oder dreidimensionale Systeme mit partiellen Differentialgleichungen zu tun. Differentialgleichungen 2. Ordnung haben für einen vorgegebenen Satz von Parametern (z. B. für feste Energie) nur zwei linear unabhängige Lösungen. Nach dem Bloch-Theorem ist die Wellenzahl eine gute Quantenzahl. Solange die Zeitumkehrsymmetrie nicht verletzt ist, muss ferner  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k})$  gelten. Das heißt, es können keine weiteren Lösungen für diese Energie existieren und damit ist ein Bandüberlapp unmöglich.