

Experimentalphysik C2

Festkörperphysik II

Markus Lippitz

28. April 2023

Inhaltsverzeichnis

1	Wärmeleitung und anharmonische Effekte	5
2	Fermi-Gas	13
3	Elektronen in Festkörpern	23
Anhang		36
A	Julia und Pluto	39



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International" Lizenz](#).

Kapitel 1

Wärmeleitung und anharmonische Effekte

Markus Lippitz

28. April 2023

Ziele

- Sie können die unten gezeigte Wärmeleitfähigkeit im Zusammenspiel von Wärmekapazität und Umklappprozessen erklären.
- Sie können die Konzepte Wechselwirkungsquerschnitt und mittlere freie Weglänge benutzen, um Streuprozesse zu beschreiben.



Abbildung 1.1: Wärmeleitfähigkeit K von Silizium (Glassbrenner und Slack, 1964).

Überblick

Bis zu diesem Punkt wurden das Bindungspotential der Atome im Festkörper als harmonisch, also rein parabelförmig angenommen. In diesem Kapitel gehen wir darüber hinaus und betrachten, wie in der Molekülphysik, anharmonische höhere Terme in Bindungspotential. Dies führt zur thermischen Ausdehnung und zur Phonon-Phonon-Wechselwirkung. Mit ihr werden wir die oben gezeigte Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit erklären.

Dieses Kapitel stellt die Verbindung zum vorangegangenen Semester her. Sie haben Gelegenheit, die zentralen Konzepte der ersten Kapitel der Festkörperphysik aus dem letzten Semester zu wiederholen. Wir brauchen den reziproken Raum, die Dispersionsrelation und die sich daraus ergebende Zustandsdichte, wenn wir im nächsten Kapitel zu Elektronen wechseln.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Wiederholung

Vergewissern Sie sich, dass Sie die folgenden Fragen beantworten können, und lesen Sie ggf. noch einmal in Ihren Aufzeichnungen des letzten Semesters oder in meinem Skript¹ nach.

¹ Lippitz, 2022.

Kristallstruktur

- Was ist ein Bravais-Gitter, eine Basis, eine Kristallstruktur?
- Wie sehen häufig vorkommende Bravais-Gitter aus? Welche Symmetrien haben sie?
- Welche Arten von Bindungen gibt es in Festkörpern? Wo sind dabei die Elektronen, auch relativ zu 'ihrem' Atomkern?

Reziproker Raum

- Was ist der reziproke Raum, die Brillouin-Zone, ein Miller'scher Index?
- Wie sehen die reziproken Gitter von häufig vorkommenden Bravais-Gittern aus?
- Wie bestimmt man Gitterparameter experimentell ?
- Was besagt die Laue-Theorie der Beugung? Und die Bragg-Theorie?
- Was ist ein Strukturfaktor und ein Atomformfaktor?

Phononen

- Was ist ein Phonon, eine Dispersionsrelation, eine Zustandsdichte?
- Wie sieht die Dispersionsrelation einer ein- oder zwei-atomaren linearen Kette aus? Wie die zugehörige Zustandsdichte?
- Warum nennt man die Zweige optisch bzw. akustisch? Wie geht das im Dreidimensionalen?
- Wie kann man durch inelastische Neutronenstreuung diese Dispersionsrelation messen?

Wärmekapazität der Phononen

- Wie erklärt man mikroskopisch die Wärmekapazität (von Isolatoren), insbesondere deren Temperaturabhängigkeit?
- Was ist der Unterschied zwischen den Modellen von Debye und Einstein? Wann stimmt welches besser mit den Messungen überein?

Thermische Ausdehnung

Bislang haben wir das Bindungspotential $U(x)$ der Atome als harmonisch angenommen. Die Abhängigkeit von der Auslenkung x um die Ruheposition war also $U(x) \propto x^2$. Nun wollen wir betrachten, welchen Effekt höhere Terme im Potential haben. Bei den Molekül-Schwingungen hatten wir bereits

das Morse-Potential besprochen, mit dem ebenfalls die Abweichungen von der harmonischen Form modelliert wurde. Damals hat dies zu Verschiebung der ansonsten äquidistanten Schwingungsniveaus und zu einer Änderung der Auswahlregel für Schwingungsübergänge geführt.

Sei also²

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \quad (1.1)$$

mit c, g und f als positive Konstanten. Die Nullpunktsenergie ist hier der Einfachheit halber weggelassen. Der ungerade x^3 -Term flacht die positive x Seite ab und macht die negative Seite steiler. Der x^4 -Term wirkt symmetrisch, macht aber das Potential bei hohen Energien bzw. großen x breiter und so die Bindung weicher.

Nun interessiert die mittlere Auslenkung $\langle x \rangle$ bei einer durch die Boltzmann-Verteilung gegebenen Besetzung der Schwingungszustände. Ein Zustand mit dem Bindungsabstand x tritt auf mit der Wahrscheinlichkeit³

$$\frac{e^{-\beta U(x)}}{\int e^{-\beta U(x')} dx'}, \quad (1.2)$$

wobei wie immer $\beta = 1/k_B T$. Damit ist die mittlere Auslenkung

$$\langle x \rangle = \frac{\int x e^{-\beta U(x)} dx}{\int e^{-\beta U(x')} dx'}. \quad (1.3)$$

Der Nenner hängt ja nicht von x , sondern nur von x' ab und kann so vor das dx -Integral gezogen werden. Nun machen wir die Annahme, dass $U(x) \ll k_B T$, also $\beta U(x) \ll 1$ und schreiben im Zähler

$$e^{-\beta U(x)} = e^{-\beta cx^2} e^{+\beta(gx^3 + fx^4)} \approx e^{-\beta cx^2} (1 + \beta gx^3 + \beta fx^4). \quad (1.4)$$

Im Nenner ignorieren wir gleich alle Terme jenseits von cx^2 . Damit erhält man

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T. \quad (1.5)$$

Wie erwartet spielt der fx^4 -Term keine Rolle für die Änderung des Bindungsabstands. Sobald aber ein kubischer Term im Potential vorhanden ist ($g \neq 0$), dann ändert sich die mittlere Auslenkung hin zu größeren Werten, proportional zur Temperatur T . Die Gitterkonstante ändert sich also linear in der Temperatur, bzw. der Wärme-Ausdehnungskoeffizient α ist

$$\alpha = \frac{d}{dT} \frac{\langle x \rangle}{R_0} = \frac{3gk_B}{4c^2 R_0}, \quad (1.6)$$

mit dem mittleren Bindungsabstand R_0 bei $T = 0$.

Zur Selbstkontrolle

1. Wie groß ist ein typischer Wärme-Ausdehnungskoeffizient α ? Wie könnte man damit die Koeffizienten c und g des Potentials vergleichen?
2. Warum nimmt man hier die Boltzmann-Verteilung, und nicht Bose-Einstein?

² Siehe auch Kittel, 2006 eq. 5.38 und Kopitzki, 2017 eq. 2.57

³ Siehe z.B. Gl. 22.8 in Fließbach, 2018.

Phonon-Phonon-Wechselwirkung

Die Anharmonizität des Potentials führt dazu, dass die Phononen miteinander wechselwirken. Die Einführung der Normalmoden in der Molekül- oder Festkörperphysik war möglich, weil dort das Potential als harmonisch angenommen wurde. Der x^3 -Term führt dazu, dass die einzelnen Moden nicht mehr unabhängig voneinander sind, miteinander koppeln.⁴ Ein Molekül im Vakuum kann so Energie von einer hoch angeregten Schwingungsmode auf alle anderen Moden verteilen. Im Bild der quantisierten Schwingungen, wenn man also Phononen als Teilchen betrachtet, dann bedeutet dies, dass Phononen miteinander unter Beachtung der Energie- und Impulserhaltung wechselwirken, wie Billardkugeln.

Das kann man experimentell nachweisen. Zwei sich kreuzende Ultraschallwellen erzeugen eine dritte Welle in der durch die Impulserhaltung erwarteten Richtung (Abb. 1.2).



⁴ Eine Rechnung findet sich in Gross und Marx, 2023.

Abbildung 1.2: Phonon-Phonon-Wechselwirkung in polykristallinem Magnesium (Rollins Jr, Taylor und Todd Jr, 1964). Zwei Ultraschallwellen kreuzen sich unter dem Winkel ϕ . Man detektiert im Winkel der Impulserhaltung die resultierende Amplitude. Falls eine der Wellen transversal, die andere longitudinal ist, dann beobachtet man eine Auslöschung unter einem charakteristischen Winkel.

Zur Selbstkontrolle

- Falls Sie die 'Moderne Optik' besucht haben: Könnte man diesen Effekt auch im Wellen-Bild beschreiben?

Wärmeleitfähigkeit

Bislang hatte der Festkörper überall die gleiche Temperatur. Nun betrachten wir beispielsweise einen Stab, der an beiden Enden durch ein Wärmebad auf eine zeitliche konstante aber verschiedene Temperatur gehalten wird. Makroskopisch ist der Fluss der thermischen Energie, also die Wärmestromdichte \mathbf{j}_q abhängig von der Wärmeleitfähigkeit K und dem Gradienten der Temperatur T , also

$$\mathbf{j}_q = -K \nabla T \quad (1.7)$$

Wir modellieren den Wärmestrom analog zur kinetischen Gastheorie als Diffusion von Phononen. Wie auch schon bei der Wärmekapazität der Phononen steigt mit steigender Temperatur die Anzahl der Phononen bei den durch die Zustandsdichte erlaubten Frequenzen. Am warmen Ende des Stabes gibt es also mehr Phononen, die dann zum kalten Ende gelangen und so Energie transportieren. Dieser Transportprozess steckt in der Wärmeleitfähigkeit K .

Die kinetische Gastheorie ergibt

$$K = \frac{1}{3} C v \ell \quad , \quad (1.8)$$

mit der Wärmekapazität pro Volumen C , der Teilchengeschwindigkeit v und der mittleren freien Weglänge ℓ . Hier ist nun C die Wärmekapazität der Phononen, v deren Schallgeschwindigkeit und ℓ eine noch zu beschaffende mittlere freie Weglänge. Eigentlich sind alle drei Größen von der Frequenz und ggf. auch der Richtung abhängig. Dies ignorieren wir hier und verstehen sie als effektive Größen. Das ist die *Dominante-Phononen-Näherung*, ähnlich wie beim Einstein-Modell die optischen Phononen als deltaförmige Zustandsdichte angenommen wurden.

Mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge kann rein geometrisch verstanden werden als Weglänge, bis zu der ein Strahl wieder auf eine Zielscheibe trifft. Die Fläche der Zielscheibe entspricht dabei dem Wechselwirkungsquerschnitt σ . Dazu benötigt man nur die Anzahl der Scheiben pro Volumen, also die Dichte n . Damit ist die mittlere freie Weglänge ℓ

$$\ell = \frac{1}{n \sigma} \quad . \quad (1.9)$$

In der Sprache der Streutheorie, wie beispielsweise bei der Röntgenstreuung, ist der Wechselwirkungsquerschnitt σ proportional zum Betragsquadrat $|A|^2$ der Streuamplitude.

Dem Scheibchen-Bild nahe kommt die Streuung an Punktdefekten im Kristall. Wenn die Ausdehnung a des Defekts viel kleiner als die Wellenlänge λ des Phonons ist, dann ist die Physik völlig analog zur Rayleigh-Streuung, beispielsweise von Licht an Luft-Molekülen. Der Streuquerschnitt ist in diesem Fall

$$\sigma \propto \frac{a^6}{\lambda^4} \quad \text{oder} \quad \propto a^6 \omega^4 \quad . \quad (1.10)$$

Dieser Effekt ist nicht temperaturabhängig, kann also nicht helfen, die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung zu erklären. Er liefert vielmehr eine von der Qualität der Probe abhängenden konstanten Beitrag.

Phonon-Phonon-Streuung

Auch die Phonon-Phonon-Wechselwirkung kann die freie Weglänge begrenzen, indem zwei einfallende Phononen in ein neues umgewandelt werden. Aus der Sicht eines der einfallenden Phononen ist die Streuwahrscheinlichkeit proportional zur Dichte $n(T)$ der anderen Phononen, also erwarten wir

$$\ell \propto \frac{1}{n(T)} \quad . \quad (1.11)$$

Bei der Streuung von Phononen in einem Kristall muss man allerdings den reziproken Gittervektor \mathbf{G} berücksichtigen. In einem Kristall ist die Impulserhaltung

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}_{hkl} \quad . \quad (1.12)$$

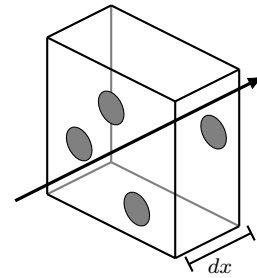


Abbildung 1.3: Scheiben der Fläche σ mit einer Anzahl-Dichte n ergeben geometrisch die mittlere freie Weglänge ℓ .

Der reziproken Gittervektor \mathbf{G}_{hkl} meint eine (unendliche) Menge von Vektoren, die sich aus den Linearkombinationen der primitiven Einheitsvektoren mit den Koeffizienten h, k, l zusammensetzt. Damit unterscheiden wir den *Normalprozess* ($\mathbf{G} = 0$) vom *Umklappprozess* ($\mathbf{G} \neq 0$). Im Normalprozess gilt die Impulserhaltung in der strengen Form wie im Vakuum. Bei einem Gas von Phononen bleibt der Gesamtimpuls dann aber erhalten. Die Drift-Geschwindigkeit der Phononen kann sich nicht ändern und dieser Fall trägt nicht zu einem Wärmewiderstand bei.

Beim Umklappprozess kann sich aber die Richtung ändern. Die Summe $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ kann gerade über die erste Brillouin-Zone hinaus reichen, wird durch \mathbf{G} zurück verschoben und kann dann entgegen der ursprünglichen Vektoren zeigen (siehe Abbildung 1.4). Damit ändert sich der Gesamtimpuls des Phononen-Gases, was einem Wärmewiderstand entspricht.



Abbildung 1.4: Skizze zum Umklappprozess. Wenn die Summe von zwei reziproken Vektoren außerhalb der Brillouin-Zone liegt, dann führt die Addition von \mathbf{G} zur Änderung der Richtung.

Zur Selbstkontrolle

4. Zeigt Abbildung 1.4 den Realraum oder den reziproken Raum? Wie sieht das im anderen Raum aus?
5. Wie kommt es, dass hier die Impulserhaltung verletzt ist?

Temperaturabhängigkeit des Umklappprozesses

Damit der Umklappprozess stattfindet, muss

$$|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2| \geq \frac{1}{2}|\mathbf{G}|, \quad (1.13)$$

wobei \mathbf{G} hier den kleinsten reziproken Gittervektor meint. Wir benötigen die Energie der Phononen mit solchen Impulsen \mathbf{k}_i . Dazu nehmen wir das Debye-Modell an, also einen linearen Zusammenhang zwischen dem Betrag des Impulses und der Frequenz des Phonons und eine Debye-Temperatur Θ . Am Rand der Brillouin-Zone haben die Phononen in diesem Modell die Energie $k_B\Theta$, so dass eine charakteristische Energie für den Einsatz des Umklappprozesses $k_B\Theta/2$ ist. Die Besetzungsdichte bei dieser Energie ist in der Bose-Einstein-Verteilung

$$\langle n \rangle \propto \frac{1}{e^{\Theta/2T} - 1} \quad (1.14)$$

und die mittlere freie Weglänge ist somit

$$\ell \propto e^{\Theta/2T} - 1 = \begin{cases} \Theta/2T & \text{für } T \gg \Theta \\ e^{\Theta/2T} & \text{für } T \ll \Theta \end{cases}. \quad (1.15)$$

Bei sehr tiefen Temperaturen ist also die mittlere freie Weglänge durch die Streuung an Punktdefekten begrenzt und fällt dann exponentiell mit der Temperatur ab, weil immer mehr Phononen als Streupartner hinzu kommen. Mit steigender Temperatur geht der exponentielle Abfall oberhalb der Debye-Temperatur Θ in einen $1/T$ -Verlauf über.

Für die Wärmeleitfähigkeit benötigen wir noch die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C . Diese ist nach dem Debye-Modell proportional

zu T^3 bei $T \ll \Theta$. Weit oberhalb Θ gilt das Dulong-Petit-Gesetz und die Wärmekapazität ist konstant. Insgesamt erhalten wir damit

$$K = \frac{1}{3}cv\ell \propto \begin{cases} \Theta/T & \text{für } T \gg \Theta & \text{Phonon-Phonon} \\ T^n e^{\Theta/2T} & \text{für } T \ll \Theta & \text{Phonon-Phonon} \\ T^3 & \text{für } T \ll \Theta & \text{Phonon-Defekt} \end{cases} \quad (1.16)$$

Der Exponent n bei $T \ll \Theta$ soll die genaue Temperaturabhängigkeit offen lassen. Dazu müsste man das Integral im Debye-Modell der Wärmekapazität im Bereich $T \approx \Theta$ lösen.

Für Silizium finden wir in den gemessenen Daten (Abb. 1.1) sowohl die T^3 -Abhängigkeit bei tiefen Temperaturen, als auch die T^{-1} oberhalb der Debye-Temperatur. Der Übergangsbereich ist aufwändiger zu modellieren. Natriumfluorid (NaF) verhält sich ähnlich (Abb. 1.5).

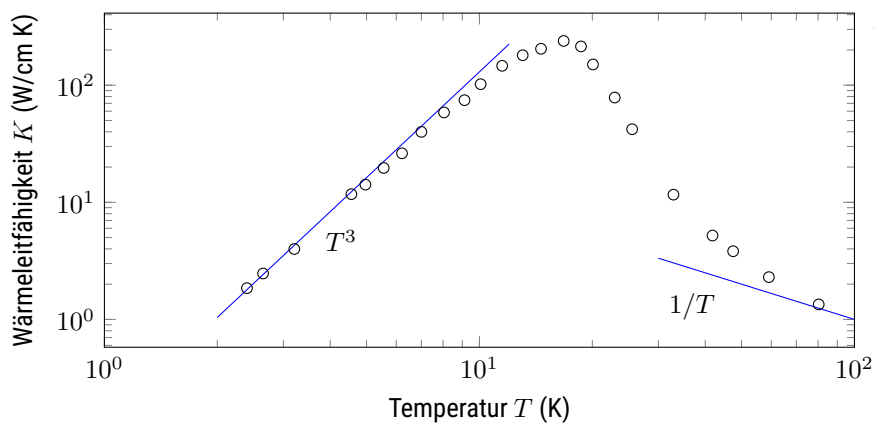


Abbildung 1.5: Wärmeleitfähigkeit K von Natriumfluorid (NaF) (Jackson, Walker und McNelly, 1970). Die Debye-Temperatur von NaF beträgt 491 K.

Zur Selbstkontrolle

- Beschreiben Sie in Ihren Worten, wie es zur Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit kommt, insbesondere bei hohen und niedrigen Temperaturen.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

- Fließbach, Thorsten (2018). *Statistische Physik*. Springer. [🔗](#).
- Glassbrenner, C Jo und Glen A Slack (1964). "Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point". In: *Physical review* 134.4A, A1058. [🔗](#).
- Gross, Rudolf und Achim Marx (2023). *Festkörperphysik*. 4. De Gruyter. [🔗](#).
- Jackson, Howard E, Charles T Walker und Thomas F McNelly (1970). "Second sound in NaF". In: *Phys. Rev. Lett.* 25.1, S. 26.
- Kittel, Charles (2006). *Einführung in die Festkörperphysik*. Hrsg. von Siegfried Hunklinger. 14. Oldenbourg.
- Kopitzki, Konrad (2017). *Einführung in die Festkörperphysik*. Hrsg. von Peter Herzog. 7. Springer. [🔗](#).
- Lippitz, Markus (2022). *Lecture notes 'Molekülphysik und Festkörperphysik I'*. Version v22.2. CC-BY-SA 4.0. [🔗](#).
- Rollins Jr, Fred R, Lyle H Taylor und Paul H Todd Jr (1964). "Ultrasonic study of three-phonon interactions. II. Experimental results". In: *Physical Review* 136.3A, A597. [🔗](#).

Kapitel 2

Fermi-Gas

Markus Lippitz
28. April 2023

Ziele

- Sie können den elektrischen Widerstand von Metallen erklären.
- Sie können den mikroskopischen Ursprung des Wiedemann-Franz-Gesetzes erklären, also warum die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit in Metallen so ähnlich bis identisch ist.



Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit der thermischen (K) und elektrischen (σ) Leitfähigkeit von Kupfer und die daraus abgeleitete Lorenz-Zahl $L = K/\sigma T$. Das Wiedemann-Franz-Gesetz besagt, dass diese konstant ist. Daten aus Hust und Lankford, 1984.

Überblick

Mit diesem Kapitel beginnen wir mit den elektronischen Eigenschaften der Festkörper. Bislang hatten wir diese dadurch ignoriert, dass die Beispiele immer als Isolatoren gewählt waren, Elektronen also keine Rolle gespielt haben. Von nun an stehen die Elektronen im Mittelpunkt. Wie in der Molekülphysik auch machen wir die adiabatische Näherung. Wir nehmen also an, dass die Elektronen viel schneller sind als die Kerne, die Kerne aber das Potential vorgeben, in dem sich die Elektronen bewegen. Weiterhin machen wir die Ein-Elektron-Näherung. Wir betrachten also nur ein Elektron. Die Anwesenheit



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

aller anderen Elektronen beeinflusst nur das Potential, auch über das Pauli-Prinzip. Korrelationen zwischen Elektronen berücksichtigen wir erst in den Kapiteln zur Supraleitung und zum Magnetismus.

In diesem Kapitel bildet der Kristall ein großes Kastenpotential, aber die Kerne selbst kommen nicht vor. Im folgenden Kapitel wird dann das Kristallgitter wichtig werden.

Freies Elektronengas

In beispielsweise Alkali-Metallen sind die meisten Elektronen an 'ihren' Atomkern gebunden und nur sehr wenige Elektronen pro Atomkern tragen zur Bindung bei. Diese Elektronen sehen nicht das vollständige Coulomb-Potential der stark positiv geladenen Atomrümpfe. Die gebundenen Elektronen schirmen dies ab, so dass nur ein schwaches und räumlich eher konstantes Potential verbleibt. In diesem Potential bewegen sich die Valenz-Elektronen der Alkali-Atome wie ein Gas. Man spricht daher von freiem Elektronengas oder auch Fermi-Gas.

Wir könnten die freien Elektronen als Teilchen im 3D-Kasten modellieren. Die Schrödingergleichung innerhalb des Kastens beinhaltet dann nur noch die kinetische Energie

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

und ihre Lösung sind ebene Wellen

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und der Normierung auf das Volumen V des Kastens. Die Energie beträgt dann

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}|^2 = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} \quad (2.3)$$

und ist von der Richtung natürlich unabhängig.

Die Gleichungen werden angenehmer, wenn wir (wie bei den Phononen) periodische Randbedingungen einführen: alle Eigenschaften sollen im Ort periodisch mit der Kasten-Größe L sein, also

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + L\hat{\mathbf{e}}_i) \quad , \quad (2.4)$$

mit $\hat{\mathbf{e}}_i$ einem kartesischen Einheitsvektor. Wie bei den Phononen sind die möglichen Werte des Wellenvektors \mathbf{k} diskret

$$k_i = \frac{2\pi}{L} m_i \quad \text{mit} \quad i = x, y, z \quad . \quad (2.5)$$

Zustandsdichte

Die Zustandsdichte im reziproken Raum ist konstant:

$$D(k)dk = \frac{V}{(2\pi)^3}dk \quad . \quad (2.6)$$

Um sie als Funktion der Energie zu erhalten benötigen wir wie bei den Phononen die Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\partial E}{\partial(\hbar k)} = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.7)$$

und erhalten¹

$$D'(E)dE = \frac{V}{\hbar(2\pi)^3} dE \int_{E=\text{const.}} \frac{dS_E}{v_g} \quad (2.8)$$

wobei das Integral über eine Kugeloberfläche konstanter Energie im reziproken Raum läuft und $4\pi k^2/v_g$ ergibt. Jetzt müssen wir noch berücksichtigen, dass wir jeden Zustand nach dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzen können:

$$D(E)dE = 2D'(E)dE = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} V \sqrt{E} dE \quad (2.9)$$

Zur Selbstkontrolle

1. Wie kann man den wurzelförmigen Verlauf der Zustandsdichte $D(E)$ verstehen?

¹ Für 3 Dimensionen. Niedrigdimensionale Strukturen kommen später.

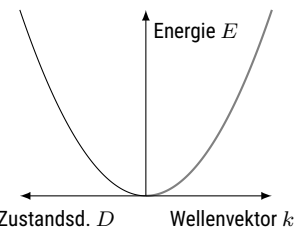


Abbildung 2.2: Dispersionsrelation $E(k)$ und Zustandsdichte $D(E)$ eines Fermi-Gases in 3 Dimensionen.

Fermi-Energie und Fermi-Kugel

Elektronen sind Fermionen, haben einen halbzahligen Spin und unterliegen dem Pauli-Prinzip und der Fermi-Dirac-Statistik. Im thermischen Gleichgewicht ist also jeder Zustand besetzt wie

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (2.10)$$

mit dem chemischen Potential μ . Die Fermi-Dirac-Verteilung ist (um das Pauli-Verbot zu erfüllen) maximal Eins. Wenn $f(E) \ll 1$, also $E - \mu \gg k_B T$, dann geht sie in die Boltzmann-Verteilung über.

Das chemische Potential μ kommt aus der Ableitung beispielsweise der inneren Energie U nach der Stoffmenge n_i . Bei mehreren Stoffen gibt es also mehrere μ_i .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j \neq n_i} \quad (2.11)$$

bzw.

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.12)$$

Bei uns ist der Stoff natürlich die Elektronen, daher brauchen wir im folgenden kein Index an μ .

Bei $E = \mu$ geht die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion immer durch $1/2$. Am absoluten Nullpunkt ($T = 0$) ist sie konstant Eins für $E < \mu$ und konstant Null darüber. Wir bezeichnen als *Fermi-Energie* E_F die Energie, bis zu der alle Zustände lückenlos gefüllt sind. Das entspräche dem chemischen Potential, wenn letzteres nicht temperaturabhängig wäre. So definieren wir

$$E_F = \mu(T = 0) \quad (2.13)$$

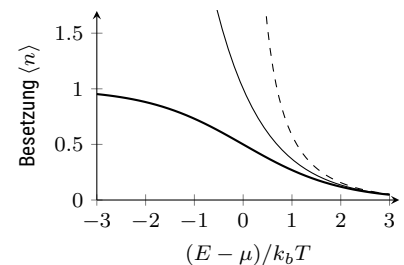


Abbildung 2.3: Fermi-Dirac-Statistik (fett) in Vergleich zur Bose-Einstein-Statistik (gestrichelt) und Boltzmann-Statistik (dünn).

Damit ist die Fermi-Energie *nicht* temperaturabhängig. Später werden wir den Begriff 'Fermi-Niveau' einführen, der nur ein anderes Wort für chemisches Potential ist und damit temperaturabhängig.

Wir berechnen die Fermi-Energie E_F , indem wir bei $T = 0$ nach und nach Elektronen in unseren Kasten einfüllen, also die Zustandsdichte $D(E)$ soweit aufintegrieren, bis wir N Elektronen untergebracht haben. Die Elektronendichte n ist also²

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^{E_F} D(E) dE \quad . \quad (2.14)$$

Damit erhalten wir

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3} \quad . \quad (2.15)$$

Alle Komposita mit 'Fermi-' sind entsprechend definiert. Der Fermi-Impuls k_F ist einfach

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad . \quad (2.16)$$

Die *Fermi-Kugel* ist die Kugel im reziproken Raum mit dem Radius k_F . Am absoluten Nullpunkt sind also alle Elektronen innerhalb dieser Kugel. Später werden wir Beispiele dafür sehen, dass die Form keine Kugel mehr ist, sondern durch eine mehr oder weniger komplexe *Fermi-Fläche* eingeschlossen wird.

Die Fermi-Energie von den hier betrachteten Metallen liegt typischerweise im Bereich von einigen Elektronvolt und die Fermi-Temperatur damit bei einigen 10 000 K, weit jenseits der Schmelztemperatur. Für Elektronen im Festkörper besteht also kein so großer Unterschied zum absoluten Nullpunkt. Die Stufenfunktion der Fermi-Dirac-Verteilung wird etwas abgerundet. Wenn man es maßstabsgerecht zeichnen würde, dann könnte man aber bei Raumtemperatur keinen Unterschied erkennen.

² Analog kann man ein temperaturabhängiges chemisches Potential ausrechnen. Siehe Hunklinger, 2014 oder Gross und Marx, 2023.

Zur Selbstkontrolle

2. Woran liegt es, dass hier die Fermi-Fläche gerade eine Kugeloberfläche ist? Was ist notwendig, damit andere Formen entstehen?
3. Wieviel Elektronen pro Atom muss ein Material ungefähr besitzen, damit die Fermi-Kugel den Rand der Brillouinzone berührt?
4. Was bedeutet 'Für Elektronen im Festkörper besteht also kein so großer Unterschied zum absoluten Nullpunkt'?

Wärmekapazität der freien Elektronen

Analog zum Vorgehen bei den Phononen berechnen wir die Wärmekapazität der Elektronen als Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur. Wir beginnen³ mit der spezifischen inneren Energie u

$$u = \frac{U}{V} = \int_0^\infty E D(E) f(E) dE \quad . \quad (2.17)$$

Am absoluten Nullpunkt läuft das Integral nur bis E_F und $f(E)$ ist so einfach, dass wir es weglassen können

$$u_0 = u(T = 0) = \int_0^{E_F} E D(E) dE = \frac{3n}{5} k_B T_F \quad . \quad (2.18)$$

³ Hunklinger, 2014 folgend

Bei einem klassischen freien Gas von Teilchen hätten wir

$$u_{\text{klassisch}} = \frac{3n}{2} k_B T \quad \text{und} \quad c_{\text{klassisch}} = \frac{3n}{2} k_B \quad . \quad (2.19)$$

Weil $T_F \gg T$ ist die innere Energie eines freien Elektronengases sehr hoch, was am Ende ein Effekt des Pauli-Verbots ist. Wir müssen zu sehr hochenergetischen Zuständen ausweichen, um noch Elektronen zufügen zu können.

Die Ableitung $\partial u / \partial T$ ist aufwändig. Lehrbücher zeigen ein paar Schritte. Ich möchte das hier abkürzen und so argumentieren: ein freies Elektronengas ist quasi ein klassisches Gas, nur kann aufgrund der Fermi-Dirac-Statistik nur der Anteil T/T_F weitere Energie aufnehmen und so zur Wärmekapazität beitragen. Zustände, die weiter von E_F entfernt sind, sind entweder vollständig besetzt, so dass im Abstand $k_B T$ kein freier Zustand vorhanden ist, oder sie sind vollständig unbesetzt. Die Abschätzung ist also

$$c_{\text{geschätzt}} = c_{\text{klassisch}} \frac{T}{T_F} = \frac{3n k_B}{2} \frac{T}{T_F} \quad . \quad (2.20)$$

Eine etwas bessere Rechnung ergibt einen um den Faktor $\pi^2/3$ größeren Wert

$$c_{\text{el}} = \frac{\pi^2 n k_B}{2} \frac{T}{T_F} = \gamma T \quad (2.21)$$

mit der Sommerfeld-Konstanten γ .

Zusammen mit dem Debye-Modell für die Phononen können wir so nun auch die Wärmekapazität von Metallen beschreiben. Wir erhalten

$$c_{\text{ges}} = \gamma T + \begin{cases} 3n_A k_B & \text{für } T \gg \Theta \\ \beta T^3 & \text{für } T \ll \Theta \end{cases} \quad (2.22)$$

mit β aus dem Debye-Modell und n_A der Teilchenzahl-Dichte der Atom-Kerne.

Dieses Modell beschreibt die Wärmekapazität von Alkali-Metallen und anderen 'einfachen' Metallen gut (Abb. 2.5). In anderen Fällen finden sich deutliche Abweichung, beispielsweise bei Nickel. Hier ist die gemessene Wärmekapazität um etwa den Faktor 15 höher als die wie oben berechnete. Bei den Alkali-Metallen ist die Annahme des freien Elektronengases gerechtfertigt. Bei Nickel tragen aber Elektronen zur Wärmekapazität bei, die aus atomaren d-Orbitalen stammen, daher eine Vorzugsrichtung haben und keine isotrope Zustandsdichte im Kristall besitzen. Dies führt zu einer hohen Zustandsdichte an der Fermi-Energie und so zu einer erhöhten Wärmekapazität.⁴

Zur Selbstkontrolle

5. Wo zeigt sich in Abb. 2.4 die Wärmekapazität?

Drude-Modell

Lassen Sie uns zunächst das Drude-Modell besprechen. Dies liefert das Ohm'sche Gesetz, also ein richtiges Ergebnis, aber aus heutiger Sicht aus den falschen Gründen. Es wurde 1900 von Paul Drude eingeführt. Die Annahmen sind ein freies Elektronengas, das eine mittlere thermische Geschwindigkeit

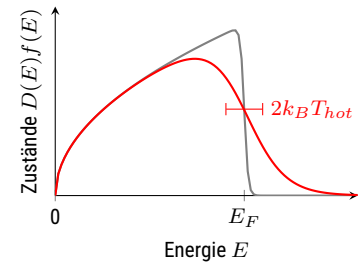


Abbildung 2.4: Nur Zustände in der Nähe der Fermi-Energie tragen zur Wärmekapazität bei. Die graue Kurve ist um den Faktor 10 kühler.



Abbildung 2.5: Wärmekapazität von Kupfer bei tiefen Temperaturen nach Rayne, 1956. Elektronen und Phononen tragen bei.

⁴ siehe Hunklinger, 2014, Abbildung 8.9

v_{th} besitzt. Die Elektronen stoßen mit den Atomrümpfen. Das externe elektrische Feld \mathcal{E} überlagert der thermischen Bewegung eine Driftbewegung mit der Geschwindigkeit \mathbf{v}_d . Die Bewegungsgleichung ist

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e \mathcal{E} - m \frac{\mathbf{v}_d}{\tau} . \quad (2.23)$$

Der letzte Term ist eine Art Reibungskraft, die durch die Stöße der Elektronen entsteht. τ ist dabei die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen. Im stationären Fall ($d\mathbf{v}/dt = 0$) erhält man

$$\mathbf{v}_d = -\frac{e\tau}{m} \mathcal{E} = -\mu \mathcal{E} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{|\mathbf{v}_d|}{|\mathcal{E}|} = \frac{e\tau}{m} \quad (2.24)$$

mit der Beweglichkeit μ . Die Stromdichte ist dann

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}_d = ne\mu\mathcal{E} = \sigma\mathcal{E} \quad \text{mit} \quad \sigma = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.25)$$

mit der Elektronendichte n und der Leitfähigkeit σ . Damit haben wir den linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung des Ohm'schen Gesetzes erhalten. Der makroskopische Widerstand (bzw. dessen reziproker Wert, die Leitfähigkeit σ) ist verknüpft mit zwei mikroskopischen Größen, der Elektronendichte n und der mittleren Stoßzeit τ . Erstere ergibt sich aus der Zahl der Valenz-Elektronen pro Atom und der Gitterkonstanten des Kristalls. Letzte liegt wie oben schon erwähnt bei etwa 10 fs.

Dieses Modell ignoriert völlig das Pauli-Prinzip und dass es eine Fermi-Dirac-Verteilung gibt, bei der quasi alle Zustände besetzt sind. Die allermeisten Elektronen können gar nicht streuen, weil sie dazu einen leeren Endzustand bräuchten, den es nicht gibt. Wir werden aber sehen, dass ein besseres Modell das gleiche Ergebnis liefert.

Drude-Sommerfeld-Modell

Arnold Sommerfeld entwickelte eine verbesserte Theorie. Die Elektronen sind quasi frei, es gilt die Schrödinger-Gleichung und das Pauli-Prinzip. Wir machen aber die Annahme, dass die Fermi-Fläche eine Kugel ist, die Bandstruktur also isotrop und insbesondere das Band nur halb gefüllt, so dass die Fermi-Fläche weit von der Grenze der Brillouinzone entfernt ist.

Ohne externes Feld fließt im thermischen Gleichgewicht kein Strom, weil die Fermi-Kugel um $\mathbf{k} = 0$ zentriert ist. Weil wir Isotropie angenommen haben gibt es auch in nur teilweise gefüllten Bändern für jedes Elektron mit \mathbf{k} eines mit $-\mathbf{k}$.

Eine externes Feld \mathcal{E} bewegt jedes Elektron und damit die gesamte Fermikugel kontinuierlich immer weiter von der Gleichgewichtsposition weg:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathcal{E} = \mathbf{F} . \quad (2.26)$$

Streuprozesse können dann aber Elektronen von 'vorne' an der Fermikugel in den frei werdenden Bereich 'hinter' der Kugel umlagern. Die Stöße wirken also rückstellend auf die Bewegung der Fermikugel. Im sich einstellenden Gleichgewicht wird die Fermikugel bei einer mittleren Stoßzeit τ um

$$\delta k = \frac{-e\tau\mathcal{E}}{\hbar} \quad (2.27)$$

aus dem Ursprung verschoben sein. Nur der Anteil $\delta k/k_F$ der Elektronen trägt zum Ladungstransport bei. Das sind aber die an der Fermi-Kante, also die schnellsten von allen. Für die Leitfähigkeit ergibt das Sommerfeld-Modell also

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2}{m^*} \tau(E_F) \quad (2.28)$$

mit $\tau(E_F)$ der Stoßzeit der Elektronen an der Fermi-Kante. Der Unterschied zum Drude-Modell besteht nur in einer etwas anderen Bedeutung zweier Parameter. Damit ist nicht überraschend, dass auch das Drude-Modell die experimentellen Ergebnisse richtig wiedergibt.

Zur Selbstkontrolle

6. Erklären Sie, warum das Drude- und das Sommerfeld-Modell zum (scheinbar ?) gleichen Ergebnis kommen.

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit σ ist temperaturabhängig über die mittlere Stoßzeit τ . Elektronen können mit verschiedenen anderen Partnern streuen (stoßen): mit Phononen, mit Defekten und mit der Probenoberfläche. Dabei addieren sich die Streu-Raten, also die reziproken Stoß-Zeiten. Nur die Streuung an Phononen ist temperaturabhängig. Die anderen Effekte führen zu einem konstanten Wert, der bei tiefen Temperaturen erreicht wird, wenn keine Phononen besetzt sind.

Bereits in Kapitel 1 hatten wir die mittlere freie Weglänge definiert als (Gl. 1.9)

$$\ell = \frac{1}{n \sigma_{st}} = \tau v_F \quad , \quad (2.29)$$

wobei wir hier den Streuquerschnitt σ_{st} genannt haben, um ihn von der Leitfähigkeit σ zu unterscheiden. σ_{st} ist für unsere Zwecke konstant. Elektronen bewegen sich mit der Fermi-Geschwindigkeit v_F , die so den Zusammenhang zwischen Stoßzeit und Weglänge herstellt.

Bei einer Temperatur T (viel) größer als der Debye-Temperatur Θ ändert sich die Dichte n der Phononen wie T/Θ , so dass wir für die Leitfähigkeit σ erhalten

$$\sigma \propto \begin{cases} \text{const} & \text{für } T \ll \Theta \\ \frac{1}{T} & \text{für } T \gg \Theta \end{cases} \quad . \quad (2.30)$$

Der Übergangsbereich ist wie immer aufwändig und durch das Bloch-Grüneisen-Gesetz beschrieben, das einen T^{-5} -Term liefert.⁵

⁵ Siehe z.B. Hunklinger, 2014

Thermische Leitfähigkeit der Elektronen

Abschließend wollen wir noch die thermische Leitfähigkeit der Elektronen diskutieren, nachdem die anderen Kombinationen aus Elektronen oder Phononen mit Wärmekapazität oder Wärmeleitfähigkeit schon früher besprochen wurden. Im täglichen Leben machen wir die Erfahrung, dass Metalle Wärme besser leiten als Isolatoren. Elektronen scheinen also einen hohen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit zu liefern.

Die Wärmeleitfähigkeit der Phononen hatten wir in Gl. 1.8 definiert. Hier gehen wir analog vor:

$$K = \frac{1}{3} C v \ell, \quad (2.31)$$

wobei jetzt alle Größen als elektronische zu verstehen sind, also K die elektronische Wärmeleitfähigkeit, C deren Wärmekapazität, v deren Geschwindigkeit und $\ell = v_F \tau$ die mittlere freie Weglänge. Wir setzen Gl. 2.21 für C ein sowie die Fermi-Geschwindigkeit v_F für v und erhalten

$$K = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 n k_B}{2} \frac{T}{T_F} v_F \ell = \frac{\pi^2 n k_B^2 \tau}{3 m} T \quad (2.32)$$

mit $T_F = m v_F^2 / (2 k_B)$. Die Temperaturabhängigkeit der Stoßzeit τ der Elektronen mit Phononen muss aber wie oben mit berücksichtigt werden.

Wiedemann-Franz-Gesetz

Da in der Temperaturabhängigkeit der elektrischen und auch der thermischen Leitfähigkeit die Temperaturabhängigkeit der Elektron-Phonon-Streuung auftaucht, ist es nicht verwunderlich, dass beide Leitfähigkeiten miteinander in Beziehung stehen. Das ist das Wiedemann-Franz-Gesetz

$$\frac{K_{el}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{e} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = L T \quad (2.33)$$

mit der universellen Lorenz-Zahl $L \approx 2.5 \cdot 10^{-8} \Omega \text{WK}^{-2}$. Gute Wärmeleiter sind also auch gute elektrischer Leiter. In der Realität gewichten die beiden Transportprozesse die Streuung etwas unterschiedlich, so dass es zu Abweichungen bei mittleren Temperaturen kommt, siehe Abb. 2.1.

Das Drude-Modell sagt das Wiedemann-Franz-Gesetz richtig voraus. Dabei kompensieren sich allerdings der Fehler in der Wärmekapazität der Elektronen mit dem in ihrer Geschwindigkeit⁶.

⁶ siehe Gross und Marx, 2023, Kap. 7.3.2.1

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

- Gross, Rudolf und Achim Marx (2023). *Festkörperphysik*. 4. De Gruyter. [🔗](#).
 Hunklinger, Siegfried (2014). *Festkörperphysik*. 4. aktualisierte Auflage.
 München: De Gruyter. [🔗](#).
 Hust, Jerome G und Alan B Lankford (1984). "Thermal conductivity of aluminum, copper, iron, and tungsten for temperatures from 1 K to the melting point". In: *NBSIR 84-3007*. [🔗](#).
 Rayne, JA (1956). "The Heat Capacity of Copper Below 4.2 °K". In: *Aust. J. Phys.* 9.2, S. 189–197. [🔗](#).

Kapitel 3

Elektronen in Festkörpern

Markus Lippitz
28. April 2023

Ziele

- Sie können eine Bandstruktur wie die unten gezeigte erklären und die Schritte zu ihrer Berechnung darstellen.
- Sie können die Konzepte 'effektive Masse' und 'Loch' erklären.



Abbildung 3.1: Die Bandstruktur von Aluminium in der Näherung quasi-freier Elektronen. Nur die Fourier-Koeffizienten V_g wurden als von Null verschieden angenommen. Das kommt der vollständigen Rechnung (Segall, 1961) schon ziemlich nahe. Wenn das Potential vollständig ignoriert und nur die Periodizität des Kristalls berücksichtigt wird, dann erhält man den gestrichelten Verlauf. Rechnung basierend auf Polakovic, 2022.

Überblick

Die zentrale Frage dieses Kapitels ist, wie das Coulomb-Potential der Atomkerne die Wellenfunktion und insbesondere die Energie-Eigenwerte der Elektronen beeinflusst. Im letzten Kapitel hatten wir schon das freie Elektronengas behandelt. Der Kristall bildet dabei ein großes Kastenpotential, aber die Kerne selbst kommen nicht vor. Wir betrachten nun zwei weitere Fälle:

- die Näherung des (beinahe) leeren Gitters (*empty lattice approximation*): die Kerne liefern ein periodisches, aber ansonsten sehr schwaches Potential
- die Näherung stark gebundener Elektronen (*tight binding*): die Kerne liefern ein quasi atomares Potential, mit einer schwachen Möglichkeit, doch ans benachbarte Atom zu wechseln



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Schrödinger-Gleichung im reziproken Raum

Wir wollen dem Potential der Elektronen etwas mehr Struktur als nur einen Kasten geben. Im letzten Kapitel hatten wir $V(\mathbf{r}) = \text{const.}$ angenommen. Nun soll das Potential gitterperiodisch sein, also

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

mit \mathbf{R} einem Gittervektor im Realraum, also einer ganzzahligen Linearkombination der primitiven Gittervektoren. Dieses Potential können wir über seine Fourier-Transformation beschreiben

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.2)$$

mit $\mathbf{G} = \mathbf{G}_{hkl}$ einem reziproken Gittervektor mit den ganzzahligen Koeffizienten h, k, l .

Wir machen für die Wellenfunktion den Ansatz einer Linearkombination von ebenen Wellen mit dem Wellenvektor \mathbf{k}

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.3)$$

Der Wellenvektor \mathbf{k} kann wie immer (siehe beispielsweise Gl. 2.5) nur diskrete Werte annehmen. Anders als bei den Phononen kann er aber auch außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen, da die Elektronen-Wellenfunktion nicht nur an Gitterpunkten physikalische Bedeutung hat. Elektronen können an 'verschiedeneren' Orten des Kristalls sein als Kerne.

Nun setzen alles in die Schrödingergleichung ein

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right) \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = E \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.5)$$

Wir multiplizieren die Klammer aus, leiten dabei die Wellenfunktion ab (was ein $-|\mathbf{k}|^2$ liefert), und benennen übergangsweise den Summationsindex nach \mathbf{k}' um:

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = E \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.6)$$

Mit $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$ erhalten wir

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} \right] = 0 \quad (3.7)$$

Diese Gleichung muss für jedes \mathbf{r} gelten, also muss der Inhalt der Klammer für jedes \mathbf{k} Null sein

$$\left(\frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} = 0 \quad (3.8)$$

Dieser Satz von Gleichung ist die *Schrödinger-Gleichung im reziproken Raum*, für Elektronen in einem gitterperiodischen Potential. Dies ist ein unendlich großes Gleichungssystem, weil die Summe über \mathbf{G} zunächst nicht beschränkt ist. In der Praxis zeigt sich aber, dass bei Coulomb-artigen Potentialen die Fourier-Koeffizienten $V_{\mathbf{G}}$ des Potentials schnell mit $|\mathbf{G}|$ abfallen, so

dass letztendlich doch nicht so viele Gleichungen gekoppelt sind. Auch koppelt das Gleichungssystem nicht alle Koeffizienten C_i miteinander, sondern nur die, die um einen reziproken Gittervektor \mathbf{G} auseinander liegen, also $C_{\mathbf{k}}$ mit $C_{\mathbf{k} \pm \mathbf{G}'}, C_{\mathbf{k} \pm \mathbf{G}''}, \text{etc.}$

Oben in Gl. 3.3 hatten wir die Wellenfunktion ψ als Linearkombination von ebenen Wellen geschrieben. Die Summe lief dabei über den vollständigen reziproken Raum. Nun hat sich herausgestellt, dass nur manche Koeffizienten vorkommen, nämlich gerade die, die um \mathbf{G} auseinander liegen. Wir schreiben stattdessen mit weniger Summanden die Wellenfunktion ψ

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.9)$$

wobei der Wellenvektor \mathbf{k} jetzt als Quantenzahl gesehen wird. Wir können ihn immer so wählen, dass er in der ersten Brillouinzone liegt.¹ Ebenso bekommt die Energie E aus Gl. 3.8 ein \mathbf{k} als Index

$$E_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k}) \quad (3.10)$$

Für Werte von \mathbf{k} außerhalb der ersten Brillouinzone braucht es eine gesonderte Behandlung. Für diese gibt es immer einen reziproken Gittervektor \mathbf{G}_n so, dass damit \mathbf{k} wieder in die erste Brillouinzone verschoben würde. Wir definieren damit

$$E_n(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n) \quad (3.11)$$

mit \mathbf{k} innerhalb der ersten Brillouinzone. Der Index n nennt sich Band-Index und ist so sortiert, dass die Energien E_n aufsteigend sind.

Zur Selbstkontrolle

1. Wie kommt es, dass aus einer Schrödingergleichung im Realraum jetzt ein ganzes Gleichungssystem (3.8) in reziproken Raum wird?
2. Skizzieren Sie eine Elektronen-Wellenfunktion mit k innerhalb und außerhalb der ersten Brillouinzone.

Bloch-Theorem

Wir schreiben die Wellenfunktion noch einmal um

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.12)$$

$$= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.13)$$

mit \mathbf{k} aus der ersten Brillouinzone und einer gitterperiodischen Funktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, die eine ebene Welle $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ räumlich moduliert. Diese Art der Aufteilung nennt man *Bloch-Wellen*. Das *Bloch-Theorem* besagt, dass Lösungen der Schrödingergleichung in einem periodischen Potential von dieser Form sein müssen. Unsere Rechnung oben ist eine Herleitung des Bloch-Theorems.² Die Aufteilung zwischen ebener Welle und $u(\mathbf{r})$ ist dabei nicht eindeutig, weil immer ein Phasenfaktor zwischen beiden verschoben werden kann.

¹ Den Rest kann man immer in die Summe über \mathbf{G} verschieben.



Abbildung 3.2: Die Wellenfunktion ψ ist das Produkt einer ebenen Welle e^{ikx} mit einer gitterperiodischen Funktion $u_k(x)$. Dargestellt ist jeweils der Realteil. Graue Kreise symbolisieren die Atomkerne.

² Für Theoretiker siehe z.B. Czyczoll, 2016.

Bloch-Wellen sind periodisch im reziproken Raum:

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{G}'} e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \quad (3.14)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-(\mathbf{G}'-\mathbf{G})} e^{-i(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.15)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}''} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} e^{-i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} \quad (3.16)$$

$$= \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad . \quad (3.17)$$

Das bedeutet auch, dass $\hbar\mathbf{k}$ nicht als Impuls verstanden werden kann. Noch deutlicher: Bloch-Wellen sind keine Eigenfunktionen des Impuls-Operators. Manchmal bezeichnet man \mathbf{k} als *Kristallimpuls*, eine Art verallgemeinertem Impuls. Da ein Kristall keine vollständige Translationsinvarianz mehr besitzt, gilt eben auch die Impulserhaltung nur noch eingeschränkt. Das ist hier völlig analog zu der Diskussion bei Phononen.

Reduziertes Zonenschema

Zu Demonstrationszwecken machen wir nun eine sehr weitgehende Näherung: wir nehmen wie beim freien Elektronengas an, dass gar kein Potential vorhanden ist, aber die Periodizität des Raums weiterhin erhalten bleibt (ohne zu sagen, was da nun noch periodisch sein soll). Wir wenden also den Formalismus auf $V = 0$ an. Damit verschwinden alle Fourier-Koeffizienten $V_{\mathbf{G}}$ und das Gleichungssystem Gl. 3.8 zerfällt in einzelne Gleichungen mit der Lösung

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2 \quad \text{und} \quad \psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad . \quad (3.18)$$

Im Eindimensionalen ist das wie erwartet ein parabelförmiger Zusammenhang zwischen Wellenvektor und Energie. Wenn wir \mathbf{k} über den ganzen reziproken Raum laufen lassen, nicht nur die erste Brillouinzone, dann nennt man diese Darstellung *ausgedehntes Zonenschema*.

Jetzt nehmen wir die Periodizität hinzu:

$$E_n(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_n|^2 \quad \text{und} \quad \psi_n = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}_n)\cdot\mathbf{r}} \quad . \quad (3.19)$$

Im Eindimensionalen sind das Parabeln, die von jedem Punkt \mathbf{G}_n im reziproken Raum starten. Diese Darstellung nennt man *periodisches Zonenschema*. Aufgrund der Periodizität ist aber alle Information schon in der ersten Brillouinzone enthalten. Man kann die Darstellung also auf diese beschränken. Dies nennt man *reduziertes Zonenschema*. Man kann sich das so vorstellen, dass die Parabel ausgehend von $\mathbf{k} = 0$ an den Grenzen der Brillouinzone zurückgefaltet wird. Wenn sie dann später nochmals auf eine Grenze trifft, wird sie wieder gefaltet.

Im Dreidimensionalen zeichnet man die Energie entlang eines Pfades durch den reziproken Raum, beispielsweise entlang der x -Komponente des Wellenvektors. Dann kommt zu den Rück-Faltungen noch hinzu, dass es einen Offset aufgrund der y und z -Komponenten in \mathbf{G}_n gibt. Dies allein erklärt schon einen großen Teil der Dispersionsrelation, nämlich die gestrichelten Linien in Abb. 3.1.



Abbildung 3.3: Zonenschemata. Die vertikalen Linien geben die Grenzen der Brillouinzone wieder (bei ganzzahligen Vielfachen von π/a , aber nicht $k = 0$).

Zur Selbstkontrolle

3. Skizzieren Sie für ein dreidimensionales kubisch-primitives Gitter die Dispersionsrelation entlang k_x in der Näherung $V \approx 0$.

Näherung der beinahe freien Elektronen

Nun wollen wir das Potential hinzunehmen, aber weiterhin als 'schwach' betrachten, eben 'beinahe freie' Elektronen. Im Englischen nennt man das *empty lattice approximation*. In der Schrödingergleichung 3.8 kommen die Fourier-Koeffizienten V_G des Potentials vor. Im Eindimensionalen ist $G_n = 2\pi n/a$, mit der Gitterkonstante a . Das betragsmäßig kleinste G ist also $g = 2\pi/a$. Wir nehmen also an, dass nur $V_{\pm g}$ von Null verschieden ist. V_0 beschreibt einen konstanten Offset, den wir bei einer Energie-Achse immer zu Null wählen können. Alle höheren V_G sollen der Einfachheit halber ebenfalls Null sein. Wenn die $V_{\pm g}$ klein sind, dann wird die Lösung ähnlich dem vorangegangenen Abschnitt sein, also zurückgefaltete Parabeln innerhalb der ersten Brillouinzone:

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{bzw.} \quad E_{k \pm g}^0 = \frac{\hbar^2 (k \pm g)^2}{2m} . \quad (3.20)$$

Damit wird die Schrödingergleichung 3.8 zu

$$\begin{pmatrix} E_k^0 - E & V_g & V_{-g} \\ V_{-g} & E_{k-g}^0 - E & 0 \\ V_g & 0 & E_{k+g}^0 - E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_k \\ C_{k-g} \\ C_{k+g} \end{pmatrix} = 0 . \quad (3.21)$$

Die dreidimensionale Lösung dieses Gleichungssystems ist in Abb. 3.1 dargestellt und kommt der vollständigen Rechnung schon sehr nahe. Das Pluto-Skript³ für diese Abbildung ist inspiriert von Polakovic, 2022.

Interessant wird es an der Grenze der Brillouinzone, also bei $k = \pm g/2$. Dort schneiden sich zwei Parabeln. Die Zustände sind ohne Potential also energetisch entartet. Lassen Sie uns diese Stelle im Fall von $V_{\pm g} \neq 0$ genauer betrachten. Bei beispielsweise $k = +g/2$ sind die ersten beiden Diagonalelemente von Gl. 3.21 nahe Null, das dritte betragsmäßig deutlich größer. Damit die dritte Zeile sich trotzdem zu Null summiert, muss also hier $C_{k+g} \approx 0$ sein. Andersherum: An der rechten Grenze der Brillouinzone schneiden sich die Parabeln, die von $G = 0$ und von $G = +g$ ausgehen. Nur diese beiden Koeffizienten C_{k-G} bzw. diese ebenen Wellen tragen bei. Das

Gleichungssystem wird noch einfacher

$$\begin{pmatrix} E_k^0 - E & V_g \\ V_{-g} & E_{k-g}^0 - E \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_k \\ C_{k-g} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.22)$$

Wir nehmen weiterhin an, dass das Potential inversionssymmetrisch ist, also $V_g = V_{-g}$. Damit finden wir die Energie-Eigenwerte

$$E_{\pm} = \frac{E_k^0 + E_{k-g}^0}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{E_k^0 - E_{k-g}^0}{2}\right)^2 + V_g^2} \quad (3.23)$$

An der Grenze der Brillouinzone bildet sich eine **Bandlücke**: während vorher alle Energiewerte (bei entsprechendem k) möglich waren, so gibt es nun keine Zustände mehr mit Energien im Bereich $E_k^0 \pm V_g$. Die Größe der Bandlücke ist also $2V_g$ und ihr Auftreten direkt verbunden mit den Fourier-Koeffizienten $V_{\pm g}$ des Potentials. Die Dispersionsrelation $E(k)$ nähert sich mit horizontaler Asymptote der Grenze der Brillouinzone, also ist die Gruppengeschwindigkeit Null, was einer stehenden Welle entspricht. In erster Näherung ist der Bandverlauf in der Nähe der Bandlücke parabelförmig.



Abbildung 3.4: Das Potential V_g bewirkt eine Bandlücke an der Grenze der Brillouinzone. In der Nähe der Bandlücke verläuft die Dispersionsrelation parabelförmig.

Zur Selbstkontrolle

4. Lesen Sie den Blog-Artikel Polakovic, 2022. Das sollten Sie jetzt alles gut verstehen.

Anschauliche Interpretation I

Für die Koeffizienten C_k und C_{k-g} findet man durch Einsetzen der E_{\pm}

$$\frac{C_{k-g}}{C_k} = \frac{E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}{V_g} \quad (3.24)$$

Bei $k = g/2$ wird der Zähler also $\pm|V_g|$ und damit die beiden Koeffizienten betragsmäßig gleich. An dieser Stelle sind die Eigenfunktionen also

$$\psi_+ \propto e^{igx/2} + e^{-igx/2} \propto \cos(gx/2) \quad (3.25)$$

$$\psi_- \propto e^{igx/2} - e^{-igx/2} \propto \sin(gx/2) \quad (3.26)$$

Die Ladungsdichte ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion. Bei einer ebenen Welle ist die Ladungsdichte räumlich konstant. Durch die Überlagerung zweier ebener Wellen ergibt sich ein Interferenzmuster in der Ladungsdichte

$$|\psi_+|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad \text{und} \quad |\psi_-|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (3.27)$$

Die Atomkerne mit dem zugehörigen attraktiven Coulomb-Potential sitzen bei $x = na$. Die symmetrische Wellenfunktion ψ_+ hat also eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Kerne, und damit eine reduzierte Energie E_+ . Bei der antisymmetrischen Wellenfunktion ψ_- ist es gerade andersherum. Der symmetrische Fall erinnert an s-Orbitale des Wasserstoff-Atoms, der antisymmetrische an die p-Orbitale.

An der Grenze der Brillouinzone können zwei ebene Wellen also so hybridisieren, dass dadurch für eine der beiden neuen Eigenfunktionen die Energie

abgesenkt wird. Im Gegenzug erhöht sich die Eigenenergie der anderen. Dies ist sehr ähnlich dem bindenden und anti-bindenden Potential bei H_2^+ in der Molekülphysik. Fern der Grenzen der Brillouinzone sind die Energien der beiden Zustände so unterschiedlich, dass die Beschreibung durch die alten, ungekoppelten Zustände gültig bleibt: Der Term $E_k^0 - E_{k-g}^0$ ist viel größer als V_g , so dass der Effekt von V_g vernachlässigt werden kann.

Eigenwert-Gleichungen der Form 3.22 sind ein häufig vorkommendes Motiv in der Physik. Zwei Zustände geringfügig unterschiedlicher Energie koppeln dann zu neuen, hybridisierten Zuständen, wenn ihre Energiedifferenz kleiner als die Kopplungsenergie ist. Wenn man die Energiedifferenz variiert (hier durch Ändern von k) dann werden die Energien sich kreuzen (wie im letzten Abschnitt). Die Kopplungsenergie V_g führt zu einer Vermeidung der Kreuzung (engl. *avoided crossing*). Das ist kein quantenmechanischer Effekt. Auch bei den gekoppelten Pendeln sieht man das, wenn man die Eigenfrequenz der Pendel verstimmt, um so die Eigenenergien unterschiedlich zu machen.

Anschauliche Interpretation II

Man kann auch aus einem anderen Blickwinkel darauf schauen. Eine ebene Welle e^{ikx} , die in positive x -Richtung läuft, wird an dem Gitter der Atome mit der Gitterkonstante a gestreut. In der Laue-Streutheorie entspricht das der Addition eines reziproken Gittervektors G , hier der kleinste $g = \pm 2\pi/a$. Dadurch entsteht eine auslaufende Welle mit dem Wellenvektor $k - g$, also in negative x -Richtung laufend. An der Stelle $k = \pm g/2$, also am Rand der Brillouinzone, hat diese nach links laufende Welle genau den gleichen Wellenvektor, wie die Welle, die zur Parabel bei $G = +g$ gehört. Diese beiden interferieren also konstruktiv miteinander. Anders gesprochen: die Streuung führt bei Erfüllen der Laue-Bedingung $\Delta k = G$ zur Interferenz der beiden Wellen. Dies entspricht dem Koppeln der Zustände wie oben besprochen.

Näherung stark gebundener Elektronen

In den letzten Abschnitten haben wir die Bandstruktur, insbesondere die Existenz einer Bandlücke, hergeleitet unter der Annahme, dass die Elektronen quasi frei sind und nur ein schwaches, periodisches Potential wirkt. Nun machen wir genau das Gegenteil und kommen zum gleichen Ergebnis. Wir nehmen an, dass die Elektronen stark gebunden sind, wie in einem Atom, und sie mit geringer Wahrscheinlichkeit zum Nachbaratom tunneln können. Das Modell nennt sich *tight binding* und ist analog zur *linear combination of atomic orbitals* (LCAO) in der Molekülphysik.

Im Folgenden bezeichnet die Tilde Variablen, die für ein einzelnes Atom gelten. Sei also \tilde{V} das Coulomb-artige Potential eines Atoms. Wir kennen die Lösungen $\tilde{\psi}$ der Schrödingergleichung

$$H_A \tilde{\psi} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \tilde{V} \right) \tilde{\psi} = \tilde{E} \tilde{\psi} \quad . \quad (3.28)$$

Im Kristall gibt es nun an den Gitterpunkten \mathbf{R}_m Atomkerne, die einen zusätz-

lichen Störterm im Hamilton-Operator bewirken

$$H_S = \sum_{m \neq n} \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad , \quad (3.29)$$

wobei das Atom bei \mathbf{R}_n schon im ungestörten Operator berücksichtigt ist. Als Ansatz für die Wellenfunktion wählen wir wie in LCAO eine Superposition von Atom-Eigenfunktionen an den Orten \mathbf{R}_m , also

$$\psi = \sum_m a_m \tilde{\psi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad . \quad (3.30)$$

Jetzt benutzen wir das Bloch-Theorem⁴: der gitter-periodische Anteil $u_{\mathbf{k}}$ wird durch die Wellenfunktionen $\tilde{\psi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ geliefert, also muss die ebene Welle in den Koeffizienten a_m stecken, also

$$a_m \propto e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (3.31)$$

bei passender Normierung. Somit wird also die Wellenfunktion

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \tilde{\psi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad . \quad (3.32)$$

Die Eigen-Energie ist wie immer

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} \quad . \quad (3.33)$$

Der Nenner ist nahe bei Eins, weil die Atom-Wellenfunktionen sich nur sehr wenig überlappen. Der Zähler ist interessanter. Die Summen über die Atom-Positionen können wir vor das Integral ziehen

$$E = \frac{1}{N} \sum_{m,n} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \int \tilde{\psi}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) [H_A + H_S(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \tilde{\psi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad . \quad (3.34)$$

Wir können drei Beiträge unterscheiden

- Integranden der Form $\tilde{\psi}_n^* H_A \tilde{\psi}_n$. Das sind die Eigenenergien der Atome, die wir schon kennen.
- Integranden der Form $\tilde{\psi}_n^* H_S \tilde{\psi}_n$. Das ist der Einfluss der Potentiale der anderen Atome (in H_S) auf 'unser' Atom n . Wir kürzen dieses Coulomb-Integral mit $-\alpha$ ab.
- Integranden der Form $\tilde{\psi}_n^* H_S \tilde{\psi}_m$. Das ist der Einfluss des Überlapps mit den anderen Wellenfunktionen. Wir kürzen dieses Transfer-Integral mit $-\beta_m$ ab.

Insgesamt haben wir damit⁵

$$E = \tilde{E} - \alpha - \sum_m \beta_m e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \quad . \quad (3.35)$$

Das Coulomb-Integral α bewirkt einer Energie-Absenkung, weil auch die Nachbar-Atome etwas attraktives Coulomb-Potential beisteuern. Das Transfer-Integral β kann sowohl positiv als auch negativ sein, und auch richtungsabhängig, wie bei der kovalenten Bindung in der Molekülphysik. Auch da hatten wir gesehen, dass s- und p-Orbitale je nach Anordnung anziehende oder abstoßende Energiebeiträge liefern können. Genau das gleiche passiert hier. Dieses Integral liefert die Abhängigkeit von Wellenvektor \mathbf{k} und damit die Dispersionsrelation.

⁴ Es würde auch ohne gehen, macht es aber hier einfacher.

⁵ Die Summen über \tilde{E} und α liefern ein N , was sich mit der Normierung kürzt.

Beispiel: kubisch-primitives Gitter

Als Beispiel betrachten wir ein kubisch-primitives Gitter, erlauben nur Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn, und nehmen die Wechselwirkung als richtungsunabhängig an, wie sie bei atomaren s-Orbitalen wäre. Für den Term $\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$ kommen damit nur die drei (kartesischen) Gittervektoren der Länge a jeweils mit beiden Vorzeichen in Frage. Das Skalarprodukt ausmultipliziert ergibt

$$E = \tilde{E} - \alpha - 2\beta [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)] \quad . \quad (3.36)$$

Insgesamt wird damit ein Band der Breite $\tilde{E} - \alpha \pm 6\beta$ abgedeckt. Das Band hat einen Kosinus-förmigen Verlauf. Am Γ -Punkt und an der Grenze der Brillouinzone stimmt es somit mit dem parabelförmigen Verlauf der Näherung quasi-freier Elektronen überein.

Metalle, Halbleiter und Isolatoren

Sowohl in der Näherung der schwach gebundenen Elektronen (empty lattice approximation), als auch in der der stark gebundenen Elektronen (tight binding) haben wir eine Dispersionsrelation für die Elektronen⁶ gefunden, die *Bandlücken* besitzt. Durch diese Lücken entstehen Bänder. Die entscheidende Frage für sehr viele Eigenschaften der Materialien ist nun, bis wohin Elektronen eingefüllt sind. Wo liegt die Fermi-Energie E_F , also welches ist das höchste besetzte Niveau bei $T = 0$? Wie die Lage von E_F welche Eigenschaften beeinflusst werden wir im nächsten Kapitel besprechen.

⁶ Evtl. besser *das Elektron*, weil wir ja in der Ein-Elektron-Näherung sind.

Hier klassifizieren wir Materialien nach der Lage der Fermi-Energie E_F relativ zur Bandstruktur. Bei einem Metall liegt E_F in einem Band, bei einem Isolator in einer Bandlücke. Das Band, das vollständig unterhalb von E_F liegt, nennt man Valenzband, das (teilweise) über E_F Leitungsband. Als Halb-Metall bezeichnet man ein Material, bei dem E_F mit einem geringfügigen Überlapp von Bändern zusammenfällt. Ein Halbleiter unterscheidet sich eigentlich nicht von einem Isolator. Im Allgemeinen ist bei Halbleitern die Bandlücke kleiner, so dass Elektronen thermisch ins Leitungsband angeregt werden können. Der Übergang ist aber fließend.

Elektron als Wellenpaket

Wir hatten oben die Wellenfunktion des Elektrons als (ebene) Bloch-Welle geschrieben

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad , \quad (3.37)$$

die zwar eine gitterperiodische Modulation $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ besitzt, aber ansonsten räumlich unendlich ausgedehnt ist. Das ist für Transportprozesse ungeeignet. Das Teilchen-Bild ist besser an die Fragestellung angepasst. Wir bauen also aus verschiedenen Bloch-Wellen ein Wellenpaket, das sich dann wie ein Teilchen benimmt:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} a(\mathbf{k}') \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) e^{-iE_n(\mathbf{k}')t/\hbar} \quad (3.38)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}'} a(\mathbf{k}') u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - E_n(\mathbf{k}')t/\hbar)} \quad , \quad (3.39)$$

wobei die Summe in \mathbf{k}' über das Intervall $\mathbf{k} \pm \delta\mathbf{k}/2$ läuft. $E_n(\mathbf{k}')$ ist die Dispersionsrelation des n -ten Bandes. Die Idee ist, dem Wellenpaket des Elektrons eine Gruppengeschwindigkeit \mathbf{v}_n zuzuordnen, über

$$\mathbf{v}_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (3.40)$$

Dazu muss aber \mathbf{k} gut genug definiert sein, also $\delta\mathbf{k}$ klein genug, insbesondere gegenüber der Größe der Brillouinzone. Das geht dann, wenn der Gitterabstand im Realraum viel kleiner ist als die Ausdehnung des Wellenpakets, die wiederum viel kleiner sein muss als die Wellenlänge des externen elektrischen Feldes. Dies nennt man ein semi-klassisches Modell. Da sich der Bandindex n in unserem Modell nicht ändern kann lassen wir ihn zukünftig weg.

Effektive Masse

Die Bewegungsgleichung ist klassisch $\mathbf{F} = \dot{\mathbf{p}}$. Analog gilt hier

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = q [\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] \quad (3.41)$$

wobei $\hbar\mathbf{k}$ als Quasi-Impuls zu verstehen ist, also jederzeit ein reziproker Gittervektor \mathbf{G} addiert werden kann. Die Ladung des Elektrons ist $q = -e$. Eine externe Kraft führt also zu einer Bewegung des Elektrons im reziproken Raum.

Nun beschaffen wir uns einen Term für die Masse des so beschriebenen Elektrons. Wir starten mit der zeitlichen Ableitung von Gl. 3.40

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial t \partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \hbar \dot{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \mathbf{F} \quad (3.42)$$

wobei wir im zweiten Schritt Zähler und Nenner mit $\partial\mathbf{k}$ erweitert und dann die Ableitungen umsortiert haben. Das können wir in den cartesischen Komponenten schreiben

$$\dot{v}_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} F_j = \sum_j \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} F_j \quad \text{mit} \quad \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad (3.43)$$

Den Tensor m^* nennt man *effektive Masse*. Er beschreibt die dynamischen Eigenschaften des Elektrons im Kristall und ist gegeben durch die Krümmung (also zweite Ableitung) der Dispersionsrelation. Der Tensor ist symmetrisch und lässt sich auf drei Hauptachsen transformieren. Wenn die alle gleich groß sind, dann vereinfacht sich alles zu

$$m^*(k) = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E(k)/\partial k^2} \quad (3.44)$$

Das ist beispielsweise in der Nähe der Ober- und Unterkanten eines Bandes der Fall, wo wir die Dispersionsrelation nähern können als

$$E_{\mathbf{k}} = E_0 \pm \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (3.45)$$

Die effektive Masse ist also der Parameter, der die (inverse) Breite eines parabelförmigen Bandes beschreibt. Stark gekrümmte Bänder haben eine geringe effektive Masse, und andersherum.

Was ist hier passiert? Wir haben den Einfluss der vielen Coulomb-Potentiale um die Atomkerne im Kristall zusammengefasst und in eine Eigenschaft des Elektrons gesteckt. Die (effektive) Masse des Elektrons hängt nun vom Kristall ab, in dem es steckt. Das erlaubt es uns aber, das komplizierte Problem 'Elektron zwischen vielen Kernen' in ein einfaches Teilchen-Modell zu überführen. Nur müssen wir uns von der klassischen Vorstellung einer Masse lösen. Die effektive Masse hängt von der Krümmung des Bandes ab. Die kann aber Null werden (die Masse dadurch unendlich), oder auch negativ. Im 'tight binding' Modell ist die Dispersionsrelation

$$E(k) = -\cos(ka) \quad \text{und somit} \quad m^*(k) = \frac{\hbar^2}{a^2 \cos(ka)} \quad (3.46)$$

an der Grenze der Brillouinzone ($k = \pi/a$) ist also $m^* = -\hbar^2/a^2$. Die Masse ist nur der Proportionalitätsfaktor zwischen Kraft und Beschleunigung. Hier wirkt die Kraft in eine Richtung, die Beschleunigung geht in die entgegengesetzte.

Nebenbemerkung: Bloch-Oszillationen

Das sich ändernde Vorzeichen der Masse führt zu Bloch-Oszillationen, zumindest in idealen Systemen. Ein konstantes äußeres elektrisches Feld führt via 3.41 zu einer gleichmäßigen Bewegung des Elektrons im reziproken Raum. Dabei werden auch Grenzen der Brillouinzonen überschritten. Alles ändert sich also periodisch, und damit auch die Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung der Elektronen. Das sind die Bloch-Oszillationen. Die Periodendauer T_B lässt sich ausrechnen als die Zeit, die das Elektron braucht, einmal die Brillouinzone zu durchqueren, also

$$T_B = \frac{2\pi/a}{e\mathcal{E}} = \frac{h}{ae\mathcal{E}} \quad (3.47)$$

Bei einem elektrischen Feld $\mathcal{E} = 1 \text{ kV/m}$ und einer Gitterkonstante $a = 2 \text{ \AA}$ ergibt sich eine Periodendauer $T_B = 20 \text{ ms}$. Bei einer Fermi-Geschwindigkeit $v = 10^6 \text{ m/s}$ beträgt die räumliche Amplitude der Bewegung etwa 5 mm.

Dieser Effekt tritt so nicht auf. Elektronen stoßen selbst in reinen Kristallen typischerweise alle 10 fs oder 10 nm Weglänge. Selbst in idealen Kristallen würde das Elektron noch mit anderen Elektronen stoßen. Man kann aber Modellsysteme herstellen, in denen Bloch-Oszillationen gezeigt wurden. Dazu baut man die Potentiale der Atome durch Kastenpotentiale in Halbleiter-Heterostrukturen auf einer größeren Längenskala nach. Damit wird die Gitterkonstante a viel größer und die Periodendauer T_B und somit auch die Auslenkung viel kleiner.

Löcher

Wir hatten schon den Effekt von Coulomb-Potentialen in die Masse der Elektronen verschoben. Jetzt werden wir fehlende Elektronen mit einer positiven Ladung versehen und auch als Teilchen behandeln. Unser Ziel ist es, den Ladungstransport in einem Material zu beschreiben, dessen Bandstruktur wir kennen. Jedes Elektron trägt dazu mit seiner Geschwindigkeit (Gl. 3.40)

bei. Wir integrieren einfach über alle Elektronen, um die Stromdichte⁷ \mathbf{j} zu bekommen

⁷ Strom pro Fläche

$$\mathbf{j} = \frac{-e}{V} \int_{1.BZ} \frac{2V}{(2\pi)^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(E, T) d\mathbf{k} = \frac{-e}{4\pi^3} \int_{1.BZ} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(E, T) d\mathbf{k} \quad (3.48)$$

mit dem Kristall-Volumen V und der Fermi-Dirac-Verteilung $f(E, T)$. Der erste Term im ersten Integral ist die Zustandsdichte im reziproken Raum. Wir vereinfachen die Gleichung weiter, indem wir $T = 0$ annehmen, wodurch die Fermi-Verteilung eine Stufenfunktion wird

$$\mathbf{j} = \frac{-e}{4\pi^3} \int_{\text{besetzt}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \frac{-e}{4\pi^3 \hbar} \int_{\text{besetzt}} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (3.49)$$

Dieses Integral wird Null, wenn das Band vollständig besetzt ist. Dann gibt es aufgrund der Punktsymmetrie des reziproken Gitters für jedes Elektron mit \mathbf{k} eines mit $-\mathbf{k}$, das also bei ansonsten gleicher Energie und Geschwindigkeit in die entgegengesetzte Richtung läuft. Ein voll besetztes Band trägt nicht zum Ladungstransport bei! Damit können wir aber schreiben

$$\mathbf{j} = \frac{-e}{4\pi^3} \int_{\text{besetzt}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (3.50)$$

$$= \frac{-e}{4\pi^3} \left[\int_{1.BZ} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} - \int_{\text{leer}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \right] = \frac{+e}{4\pi^3} \int_{\text{leer}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (3.51)$$

weil eben das Integral über die komplette erste Brillouinzone Null ergibt. Anstatt über alle besetzten Zustände zu integrieren und mit einer negativen Ladung zu multiplizieren können wir auch über alle unbesetzten Zustände integrieren und mit einer positiven Ladung multiplizieren. Wir nennen die unbesetzten Zustände für Elektronen *Löcher* und weisen ihnen eine positive Elementarladung zu.

Das hat große Vorteile, weil wir oft über nahezu volle Bänder integrieren müssen. Dann ist es einfacher, nur über den leeren Anteil der Löcher zu integrieren, insbesondere auch, weil wir dann in der Nähe des Maximums des Bandes⁸ das Band wie in GL. 3.45 parabolisch nähern können.

⁸ Löcher sind wie Luftblasen und steigen nach oben

Um Elektronen von Löchern zu unterscheiden kennzeichnen wir erstere mit dem Index 'n', letztere mit einem 'p'. Weil $\int_{\text{voll}} \mathbf{k} d\mathbf{k} = 0$ ist ein Loch immer das Gegenteil des Elektrons, dessen Stelle es einnimmt, also

$$\mathbf{k}_p = -\mathbf{k}_n \quad E_p(\mathbf{k}) = -E_n(\mathbf{k}) \quad m_p^* = -m_n^* \quad q_p = -q_n = +e \quad (3.52)$$

aber

$$\mathbf{v}_p(\mathbf{k}) = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \quad (3.53)$$

weil dabei zweimal das Vorzeichen gewechselt wird. Ein Loch wirkt wie ein Teilchen mit positiver Ladung. Bei einem angelegten elektrischen Feld haben wir also Ladungstransport durch Elektronen, die sich in die eine Richtung bewegen, und Löcher, die sich in die andere Richtung bewegen. Die Summe aus beiden bildet den beobachteten Strom.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte und die am Anfang genannten Ziele des Kapitels.

Literatur

Czycholl, Gerd (2016). *Theoretische Festkörperphysik, Band 1*. 4. Aufl. Springer. [🔗](#).

Polakovic, Tomas (2022). *Computational Physics for the Masses. Part 3: Solid Stuff*. CC-BY-NC 4.0. [🔗](#).

Segall, Benjamin (1961). "Energy bands of aluminum". In: *Physical Review* 124.6, S. 1797.

Anhang

Anhang A

Julia und Pluto

Markus Lippitz
4. April 2023

Wir benutzen in dieser Veranstaltung die Programmiersprache *Julia*¹ für graphische Veranschaulichungen und numerische ‘Experimente’. Ich bin überzeugt, erst wenn man einen Computer überreden kann, etwas zu tun, ein Model darzustellen, einen Wert auszurechnen, erst dann hat man es wirklich verstanden. Vorher hat man nur die ganzen Probleme noch nicht gesehen.

¹<https://julialang.org>

Man kann Julia mit verschiedenen Benutzeroberflächen verwenden. Wir benutzen *Pluto*.²

²<https://github.com/fonsp/Pluto.jl>

Julia

Julia ist eine Programmiersprache, die für Numerik und wissenschaftliches Rechnen entwickelt wurde. Sie ist ein Mittelding zwischen Matlab, Python und R. Aus meiner Sicht übernimmt sie jeweils das Beste aus diesen Welten und eignet sich so gerade für Einsteiger. Wir werden im Laufe des Semesters verschiedene Beispiel-Skripte zusammen besprechen, und es wird auch numerische Übungsaufgaben geben.

Ein Beispiel

Lassen Sie uns zunächst ein einfaches Beispiel betrachten.

```
using Plots
x = range(0, 2 * pi; length=100)
plot(x, sin.(x); label="ein Sinus")
```

Für manche Dinge benötigt man Bibliotheken, die man mit `using` laden kann. Halten sie sich bei der Auswahl der Bibliotheken zunächst an die Beispiele, die ich zeige.

Dann definieren wir eine Variable `x` (einfach durch benutzen) als äquidistanter ‘Zahlenstrang’ zwischen 0 und 2π mit 100 Werten. Funktionen wie `range` haben immer benötigte Parameter, die über ihre Position in der Parameterliste definiert sind (hier: Anfangs- und End-Wert), sowie weitere optionale. Diese folgen nach einem Semikolon in der Form `<Parameter>=<Wert>`.

Schließlich zeichnen wir die Sinus-Funktion über diesen Wertebereich. Beachten sie den Punkt in `sin.(x)`. Er bedeutet ‘wende `sin` auf alle Elemente von `x` an’. Das ist sehr praktisch.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons “Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International”](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) Lizenz.

Informationsquellen

Aktuell ist die Version 1.8.5. Mit der Version 1.0 hat sich einiges geändert. Ignorieren sie Webseiten, die älter als 3 Jahre sind, bzw. die sich auf eine Version vor 1.0 beziehen.

Offizielle Dokumentation auf der website³. Oder fragen Sie google mit 'Julia' als Stichwort oder mit der Bibliothek / Funktion und angehängter Endung '.jl'.

³ <https://docs.julialang.org/en/v1/>

Beispiele Julia by example⁴, Think julia⁵, Introduction to Computational Thinking⁶

⁴ <https://juliabyexample.helpmanual.io/>

⁵ <https://benlauwens.github.io/ThinkJulia.jl/latest/book.html>

⁶ <https://computationalthinking.mit.edu/Fall22/>

Unterschiede Vergleich⁷ mit Matlab, Python und anderen Sprachen. Und als Übersichtstabelle⁸

⁷ <https://docs.julialang.org/en/v1/manual/noteworthy-differences/>

⁸ <https://cheatsheets.quantecon.org/>

Cheat Sheets Allgemein⁹ und für Plots¹⁰

⁹ <https://juliadocs.github.io/Julia-Cheat-Sheet/>

¹⁰ <https://github.com/sswatson/cheatsheets/>

Benutzeroberflächen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie man kürzere oder längere Programme in Julia schreiben kann. Hier eine Auswahl

Kommandozeile und Editor Man kann Julia interaktiv an der Kommandozeile (REPL, read-eval-print loop) benutzen. In einem externen Editor könnte man wiederholende Kommandos in Skript-Dateien schreiben.

IDE Das geht komfortabler mit einer integrierten Umgebung, beispielsweise einer Julia-Erweiterung¹¹ für Visual Studio Code. Das ist sicherlich die Herangehensweise bei größeren Projekten.

¹¹ <https://www.julia-vscode.org/>

Jupyter notebook Jupyter¹² setzt sich zusammen aus Julia, Python und R. Diese drei Sprachen kann man in einem Notebook-Format benutzen. Programmcode steht dabei in Zellen, die Ausgabe und auch beschreibender Text und Grafiken dazwischen. Das eignet sich besonders, wenn Rechnungen von Beschreibungen oder Gleichungen begleitet werden sollen, beispielsweise in (Praktikums-)Protokollen oder Übungsaufgaben.

¹² <https://jupyter.org/>

Mathematica hat ein ähnliches Zellen-Konzept. Ein Nachteil ist, dass Zellen den Zustand des Kernels in der Reihenfolge ihrer Ausführung beeinflussen. Die Reihenfolge muss aber nicht der in der Datei entsprechen; insbesondere ändert ein Löschen der Zellen den Kernel nicht. Das kann sehr verwirrend sein, oder man muss der Kernel oft neu starten.

Pluto Man kann auch in Pluto¹³ Programmcode, Text und Grafik mischen. Das Zellen-Konzept von Pluto ist das aber von Excel, limitiert auf eine Excel-Spalte. Die Anordnung der Gleichungen in den Zellen spielt keine Rolle. Alles wird nach jeder Eingabe neu evaluiert. Eine Logik im Hintergrund sorgt dafür, dass nur unbedingt notwendige Berechnungen neu ausgeführt werden. Aus meiner Sicht sollte das für Anfänger intuitiv zu bedienen sein und für kleiner Projekte völlig ausreichen sein. *Wir benutzen Pluto als Oberfläche in dieser Veranstaltungen.*

¹³ <https://github.com/fonsp/Pluto.jl>

Installation

Installieren Sie Julia und Pluto auf ihrem Computer. Eine gute Anleitung ist am MIT¹⁴. Kurzfassung: Julia vom website installieren, dann in Julia das Pluto-Paket installieren (`import Pkg; Pkg.add("Pluto")`) und aufrufen via `using Pluto; Pluto.run()`.

¹⁴ <https://computationalthinking.mit.edu/Fall22/installation/>

Benutzung von Pluto

Eine schöne Einführung in Pluto (und Julia) gibt es auf der Pluto homepage¹⁵, am MIT (hier¹⁶ bzw. eigentlich die ganze site) und am WIAS.¹⁷

¹⁵ <https://github.com/fonsp/Pluto.jl/wiki>

¹⁶ https://computationalthinking.mit.edu/Fall22/basic_syntax/

¹⁷ <https://www.wias-berlin.de/people/fuhrmann/SciComp-WS2021/assets/nb01-first-contact-pluto.html>

- Shift-Enter führt eine Zelle aus
- Der Ausführungs-Optimierer verlangt, dass jede Zelle einen geschlossenen Block bildet. Also darf da nur ein Kommando stehe, oder mehrere müssen mit `begin ... end` geschachtelt werden.
- Jede Zelle hat nur eine Ausgabe, die der letzten Zeile. Die Ausgabe steht über der Zelle selbst.
- Pluto verwaltet Bibliotheken selbständig, einfach mit `using` benutzen, installiert wird automatisch.
- Pluto speichert automatisch alles. Man kann aber die Datei umbenennen / bewegen.

Literatur

- Czycholl, Gerd (2016). *Theoretische Festkörperphysik, Band 1*. 4. Aufl. Springer. [↗](#).
- Fließbach, Thorsten (2018). *Statistische Physik*. Springer. [↗](#).
- Glassbrenner, C Jo und Glen A Slack (1964). "Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point". In: *Physical review* 134.4A, A1058. [↗](#).
- Gross, Rudolf und Achim Marx (2023). *Festkörperphysik*. 4. De Gruyter. [↗](#).
- Hunklinger, Siegfried (2014). *Festkörperphysik*. 4. aktualisierte Auflage. München: De Gruyter. [↗](#).
- Hust, Jerome G und Alan B Lankford (1984). "Thermal conductivity of aluminum, copper, iron, and tungsten for temperatures from 1 K to the melting point". In: *NBSIR 84-3007*. [↗](#).
- Jackson, Howard E, Charles T Walker und Thomas F McNelly (1970). "Second sound in NaF". In: *Phys. Rev. Lett.* 25.1, S. 26.
- Kittel, Charles (2006). *Einführung in die Festkörperphysik*. Hrsg. von Siegfried Hunklinger. 14. Oldenbourg.
- Kopitzki, Konrad (2017). *Einführung in die Festkörperphysik*. Hrsg. von Peter Herzog. 7. Springer. [↗](#).
- Lippitz, Markus (2022). *Lecture notes 'Molekülphysik und Festkörperphysik I'*. Version v22.2. CC-BY-SA 4.0. [↗](#).
- Polakovic, Tomas (2022). *Computational Physics for the Masses. Part 3: Solid Stuff*. CC-BY-NC 4.0. [↗](#).
- Rayne, JA (1956). "The Heat Capacity of Copper Below 4.2 °K". In: *Aust. J. Phys.* 9.2, S. 189–197. [↗](#).
- Rollins Jr, Fred R, Lyle H Taylor und Paul H Todd Jr (1964). "Ultrasonic study of three-phonon interactions. II. Experimental results". In: *Physical Review* 136.3A, A597. [↗](#).
- Segall, Benjamin (1961). "Energy bands of aluminum". In: *Physical Review* 124.6, S. 1797.

