

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.

Energie für die Besetzung mit Elektronen bei  $T = 0$  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 erkennt man nicht, wenn man  $\epsilon(\mathbf{k})$  nur entlang der  $k_x$ - oder  $k_y$ -Richtung plottet, 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 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.

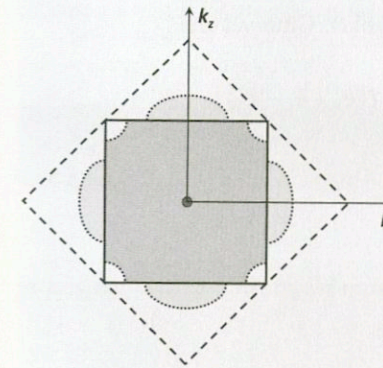


Abb. 8.3: Qualitativer Verlauf der Fermi-Flächen von Kristallelektronen für ein einfaches quadratisches Gitter. Gezeigt sind die 1. (dunkelgrau) und die 2. Brillouin-Zone (hellgrau).

### A8.3 Reduziertes Zonenschema

Betrachten Sie die Energiebänder von freien Elektronen in einem fcc-Kristall in der Nähe 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

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

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:

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

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

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

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).

$hkl$	$\epsilon_{hkl}(x)/\epsilon_1(\frac{1}{2})$	$\epsilon_{hkl}(0)/\epsilon_1(\frac{1}{2})$	$\epsilon_{hkl}(\frac{1}{2})/\epsilon_1(\frac{1}{2})$	Entartung	Band-Index
000	$4x^2$	0	1	1	1
100 010 001	$\frac{4}{3}[3x^2 + 2x + 3]$	4	$\frac{19}{3}$	3	5
110 101 011	$\frac{4}{3}[3x^2 + 4x + 4]$	$\frac{16}{3}$	9	3	7
111	$4(1+x)^2$	4	9	1	6
$\bar{1}00$ $0\bar{1}0$ $00\bar{1}$	$\frac{4}{3}[3x^2 - 2x + 3]$	4	$\frac{11}{3}$	3	3
$\bar{1}10$ $10\bar{1}$ $01\bar{1}$	$\frac{4}{3}[3x^2 - 4x + 4]$	$\frac{16}{3}$	$\frac{11}{3}$	3	4
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$4(1-x)^2$	4	1	1	2

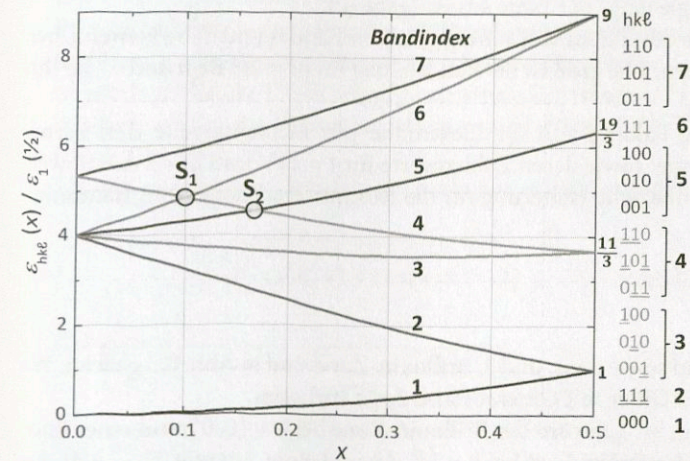


Abb. 8.4: Darstellung der untersten sieben Energiebänder als Funktion des Parameters  $x = (a/2\pi)k$  für ein kubisch flächenzentriertes Raumgitter (kubisch raumzentriertes reziprokes Gitter).

Setzen wir

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

so erhalten wir folgende Bedingung für Brillouin-Zonengrenzen

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



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,

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

- 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 den Fermi-Impuls, 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.
- Das Bandminimum liegt im Zentrum der Brillouin-Zone bei  $\mathbf{k} = (0,0)$  und einer Energie  $E_{\min} = 0$ . Das Bandmaximum liegt bei  $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  und einer Energie  $E_{\max} = 4t$ . Die Bandbreite ist demnach  $W = E_{\max} - E_{\min} = 4t$ .
- 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.
- 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

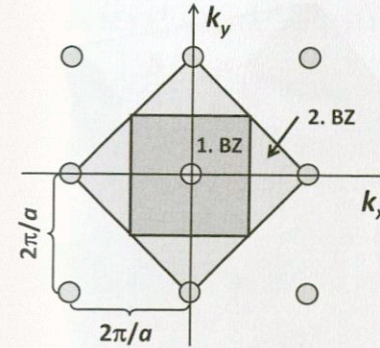


Abb. 8.5: Das reziproke Gitter und die beiden ersten Brillouin-Zonen eines zweidimensionalen einfach quadratischen Gitters mit Gitterkonstante  $a$ .

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.

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

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

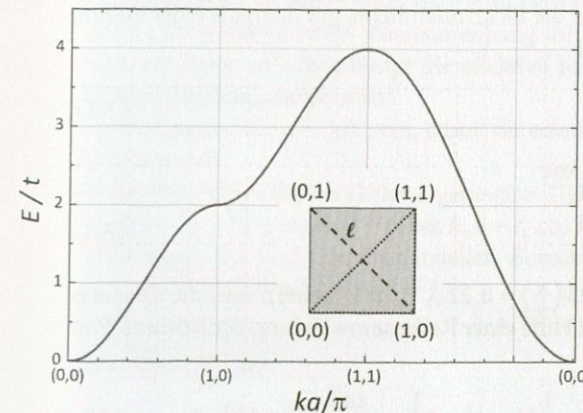


Abb. 8.6: Tight-binding-Bandstruktur der Elektronen in einem zweidimensionalen einfach quadratischen Gitter. In den Hochsymmetriepunkten  $(0,0)$ ,  $(\frac{\pi}{a}, 0)$  und  $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  besitzt die Dispersionskurve eine waagrechte Tangente, so dass hier die Gruppengeschwindigkeit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



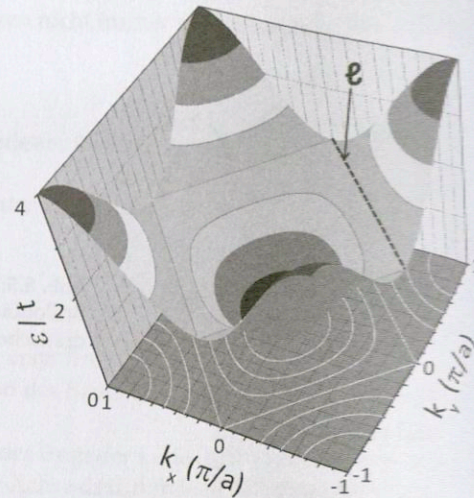


Abb. 8.7: Energiespektrum der Elektronen in einem zweidimensionalen einfach quadratischen Gitter mit Gitterkonstante  $a$ . Die Verbindungslinie  $\ell$  von  $(\frac{\pi}{a}, 0)$  nach  $(0, \frac{\pi}{a})$  ist gestrichelt eingezeichnet.

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  $k_F \approx 0.25 \left( \frac{\pi}{a} \right) = 0.22 \text{ \AA}^{-1}$ . Wir nähern nun die Dispersion in der Nähe des Bandminimums mit Hilfe einer Reihenentwicklung der Kosinus-Funktion durch

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

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

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

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

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

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 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?
- Für ein orthorhombisches Gitter ergebe eine Tight-binding Rechnung die Bandstruktur  $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - 2[t_a \cos k_x a + t_b \cos k_y b + t_c \cos k_z c]$ , wobei die Längen  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Abmessungen der Einheitszelle darstellen. Berechnen Sie die Komponenten des Vektors der Gruppengeschwindigkeit

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