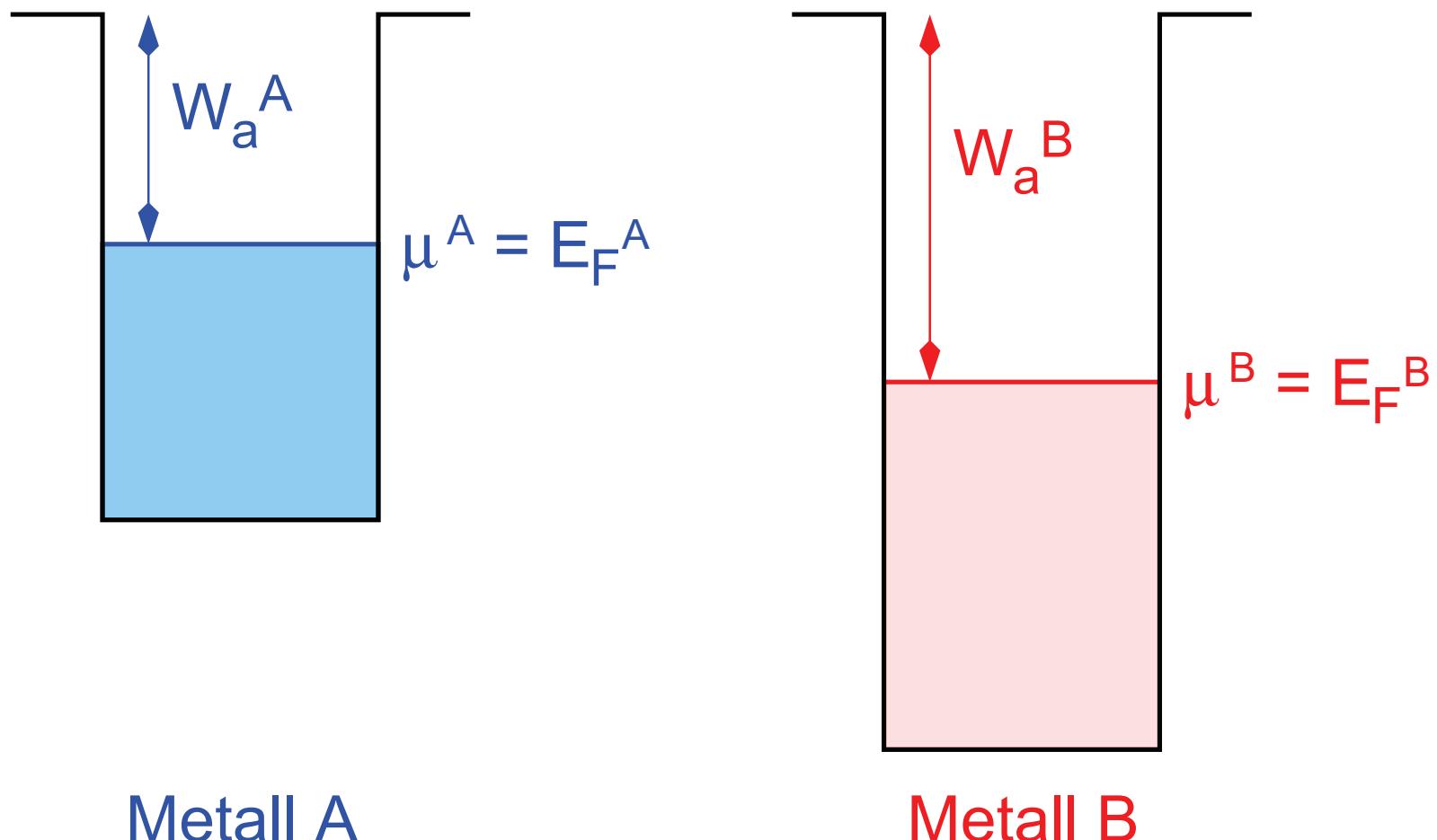


Metalle – Kontaktpotential

- Im thermischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale gleich



Metall A

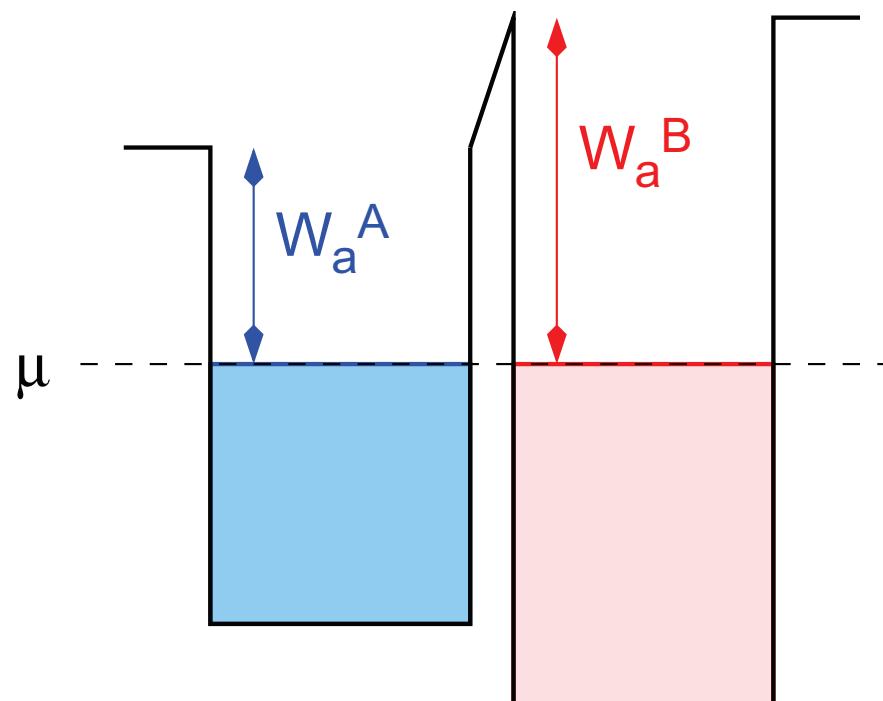
Metall B

Metalle – Kontaktpotential

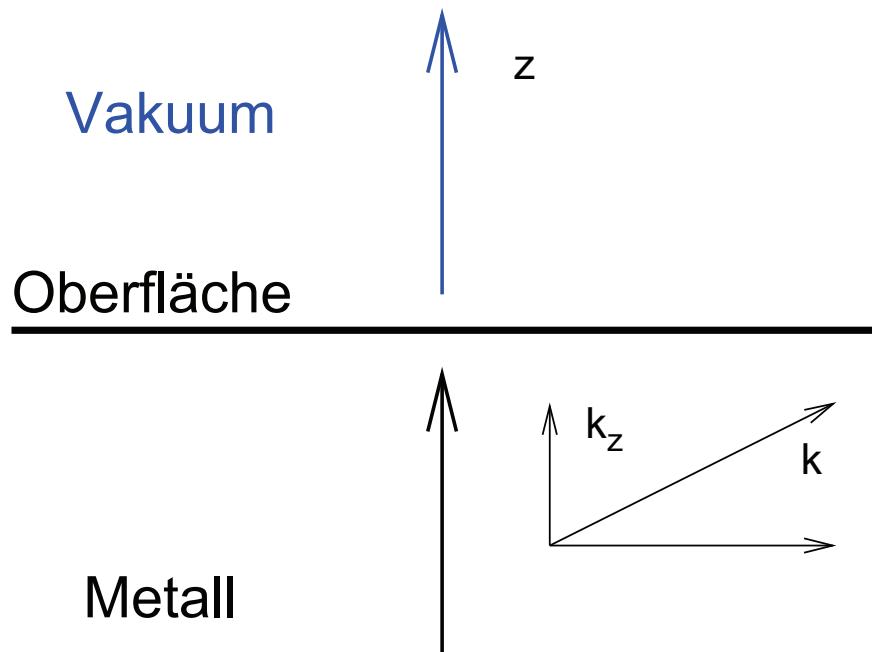
- Wenn die Metalle in Kontakt kommen, müssen sich die Potentiale (Fermi-Niveaus) angleichen

$$\text{Kontaktspannung } W_a^B - W_a^A$$

- Das Kontaktpotential ist temperaturabhängig
→ Thermoelement, Thermospannung, Potentialkühlung, ...



Metalle – Glühemission



- Nur Elektronen mit $E_{kin} \geq W_a$ können aus dem Metall in das Vakuum austreten

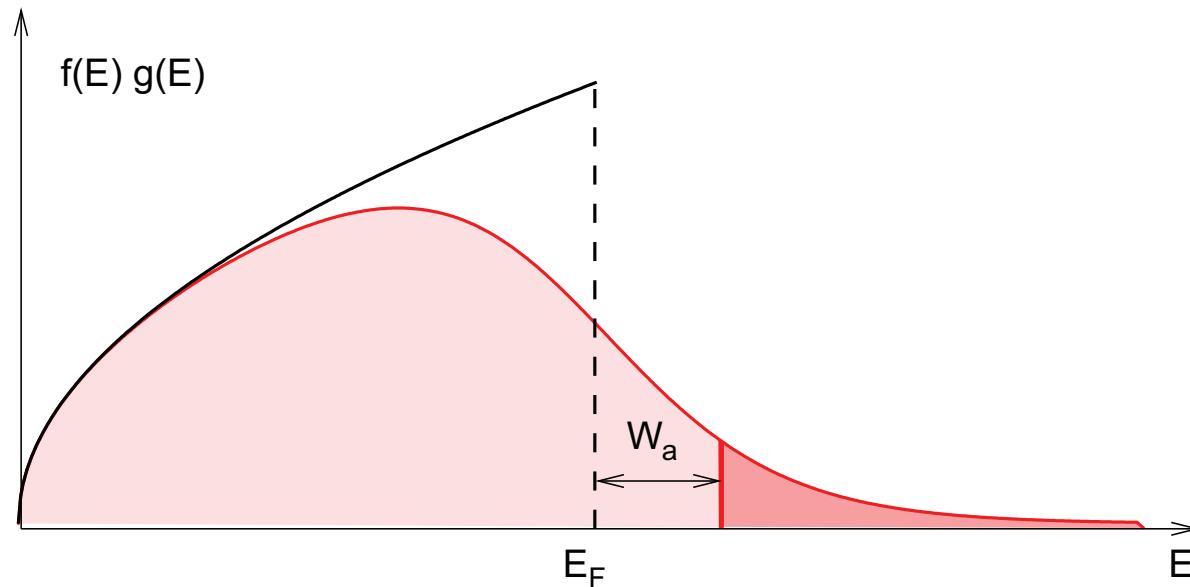
$$\frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{p_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \geq W_a \quad (123)$$

- Da $W_a \gg k_B T$ ist können wir die Fermi-Verteilung durch die Boltzmann-Verteilung

$$e^{-(E-E_f)/k_B T}$$

nähern

Metalle – Glühemission



Achtung! nicht alle Elektronen treten aus der Oberfläche aus, da die Geschwindigkeit \perp zur Oberfläche entscheidend ist

$$j_z = e \frac{2}{h^3} \frac{1}{m} \int_{p_{z,min}}^{\infty} p_z \cdot e^{p_z^2/2mk_B t} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y$$

Metalle – Glühemission

- Daraus ergibt sich

$$j_z = \frac{emh^2}{2\pi^2\hbar^3} \cdot T^2 \cdot e^{-W_a/k_B T} \quad (124)$$

Das Bändermodell

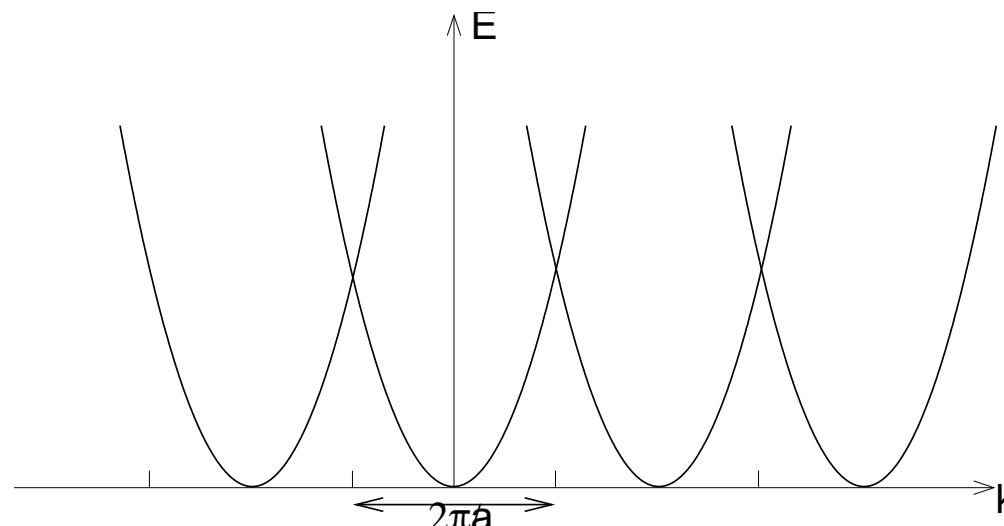
Bändermodell

- Wir haben für die elektronische Struktur von Festkörpern die Dispersionrelation

$$E \propto k^2$$

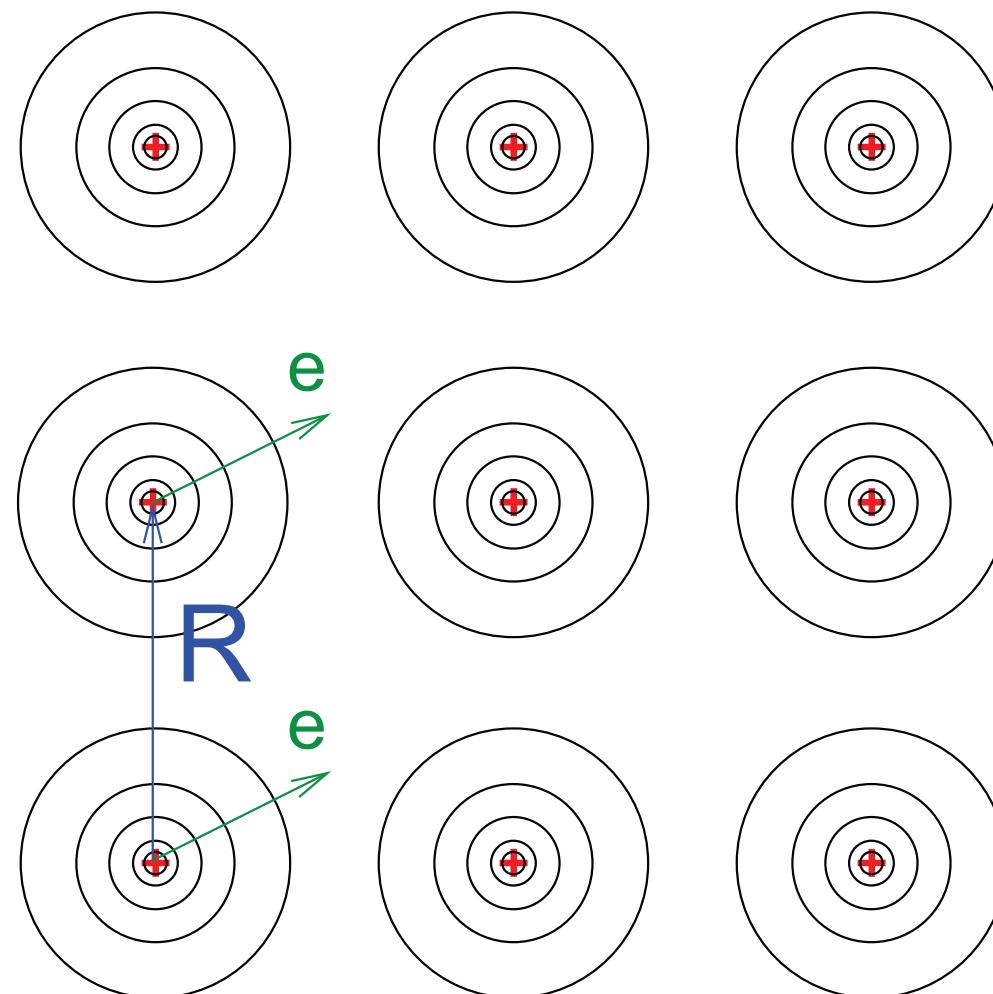
hergeleitet

- In dieser Relation zeigt sich aber nicht die Periodizität des Gitters, wie wir es z.B. für den Fall der Phononen erhalten haben
- Diese Periodizität des Gitters muß sich aber in der elektronischen Struktur widerspiegeln



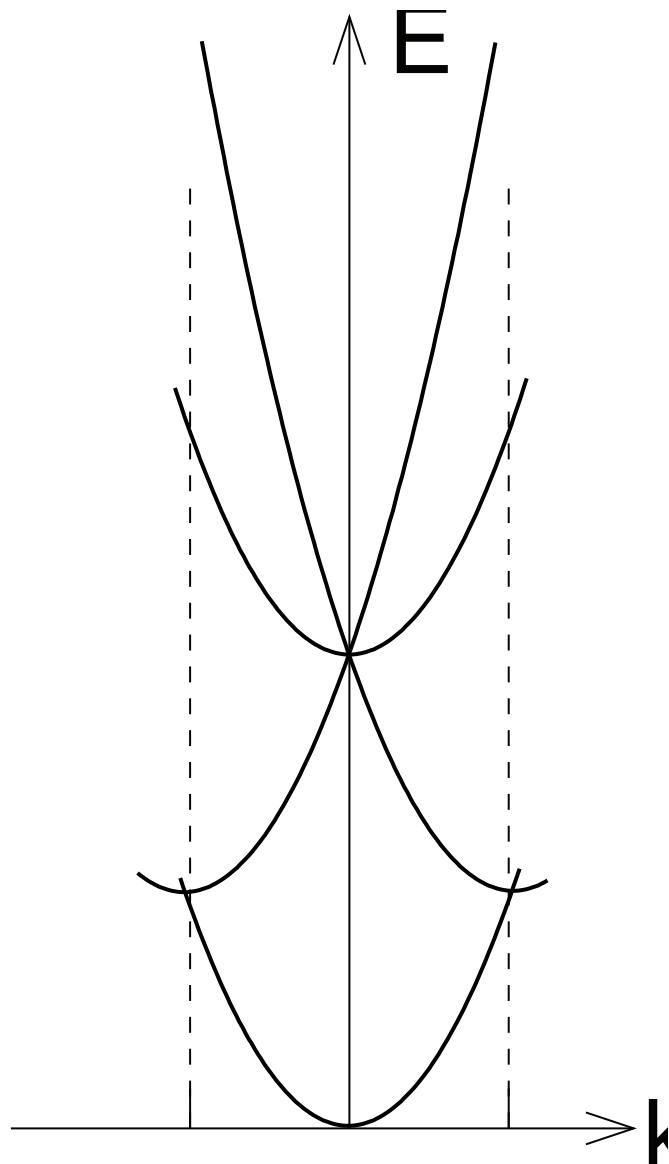
Bändermodell

- In dem Kristall bewegen sich die Elektronen in einem Gitterperiodischen Potential



Bändermodell

- Wir wissen, daß die Beschreibung innerhalb der ersten Brillouin-Zone hinreichend ist
- **Reduktion auf die 1. Brillouin-Zone**



Bändermodell

- Schrödinger-Gleichung ist

$$\mathcal{H}\psi(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \psi(r) = E\psi(r) \quad (125)$$

und dem Gitterperiodischen Potential

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad \text{mit} \quad \vec{r}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (126)$$

- Aufgrund der Periodizität des Potentials können wir es in eine Fourier-Reihe entwickeln

$$V(\vec{r}) = \sum_G V_G \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (127)$$

mit

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \quad (128)$$

Bändermodell

- **Ein-Elektronennäherung**

Elektronen bewegen sich unabhängig voneinander im Potential der Ionenrumpfe und der restlichen Elektronen (analog zum freien Elektronengas)

- Der allgemeine Ansatz für die gesuchte Wellenfunktion lautet

$$\psi(\vec{r}) = \sum_k u_k(\vec{r}) e^{ik \cdot r} \quad (129)$$

wobei $\psi(\vec{r})$ wieder gitterperiodisch sein muß

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad (130)$$

- Eindimensionale Kette

$$\psi(x) = u(x) \cdot e^{ikx} \quad (131)$$

$$u(x) = u(x + a) \quad (132)$$

Bändermodell

- Zyklische Randbedingungen

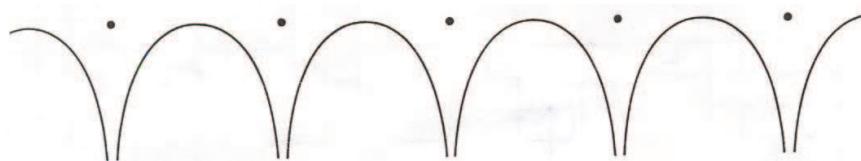
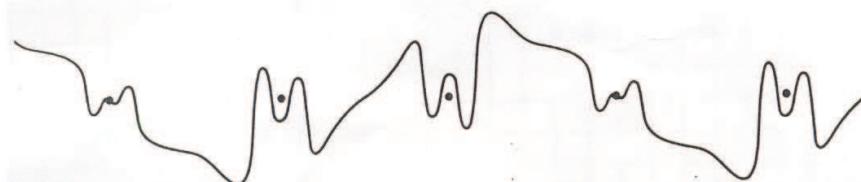
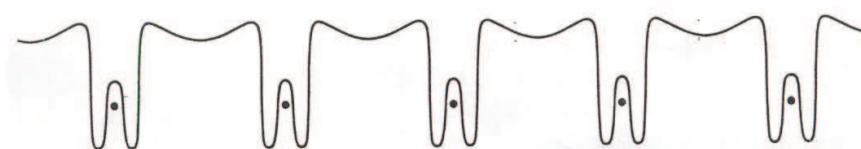
$$\mathcal{T}\psi(x) = \psi(x + a) = C \cdot \psi(x) \quad (133)$$

$$\psi(x) = \psi(x + N \cdot a) = C^N \cdot \psi(x) \quad (134)$$

Eigenwerte $C^N = 1$ mit $k = \frac{2\pi \cdot m}{Na}$

- Diese Lösungen $\psi(x)$ der Schrödinger-Gleichung heißen **Bloch Funktionen**

Bloch Funktionen

(a) $V(\mathbf{r})$ (b) ψ_k (c) u_k (d) $e^{ik \cdot \mathbf{r}}$

- Näherung: fast freies Elektronengas in einem periodisch schwachen Potential $V(x) \approx 0$ im Bereich

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

Einfache Annahme $u(x) = \text{const}$

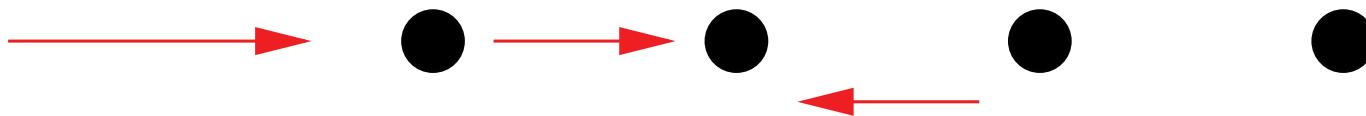
- Für $\lambda_{\text{deBroglie}} \gg a$ wird über viele Atompositionen gemittelt und für ein schwaches Potential folgt daraus

$$E(k) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}}$$

- Annähernd freies Elektronengas, wobei eine Korrektur über die Einführung einer effektiven Masse erfolgt
- Was passiert im Fall $\lambda_{\text{deBroglie}} \cong a$? Extremfall:

$$k = \pm \frac{\pi}{a}$$

d.h. $\lambda_{\text{deBroglie}} \cong 2a$



Bragg Reflektion

- Einlaufende Welle $e^{ikx} = e^{i\frac{\pi}{a}x}$
Bragg Bedingung: $2a \sin \vartheta = \lambda$, $\vartheta = 90^\circ$
 $\Rightarrow 2a = \lambda$ ist erfüllt für $k = \frac{\pi}{a}$
- Die einlaufende Welle e^{ikx} wird reflektiert und es baut sich eine reflektierte Welle e^{-ikx} auf. Diese wird ebenfalls wieder reflektiert
...
- Stationäre Lösung ergibt sich durch eine Überlagerung der beiden Wellen e^{ikx} und e^{-ikx}
- **Stehende Wellen**

- Reflektion der Bloch-Welle am Zone-Rand (wie bei den Schwingungen !)

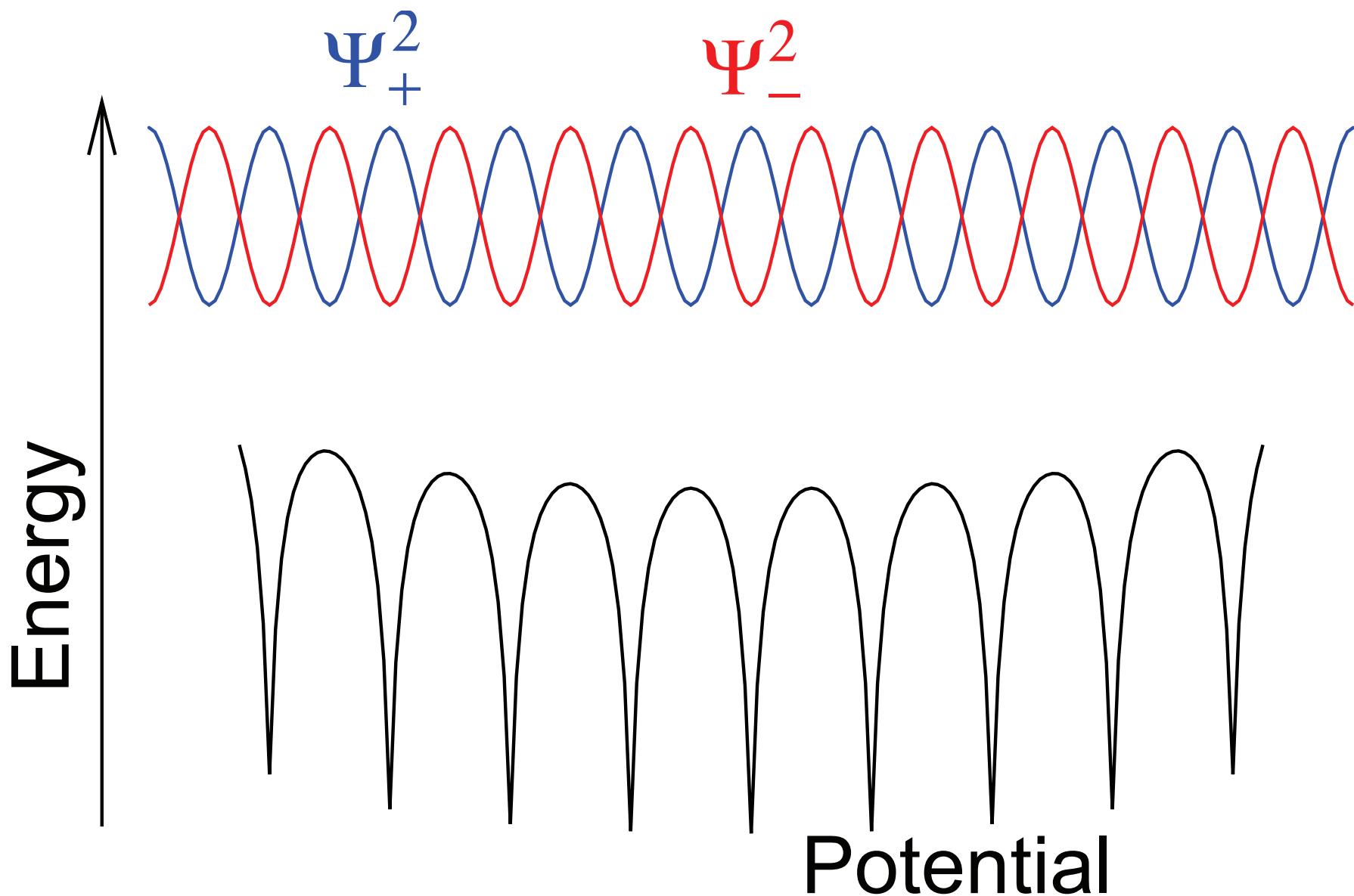
$$\psi_+ = e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2 \cos \frac{\pi}{a} x \quad (135)$$

$$\psi_- = e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2i \sin \frac{\pi}{a} x \quad (136)$$

Damit ist die Ladungsdichte gleich

$$|\psi_+|^2 = 4 \cos^2 \frac{\pi}{a} x \quad \text{Maximum an den Gitterplätzen} \quad (137)$$

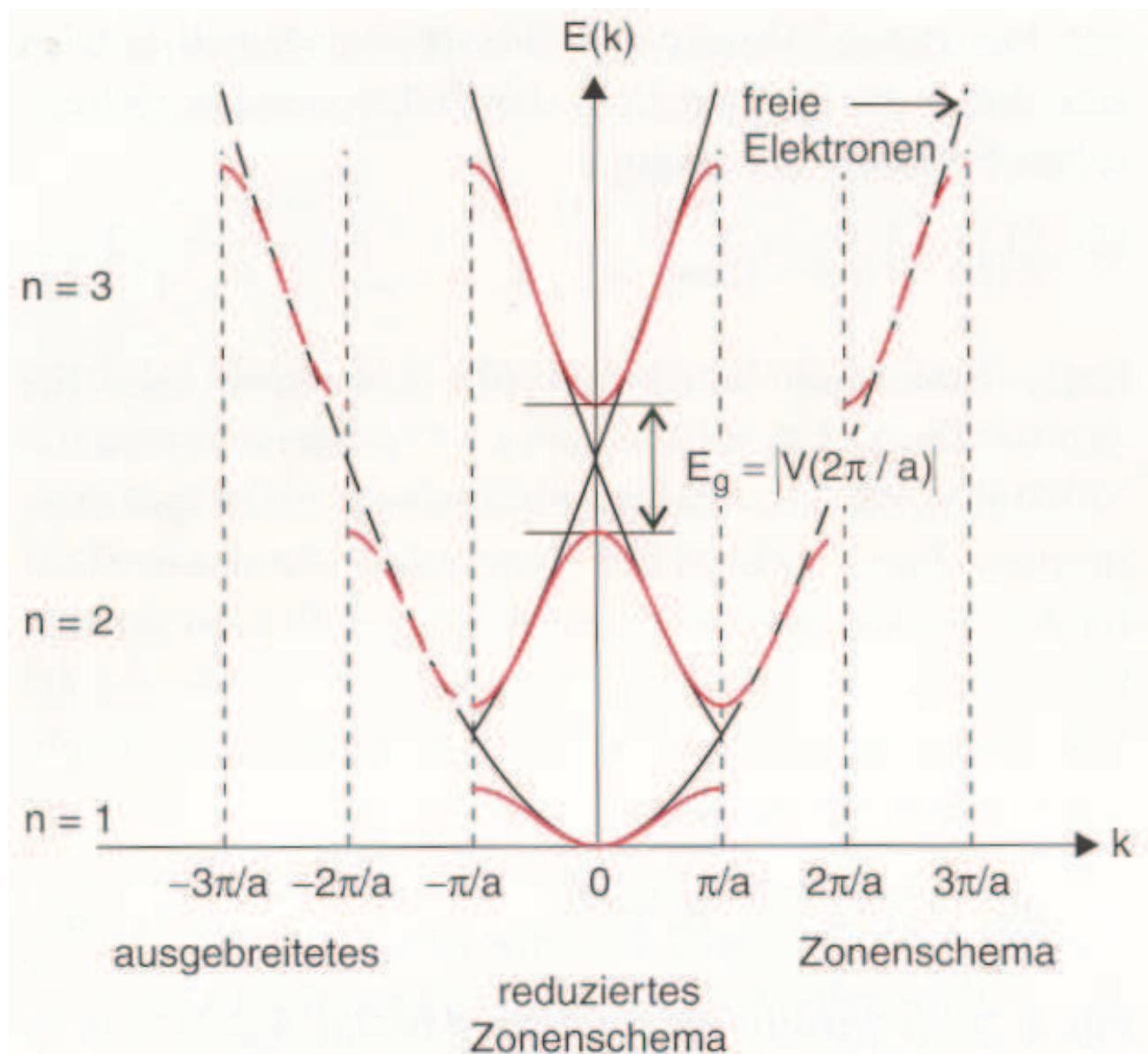
$$|\psi_-|^2 = 4 \sin^2 \frac{\pi}{a} x \quad \text{Minimum an den Gitterplätzen} \quad (138)$$



- Die Wellenfunktion ψ_+ beschreibt einen Elektronenzustand, bei dem die Elektronen vornehmlich in den Potentialmulden lokalisiert sind
- Die Wellenfunktion ψ_- beschreibt einen Elektronenzustand, bei dem die Elektronen vornehmlich im Bereich zwischen den Potentialmulden aufhalten
- Der Zustand ψ_+ ist damit energetisch günstiger als ψ_- .
- Damit müssen sich die Energien dieser beiden Zustände am Rand der 1. Brillouin-Zone unterscheiden

$$E_+ < E_-$$

- Auftreten einer **Bandlücke (Gap)**, d.h. es gibt Energien, die die Elektronen nicht einnehmen können



- Im Fall der elektronischen Bänder liegen die k Werte nicht alle in der 1. Brillouinzone
- k_F liegt je nach Anzahl der Leitungselektronen in 1. BZ, 2. BZ, ...
- Berechnung der Bandlücke näherungsweise über Störungstheorie Potential als Fourier-Reihe darstellen

$$V(x) = \sum_m V_m \cdot e^{i2\pi mx/a} \quad (139)$$

Wellenfunktion in der Nähe der BZ Grenze (Kette der Länge $L = na$)

$$\psi_{\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2L}} \left(e^{i\pi x/a} \pm e^{-i\pi x/a} \right) \quad (140)$$

- Erwartungswert der Energie für diese Funktion ist

$$\langle E \rangle = \langle \psi_{\pm}(x) | \mathcal{H}(x) | \psi_{\pm}(x) \rangle = \int \psi_{\pm}(x)^* \mathcal{H}(x) \psi_{\pm}(x) dx \quad (141)$$

mit

$$\mathcal{H}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \sum_m V_m \cdot e^{i2\pi mx/a} \quad (142)$$

- Für die Aufspaltung ist nur der Potentialterm interessant. Der erste Term liefert die kinetische Energie

$$E(k) = E\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \quad (143)$$

- Korrektur δE_{\pm} durch Potentialterm (klein gegen E_{kin})

$$\delta E_{\pm} = \langle \psi_{\pm}(x) | \sum_m V_m \cdot e^{i2\pi mx/a} | \psi_{\pm}(x) \rangle = \langle E \rangle \quad (144)$$

- Einsetzen von ψ_{\pm} liefert $\delta E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} V_1$

- Die Aufspaltung (Gap) an der Grenze der 1. BZ (E_g) ist damit gleich dem Koeffizienten V_1 der Fourierreihe des Potentials

$$E_- - E_+ = E_g = |V_1| \quad (145)$$

- Das schwache periodische Potential wird durch Einführung der bereits erwähnten effektiven Masse berücksichtigt

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}}$$

Damit verändert die effektive Masse m_{eff} die Bandkrümmung

- Vorstellung :**
Im Kristall bewegen sich die Elektronen als ob neben einer äußeren Kraft noch eine interne Kraft F_{int} auf sie wirkt, die durch die Wechselwirkung mit dem Gitterpotential verursacht wird.

Effektive Masse

- Bewegungsgleichung

$$m \frac{dv}{dt} = F_{int} + F_{ext} \quad (146)$$

- F_{int} ist nicht bekannt und wird deshalb durch die Einführung einer effektiven Masse m_{eff} berücksichtigt

$$m_{eff} \frac{dv}{dt} = F_{ext} \quad (147)$$

- Bestimmung von m_{eff} über die Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \hbar\omega = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad (148)$$

und somit

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{dv_g}{dk} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (149)$$

- Bestimmung von dk/dt

- Äußere Kraft F_{ext} leistet Arbeit ΔE mit

$$\Delta E = F_{ext} \cdot v_g \cdot \Delta t \quad (150)$$

am Kristallelektron. Anderseits gilt

$$\Delta E = \frac{dE(k)}{dk} \cdot \Delta k = \hbar v_g \Delta k \quad (151)$$

- Verknüpfung der Gleichungen

$$\begin{aligned} \hbar v_g \Delta k &= F_{ext} v_g \Delta t \\ \Rightarrow \hbar \frac{\Delta k}{\Delta t} &= F_{ext} \\ &= F_{ext} = \frac{d}{dt}(\hbar k) \end{aligned}$$

$\hbar k$ ist der Kristallimpuls des Elektrons womit sich ergibt

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} F_{ext}$$

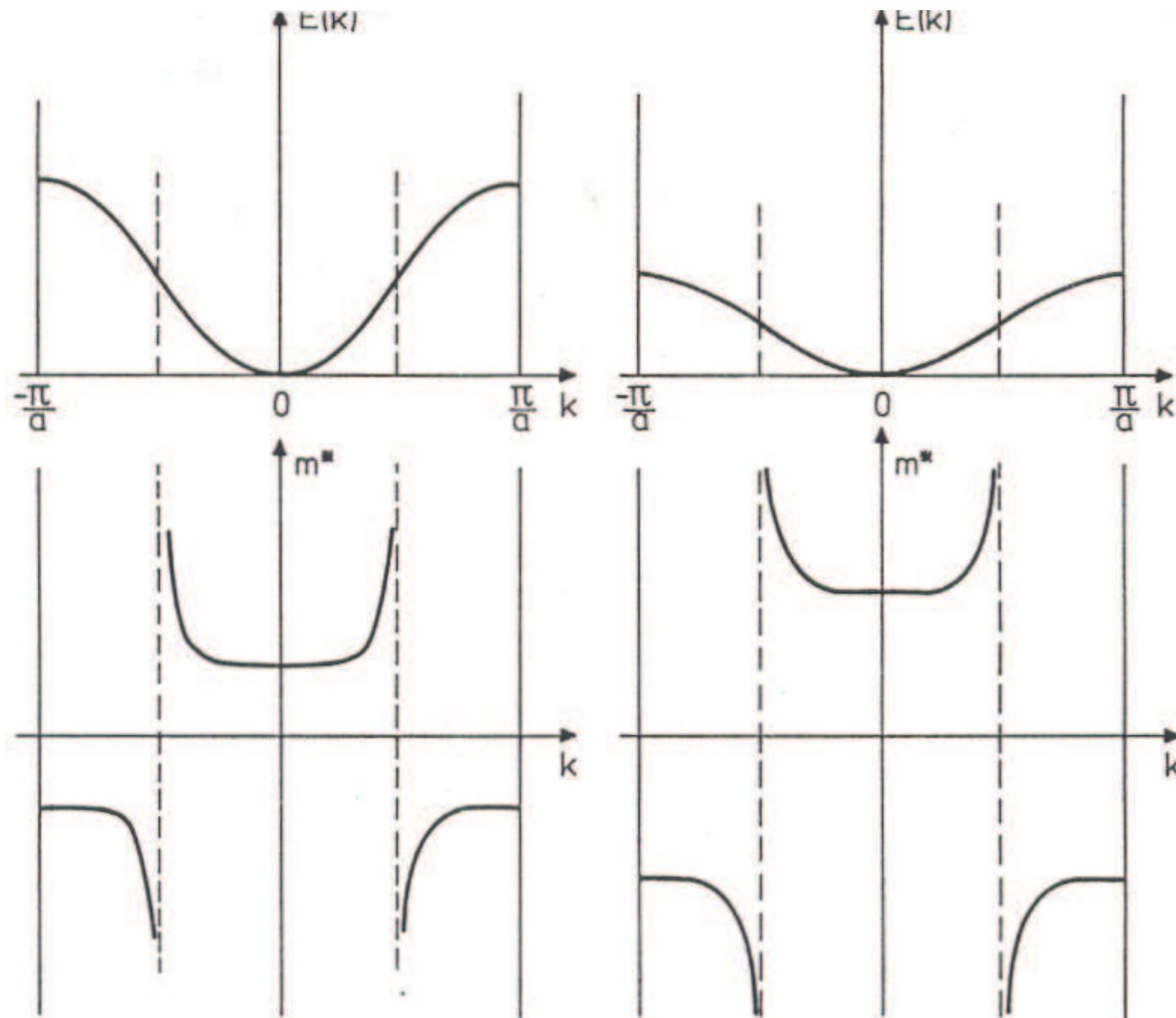
- Einsetzen in Gleichung 149 ergibt

$$\begin{aligned}
 \frac{dv_g}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt} \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} F_{ext} \\
 &= \frac{1}{m_{eff}} \cdot F_{ext}
 \end{aligned}$$

- Damit ist die effektive Masse gegeben durch

$$\frac{1}{m_{eff}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \quad (152)$$

Zweite Ableitung der Energie $E(k)$ nach der Wellenzahl k

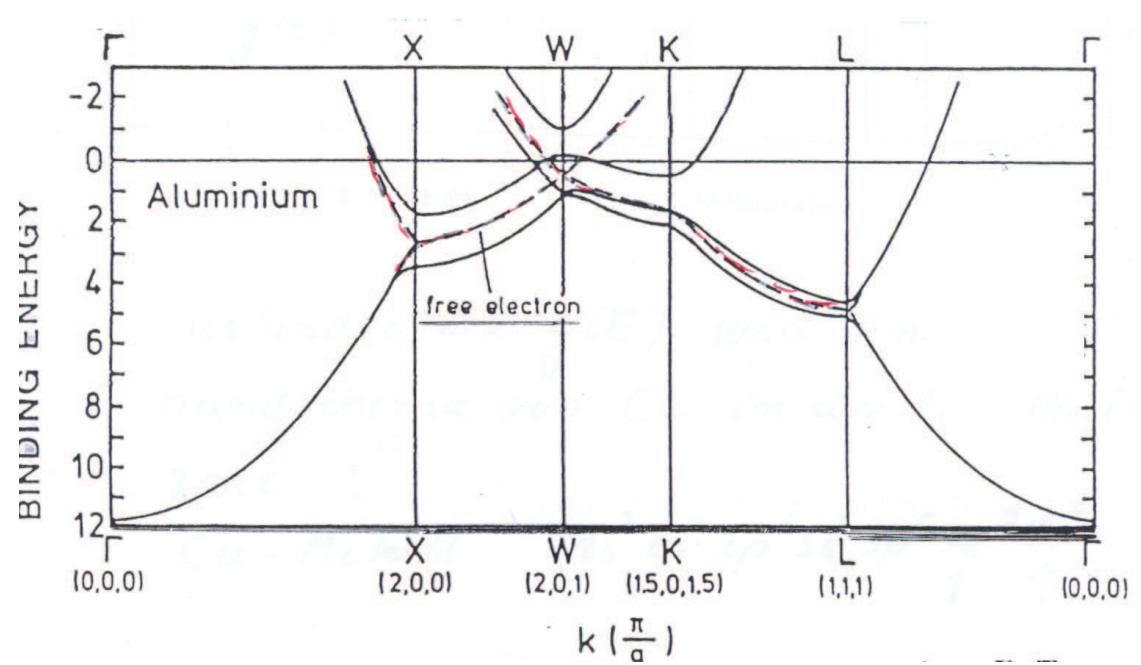
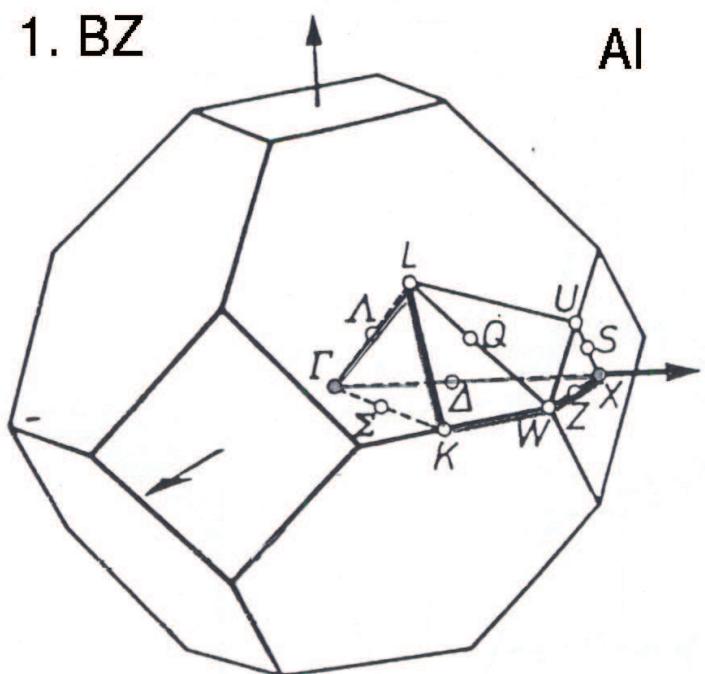


Effektive Masse

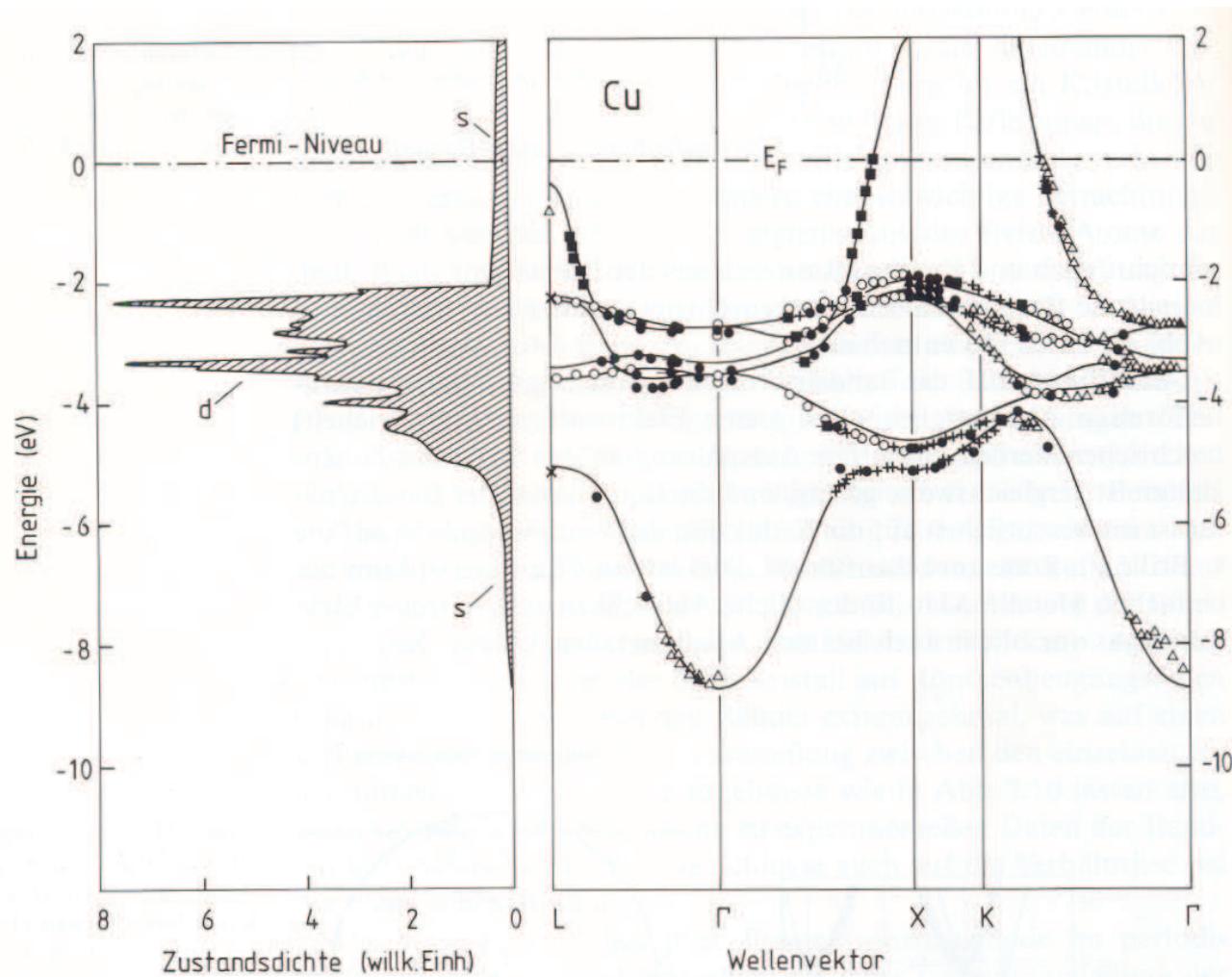
- Effektive Massen einiger Metalle

	Al	Cu	Li	Mn	Na	K	Rb	Cs
$\frac{m^*}{m_e}$	1.4	1.3	2.3	27	1.3	1.2	1.3	1.5

Bandstruktur von Aluminium

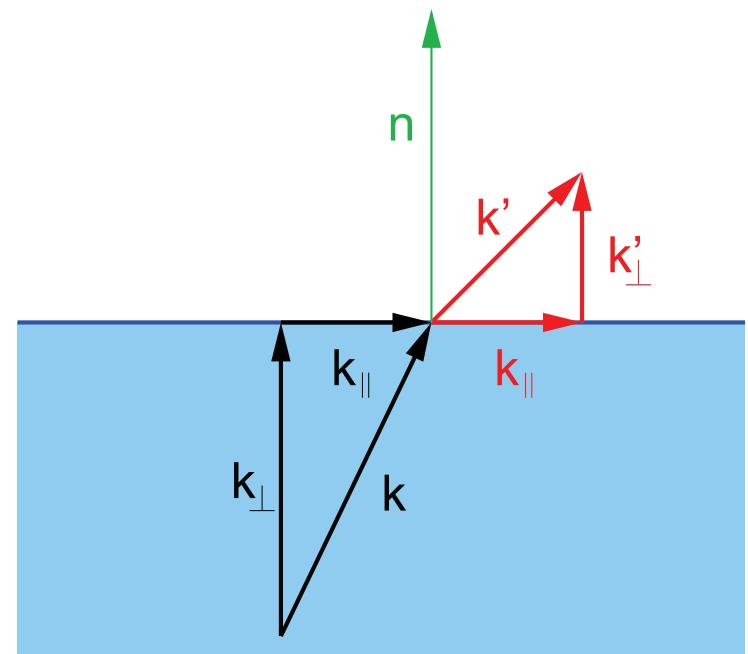
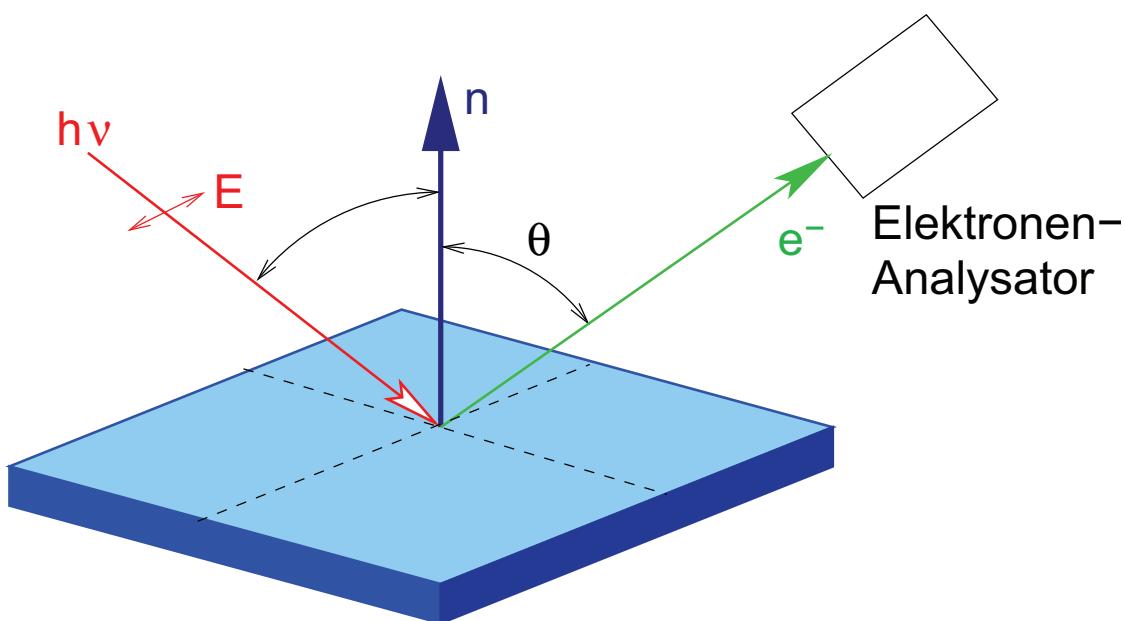


- Bandstruktur von Cu
- Zustandsdichte DOS: Summe der möglichen Zustände für jedes k

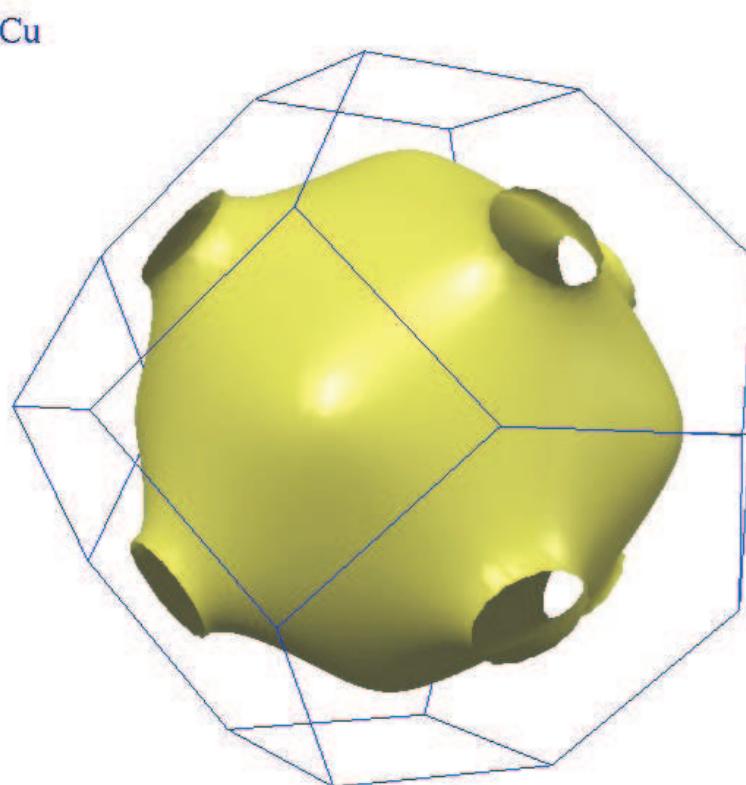
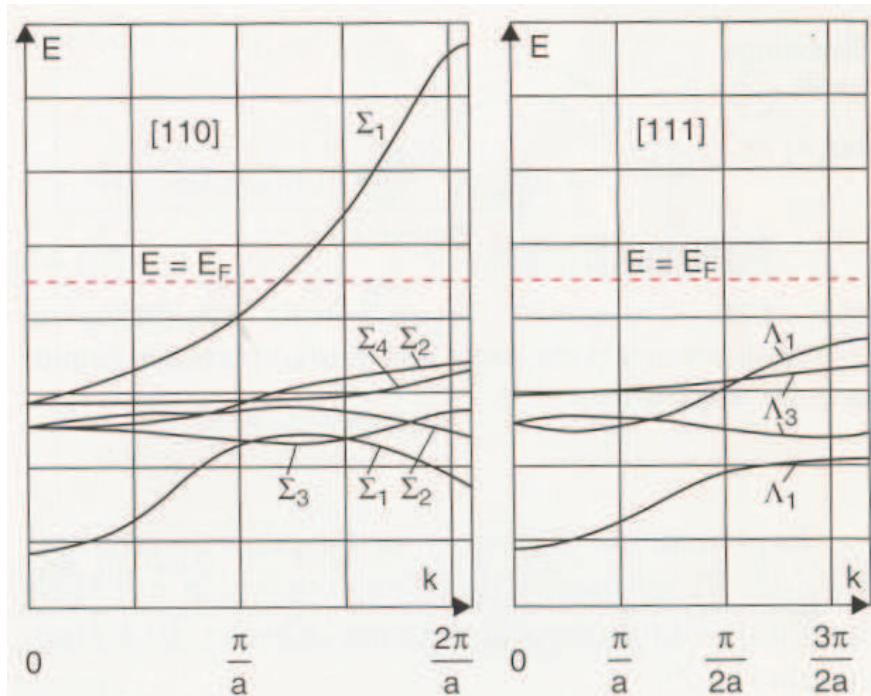


Photoelektronenspektroskopie

- Experimentelle Bestimmung der Bandstruktur $E(k)$
- Winkelauflöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES)

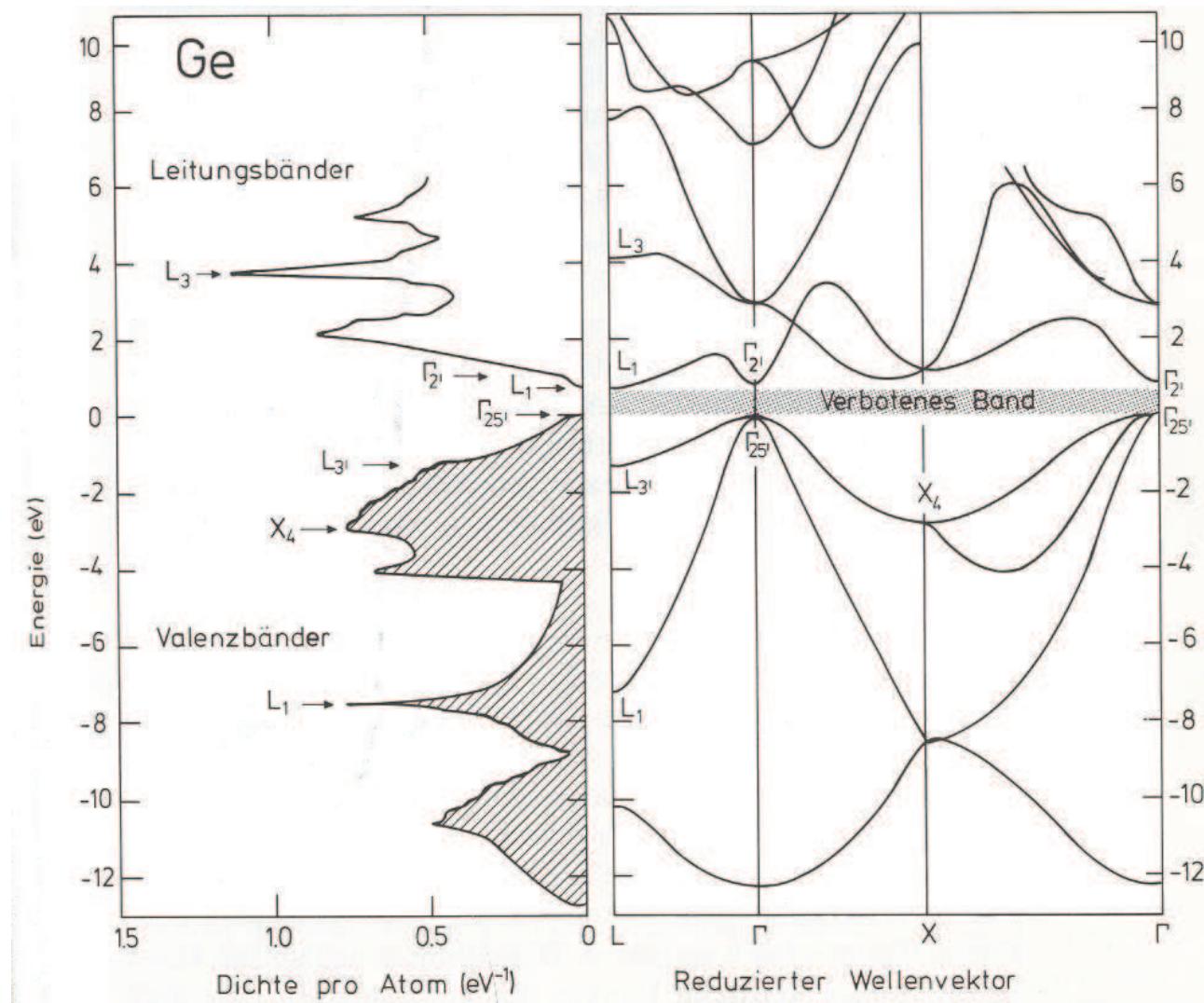


- Bandstruktur von Cu
Alle Energie $E(k)$ sind erlaubt

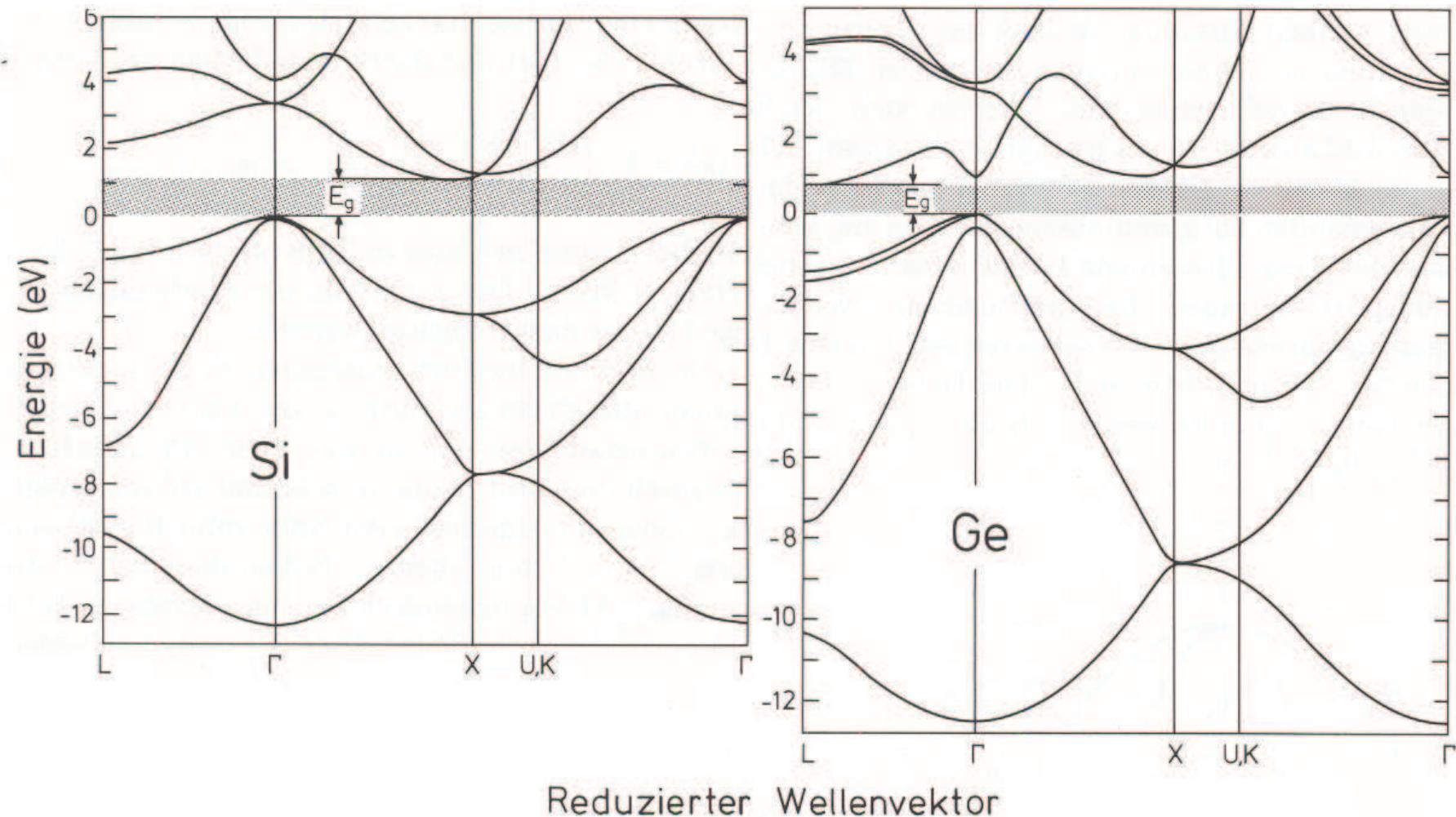


Bandstruktur von Ge

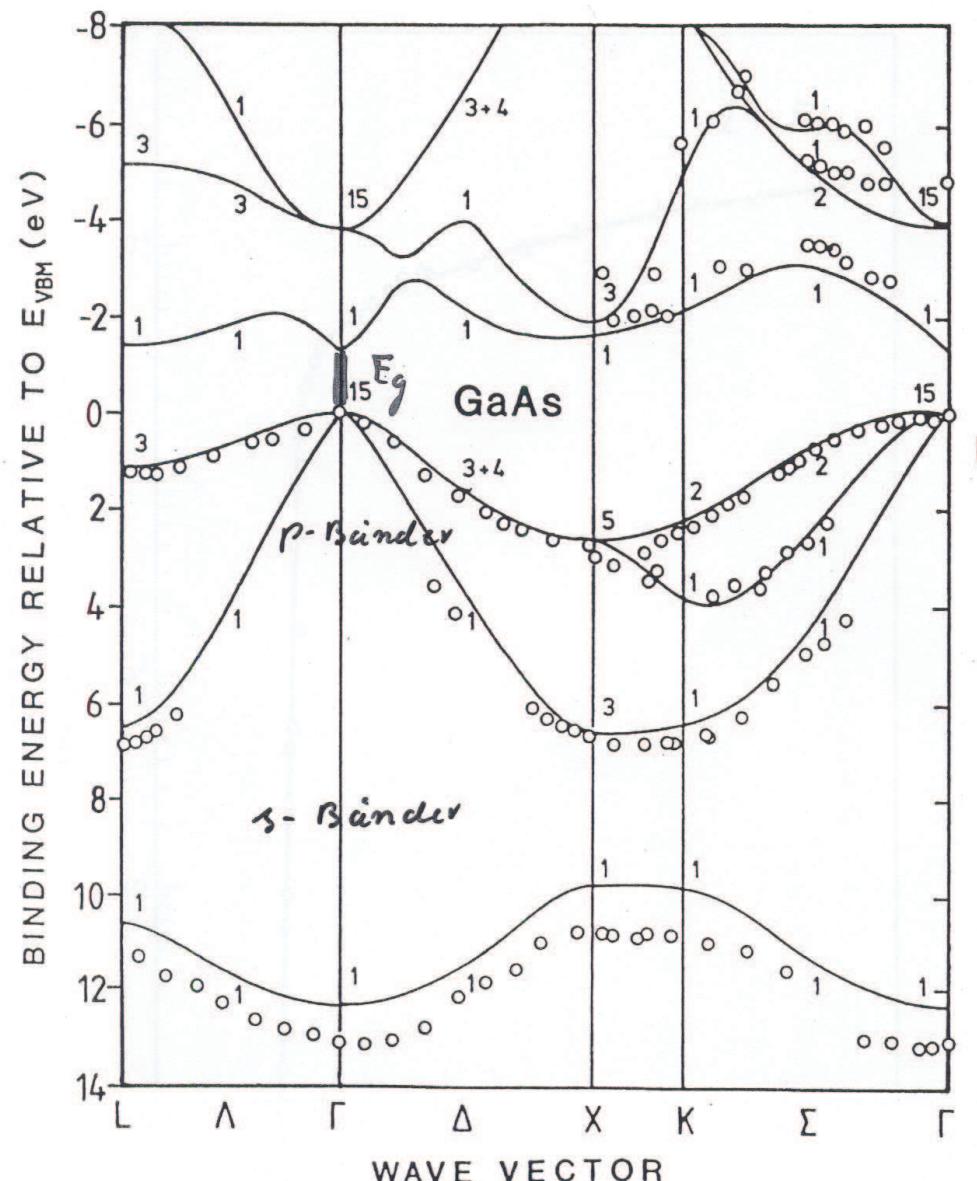
- Es gibt eine Energielücke (Gap) in der Bandstruktur



Si und Ge – indirekte Halbleiter

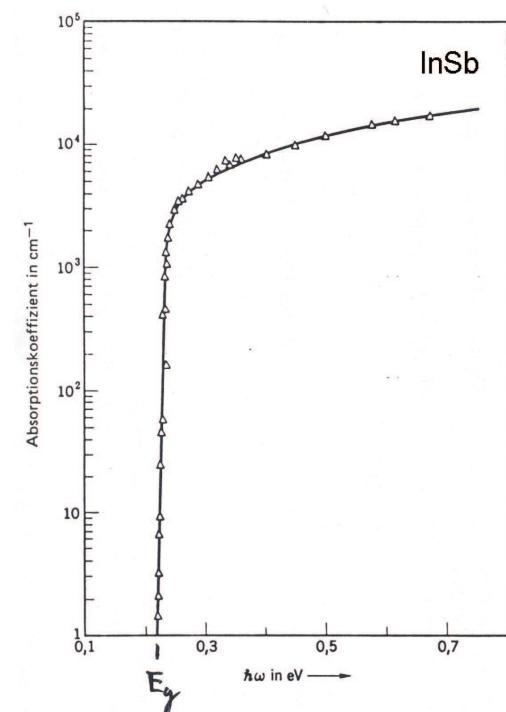
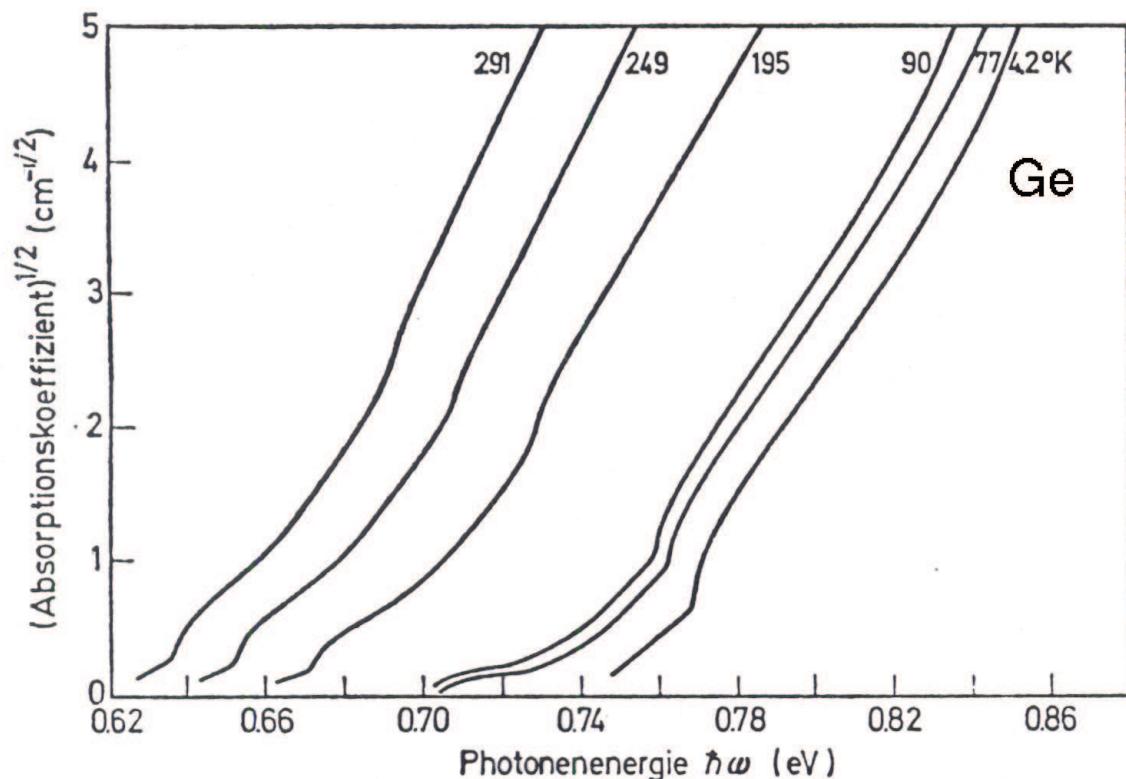


GaAs – direkter Halbleiter

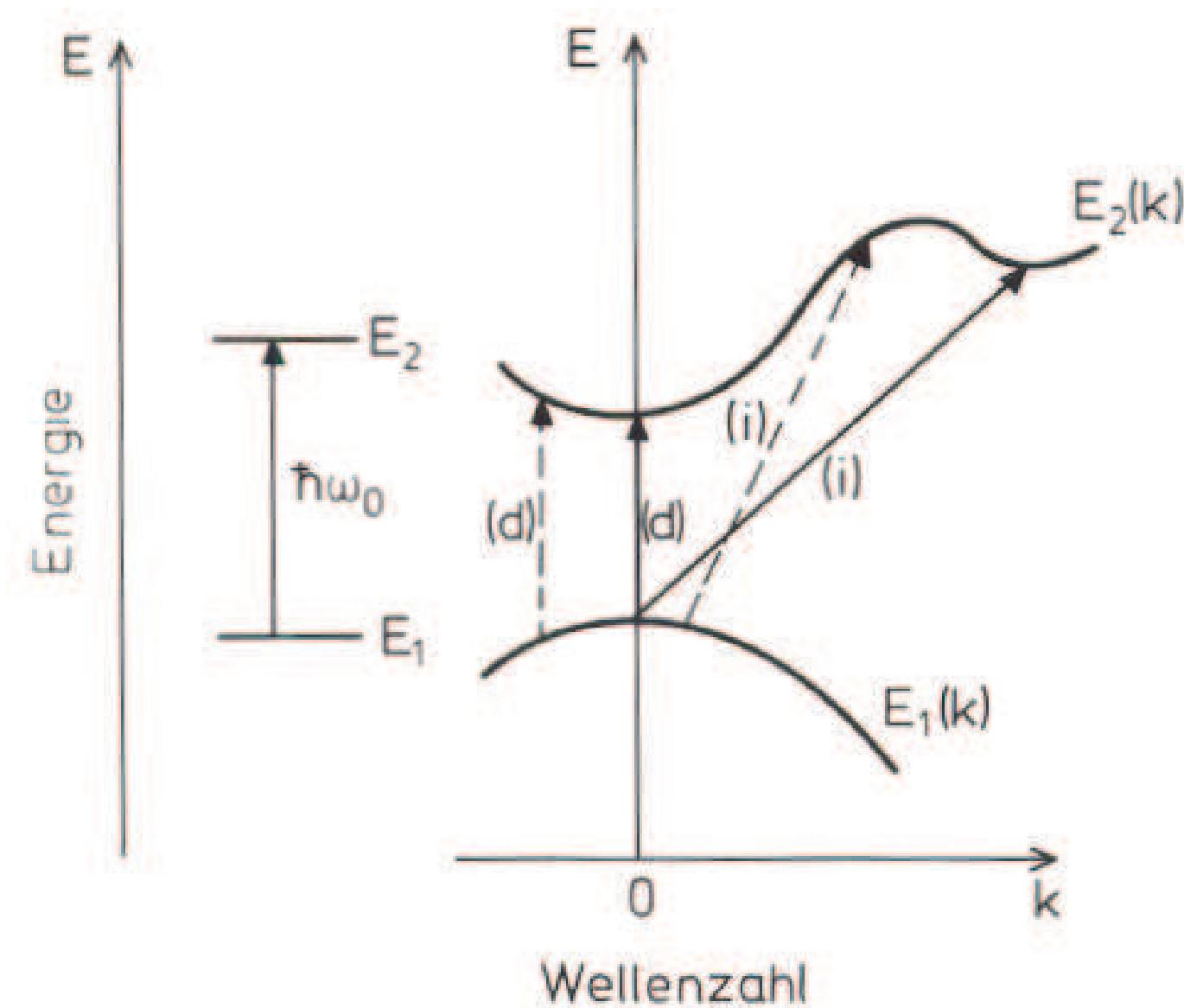


Absorption von Strahlung

- Wie wird jetzt z.B. Strahlung (Licht) von Festkörpern absorbiert ?
- Warum haben Kupfer (Cu) und Gold (Au) ihre charakteristischen Farben ?
- Absorptionsspektren von Halbleitern



- Wie wird die Strahlung im Bändermodell absorbiert ?



- Die optischen Konstanten von Materialien sind zur Beschreibung der Wechselwirkung von Licht und Materie von zentraler Bedeutung

$$N = n + i\kappa \quad \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (153)$$

N : komplexer Brechungsindex

ϵ : Dielektrizitätskonstante

- Mit dem Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante ist eine äquivalente Beschreibung der Wechselwirkung möglich

$$N^2 = \epsilon \quad n^2 - \kappa^2 = \epsilon_1 \quad 2n\kappa = \epsilon_2 \quad (154)$$

- Die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle mit der Wellenlänge λ in z -Richtung kann in einem Medium mit Brechungsindex N als komplexe Funktion geschrieben werden

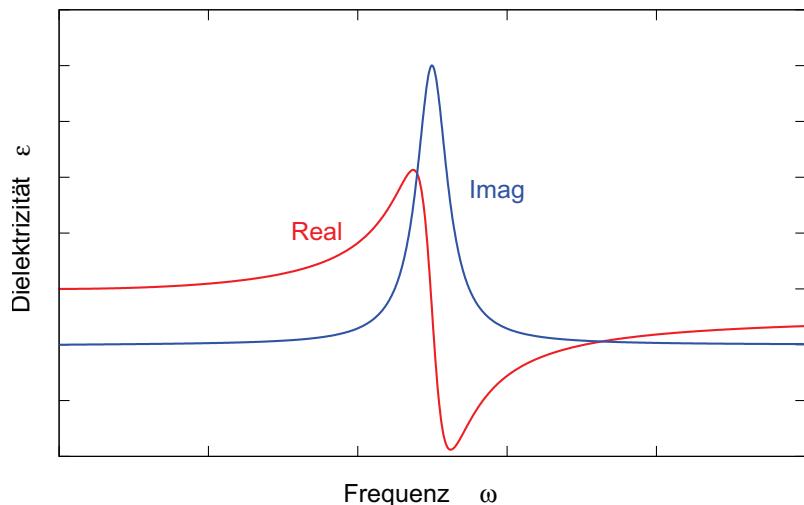
$$E = E_0 \cdot e^{i(\frac{2\pi}{\lambda})Nz - \omega t} = E_0 \cdot e^{i(\frac{2\pi}{\lambda})nz - \omega t} \cdot \underbrace{e^{-(\frac{2\pi}{\lambda})\kappa \cdot z}}_{\text{Dämpfung}} \quad (155)$$

- Dielektrizität

$$\epsilon(\omega) = \frac{\omega_p^2(\epsilon_{st} - \epsilon_\infty)}{\omega_p^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (156)$$

ergibt sich aus einem gedämpften harmonischen Oszillator

- Schwingung der Elektronen gegen das Ionengitter:
Plasma-Frequenz ω_p , Dämpfungskonstante γ ,
Statische und hochfrequente Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{st}, \epsilon_\infty$



- Fallunterscheidung: $\omega \leq \omega_p$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \Rightarrow \epsilon_1(\omega) \leq 0 \quad (157)$$

Mit $N = \sqrt{\epsilon}$ folgt für $N = n + i\kappa$

Komplexer Brechungsindex $\Rightarrow n = 0$ und

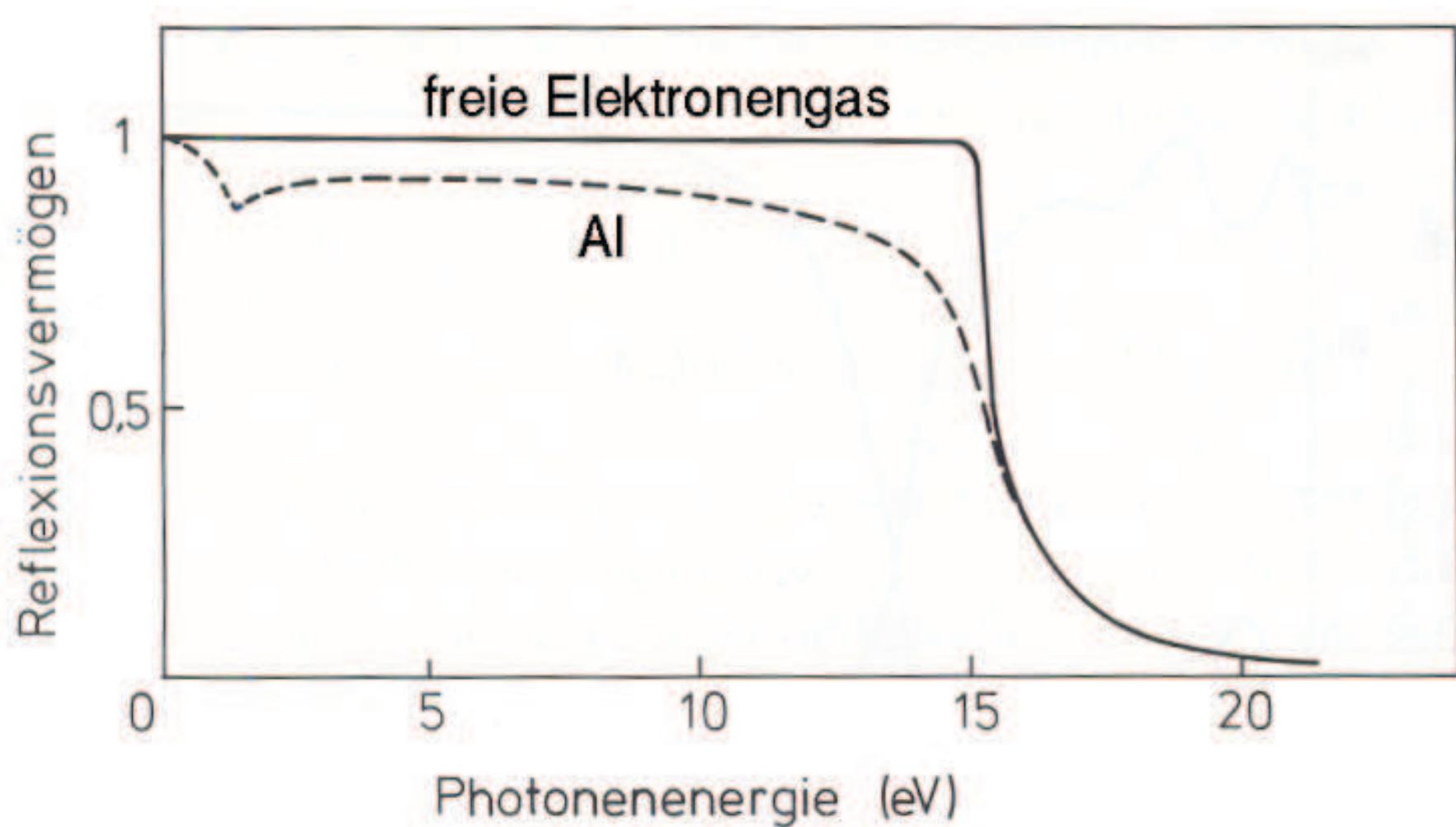
$$\kappa = \sqrt{\frac{\omega_p^2 - \omega^2}{\omega^2}} \quad (158)$$

Die Reflektivität R ist gegeben durch (Fresnel Gleichung)

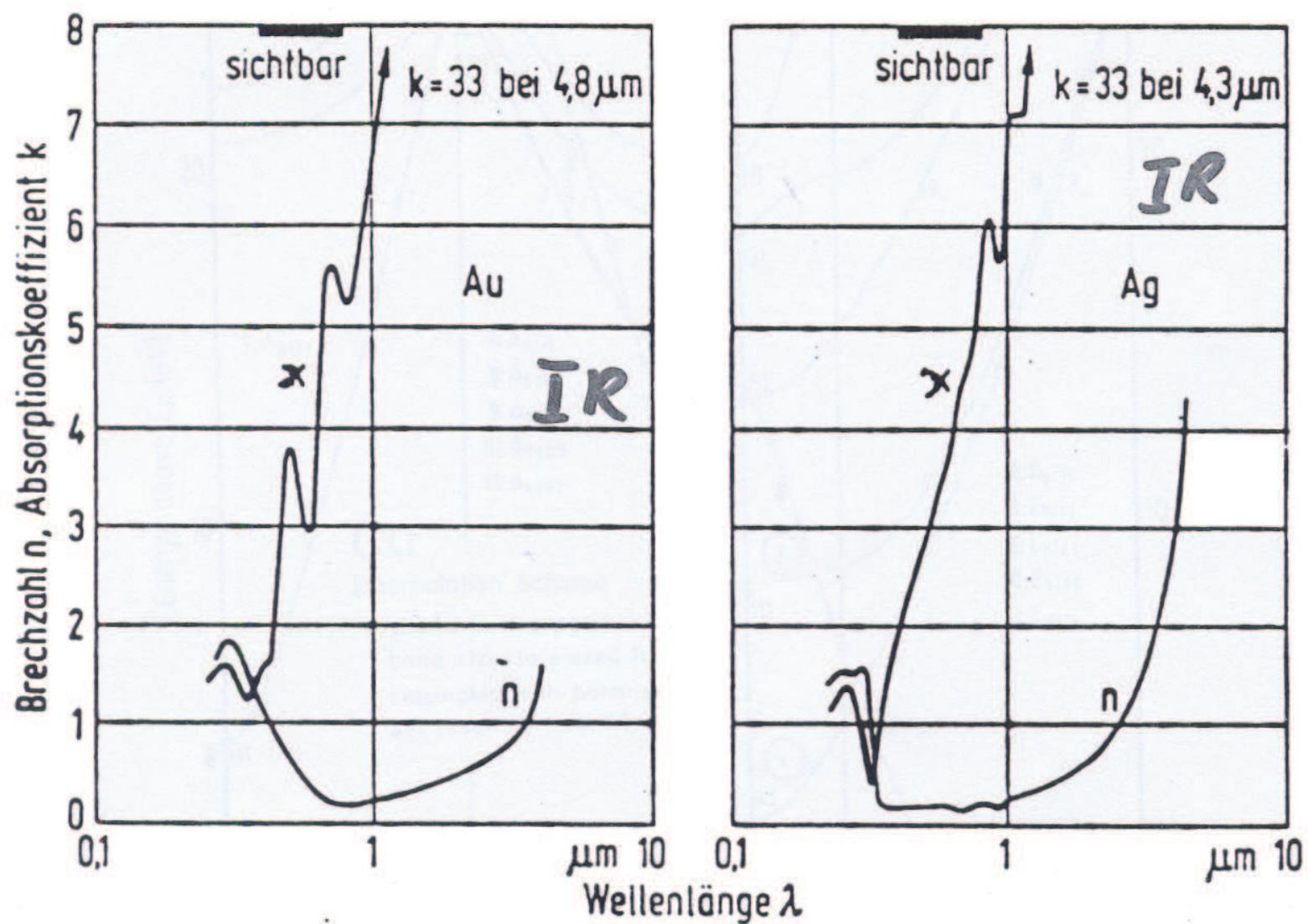
$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (159)$$

Senkrechter Einfall $\Rightarrow R = 1$

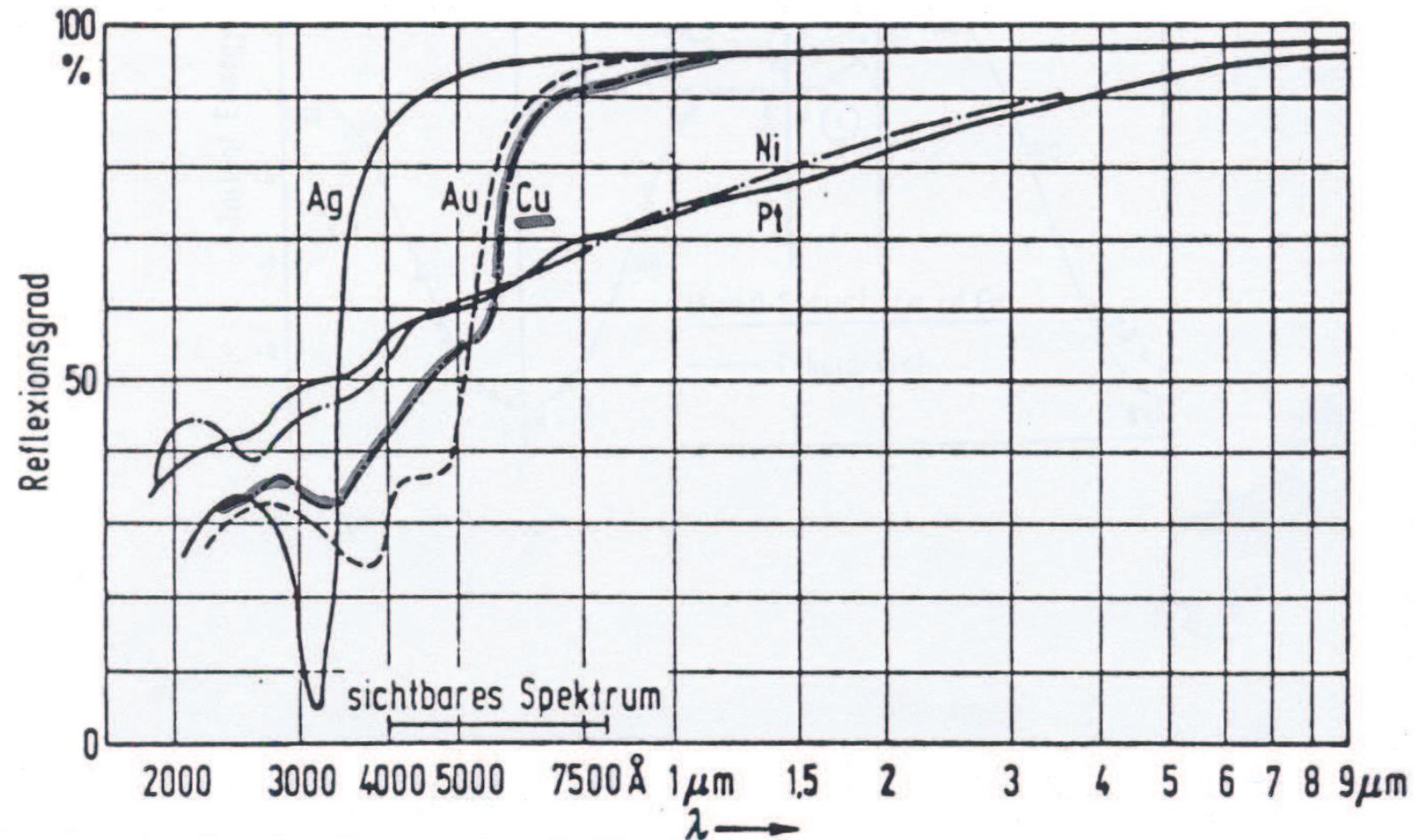
- Bei senkrechtem Einfall reflektiert ein Metall 100%



Absorptionskoeffizient χ und Brechzahl ϵ von Gold und Silber



Reflektivität verschiedener Metall



Absorption von Cu

