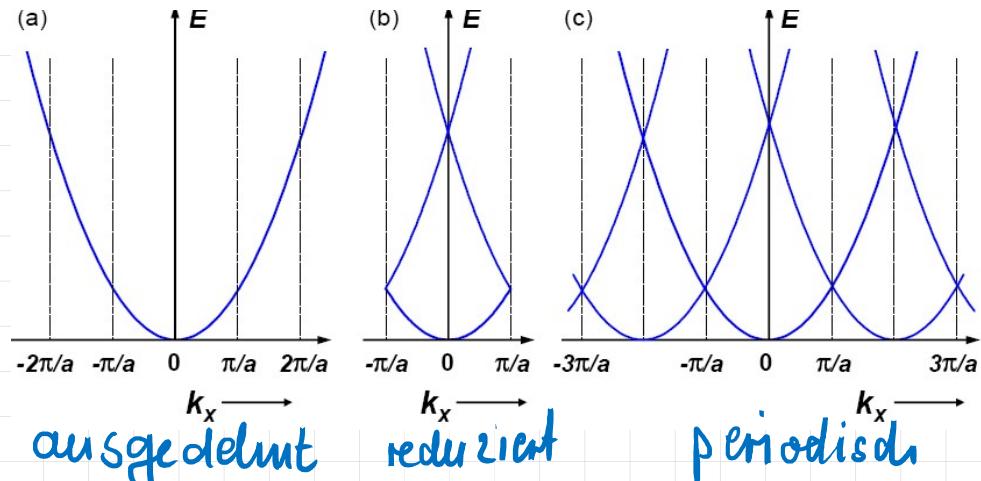


- Konsequenzen aus dem Bloch-Theorem:

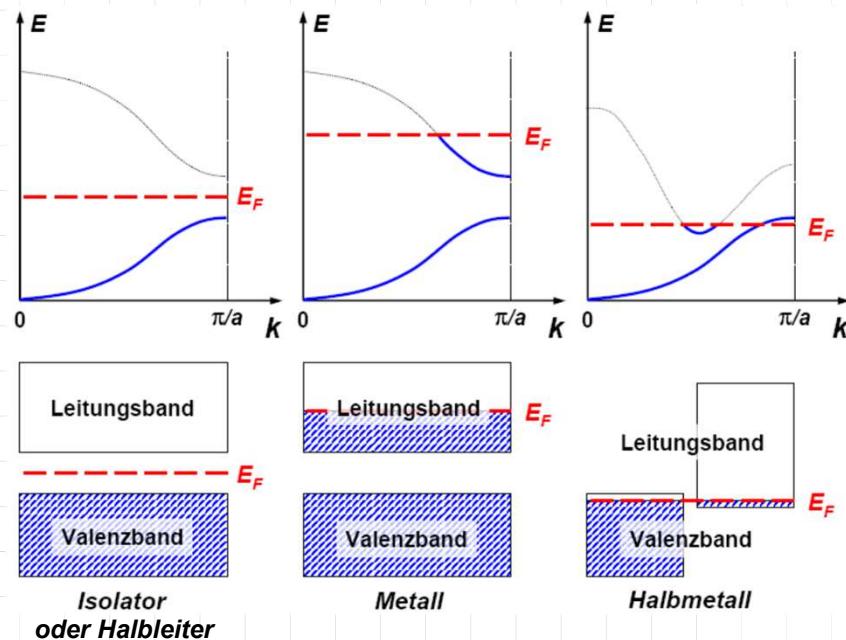
- $\vec{p} = t\vec{k}$  ist nur bis auf  $\vec{G}$  erhalten

$$\cdot \vec{V}_n = \frac{1}{t} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

$$\cdot E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G}) \Rightarrow \text{Zonen schemata}$$



- Metalle, Isatoren  
Halbleiter, Halbmetalle



Für Isolator notwendig: gerade Anzahl e-. Aber Cl ist Isolator?

Periode	Gruppe																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H Wasserstoff 2,2 1,008	Be Beryllium 0,98 0,53	Cl Chlor 3,16 35,451	Ti Titan 1,54 47,867	V Vanadium 1,50 50,942	Cr Chrom 1,66 51,996	Mn Mangan 1,55 54,938	Fe Eisen 1,83 55,845	Co Cobalt 1,88 58,933	Ni Nickel 1,91 58,693	Cu Kupfer 1,90 63,546	Zn Zink 1,65 65,380	B Bor 2,04 10,81	C Kohlenstoff 2,46 12,011	N Stickstoff 2,26 14,007	O Sauerstoff 3,44 15,999	F Fluor 1,43 18,998	He Helium 0,18 4,0026	
2	Li Lithium 0,98 0,53	Na Natrium 0,93 0,97	Mg Magnesium 1,31 1,74	Sc Scandium 1,36 2,98	Ca Calcium 1,0 1,55	Ca Calcium 1,0 1,55	Sc Scandium 1,36 2,98	Ca Calcium 1,0 1,55	Sc Scandium 1,36 2,98	Ca Calcium 1,0 1,55	Sc Scandium 1,36 2,98	Al Aluminium 1,61 21,4956	Si Silicium 1,90 26,982	P Phosphor 2,19 28,085	S Schwefel 2,69 30,974	Cl Chlor 3,21 32,06	Ar Argon 1,78 39,948		
3	K Kalium 0,82 0,86	Rb Rubidium 0,82 1,53	Sr Strontium 0,95 2,63	Y Yttrium 1,22 39	Sc Scandium 1,36 88,906	Ca Calcium 1,0 1,55	Ca Calcium 1,0 1,55	Sc Scandium 1,36 2,98	Ca Calcium 1,0 1,55	Sc Scandium 1,36 2,98	Ca Calcium 1,0 1,55	Al Aluminium 1,61 40,9124	Si Silicium 1,90 41,9224	P Phosphor 2,19 42,906	S Schwefel 2,69 43,9606	Cl Chlor 3,21 44,9556	Ar Argon 1,78 83,798		
4	Ca Calcium 1,0 1,55	Ca Calcium 1,0 1,55	Sc Scandium 1,36 2,98	Ti Titan 1,54 47,867	V Vanadium 1,50 50,942	Cr Chrom 1,66 51,996	Mn Mangan 1,55 54,938	Fe Eisen 1,83 55,845	Co Cobalt 1,88 58,933	Ni Nickel 1,91 58,693	Cu Kupfer 1,90 63,546	Zn Zink 1,65 65,380	Ga Gallium 1,81 69,723	Ge Germanium 2,01 72,630	As Arsen 5,32 74,922	Se Selen 2,55 78,971	Br Brom 2,96 79,904	Kr Krypton 3,0 83,798	
5	Rb Rubidium 0,82 1,53	Sr Strontium 0,95 2,63	Y Yttrium 1,22 39	Zr Zirkonium 1,33 40,9124	Nb Niob 1,6 41,9224	Mo Molybdän 1,63 42,906	Tc Technetium 1,6 43,9606	Ru Ruthenium 2,2 44,101,07	Rh Rhodium 2,28 45,102,91	Pd Palladium 2,20 46,106,42	Ag Silber 1,93 47,107,87	Cd Cadmium 1,69 48,112,41	In Indium 1,78 49,114,82	Sn Zinn 1,96 50,118,71	Sb Antimon 2,05 51,121,76	Te Tellur 6,70 52,127,60	I Iod 2,1 53,126,90	Xe Xenon 2,6 54,131,29	
6	Cs Caesium 0,79 1,90	Ba Barium 0,89 3,59	La Lanthan 1,10 6,15	La Lanthan 1,10 6,15	Hf Hafnium 1,3 72,178,49	Ta Tantal 1,3 73,180,95	W Wolfram 1,5 74,183,84	Re Rhenium 1,9 75,186,21	Os Osmium 2,2 76,190,23	Ir Iridium 2,2 77,192,22	Pt Platin 2,2 78,195,08	Au Gold 2,2 79,196,97	Hg Quecksilber 2,0 80,200,59	Tl Thallium 1,62 81,204,38	Pb Blei 11,85 82,207,20	Bi Bismut 11,35 83,208,98	Po Polonium 9,75 84,209,98	At Astat 2,0 85,209,99	Rn Radon — 86,222,02
7	Fr Francium 0,7 ?	Ra Radium 0,9 5,5	Ac Actinium 1,1 10,1	Ac Actinium 1,1 10,1	Rf Rutherfordium ?	Dub Dubnium ?	Sg Seaborgium ?	Bh Bohrium ?	Hs Hassium ?	Mt Meitnerium ?	Ds Darmstadtium ?	Rg Roentgenium ?	Cn Copernicium ?	Nh Nihonium ?	Fl Flerovium ?	Mc Moscovium ?	Lv Livermorium ?	Ts Tenness ?	Og Oganesson ?
	<b>Lanthanoide</b> Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu  <b>Actinoide</b> Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																		

• Beweis das  $E_u(\vec{k}) = E_u(\vec{k} + \vec{G})$ :

Es sei  $\Psi_{u\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} c_{u\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G}) \cdot \vec{r}}$  laut Blochtheorem

$$\Psi_{u\vec{k}+\vec{G}'} = \sum_{\vec{G}''} c_{u\vec{k}+\vec{G}'-\vec{G}''} e^{i(\vec{k}+\vec{G}'-\vec{G}'') \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}''} c_{u\vec{k}-\vec{G}''} e^{i(\vec{k}-\vec{G}'') \cdot \vec{r}} = \Psi_{u\vec{k}}$$

und  $H \Psi_{u\vec{k}} = E_u(\vec{k}) \Psi_{u\vec{k}}$

$$H \Psi_{u\vec{k}+\vec{G}'} = E_u(\vec{k}+\vec{G}') \Psi_{u\vec{k}+\vec{G}'}$$

$$H \Psi_{u\vec{k}} = E_u(\vec{k}+\vec{G}') \Psi_{u\vec{k}} \Rightarrow E_u(\vec{k}) = E_u(\vec{k}+\vec{G}')$$

#### 8.4 Die Einstellung der Bandlücke

Im Folgenden lösen wir die Hauptgleichung für ein eindimensionales Gitter. Wir nehmen an, dass nur  $U_{-g} = U_g = U$  als Koeffizienten des

Potentials  $\neq 0$  (Da Potential verschwindbar  $U_0 = 0$  obdA)

Außerdem beschränken wir uns auf Koeffizienten  $c_{k-g}, c_k, c_{k+g}$  für die Wellenfunktionen. Dann ergeben sich aus

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

$k-g+g \quad k-g-g$

3 Gleichungen

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

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

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

Durch Lösen der Koeffizienten determinieren erhalten wir 3 Dispersionstabellen

Im Grenzfall  $U \rightarrow 0$  erhält man

$$E = \frac{t^2 k^2}{2m} ; E = \frac{t^2 (k-g)^2}{2m} ; E = \frac{t^2 (k+g)^2}{2m}$$

Nimmt man

mehr Koeffizienten mit  $(c_{k-2g}, c_{k+2g})$   
so bekommt man eine bessere Darstellung  
außerhalb der 1. BZ und eine korrektere  
Beschreibung für große E in der 1. BZ.

Dreht man das Potential U auf, so  
entstehen Lücken an den Kreuzungspunkten  
der Parabeln an den Rändern der 1. BZ.

Fügt man weitere Potentialkoeffizienten  
 $U_{-2g}$  und  $U_{2g}$  hinzu, so treten auch bei

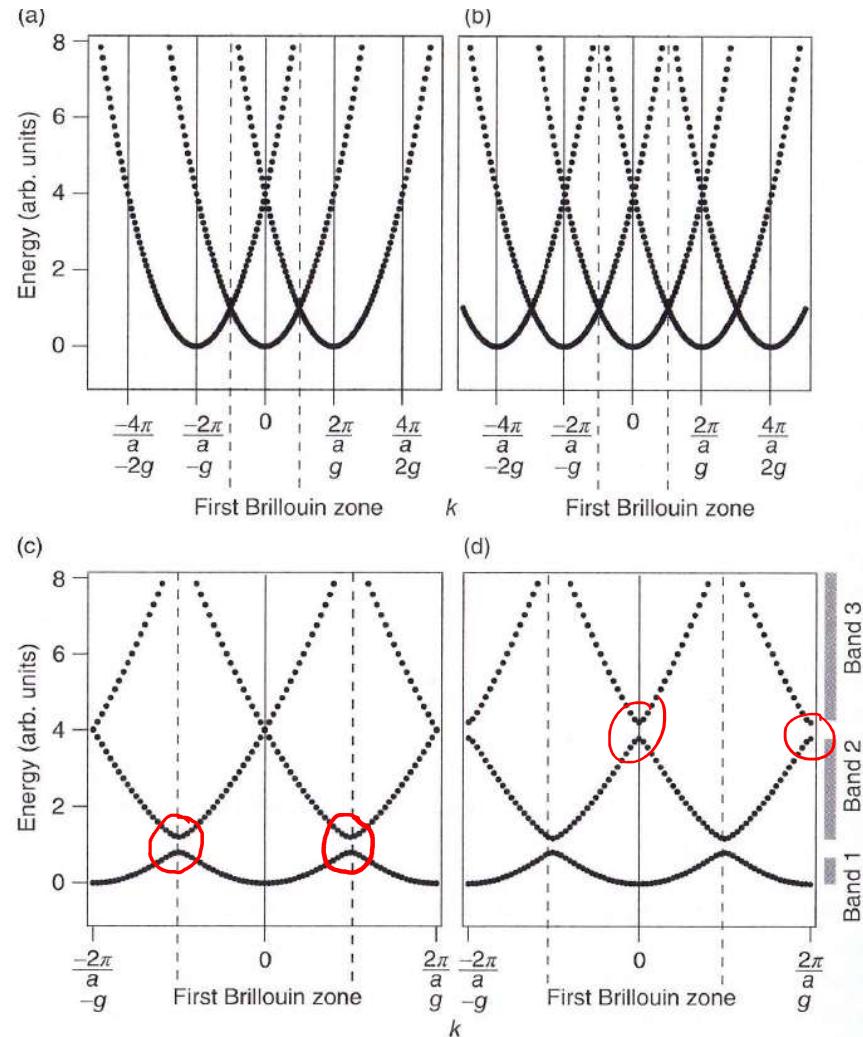


Figure 6.9 Electronic states in the nearly free electron model for a one-dimensional chain with unit cell length  $a$ . (a) Solutions for three equations (6.43), using a nearly vanishing  $U = U_1 = U_{-1}$ . (b) Solutions of five equations similar to (6.43), using a nearly vanishing  $U = U_1 = U_{-1}$ . (c) Same as (b) but for a larger value of  $U$ . (d) Same as (b) but for larger values for both  $U_1 = U_{-1}$  and  $U_2 = U_{-2}$ . The gray bars symbolize the ranges where a quasi-continuum of energies is available (bands). In between these, there are band gaps.

"höheren Energien Energie lücken am Rand der 1. BZ auf.  
 Die Lücken teilen das Energiespektrum in gebrochne Bänder.

Wir wollen die Entstehung der Energie lücken nochmals auf andere Weise darstellen. Betrachte freie Elektronenwellen senkrecht zu einem Satz von Nebenebenen mit Abstand  $a$ . Ist die  $x$ -Achse  $\perp$  zu Netzebenen so sind die Wellenfunktionen  $\Psi(x) \sim e^{ikx}$ . Ist  $k = \frac{\pi}{a} = \frac{g}{2}$ , so erfüllt die Ebene Welle die Bragg-Bedingung

Die Welle wird also unten hin-

und-hier reflektiert, so dass die Gesamtwellenfunktion  $\Psi \sim e^{ig\frac{x}{2}} + A e^{-ig\frac{x}{2}}$  ist. Aufgrund der Symmetrie ist  $A$  reell und es gibt mögliche Lösungen

$$\Psi^+ \sim e^{ig\frac{x}{2}} + e^{-ig\frac{x}{2}} = 2 \cos\left(\frac{g}{2}x\right)$$

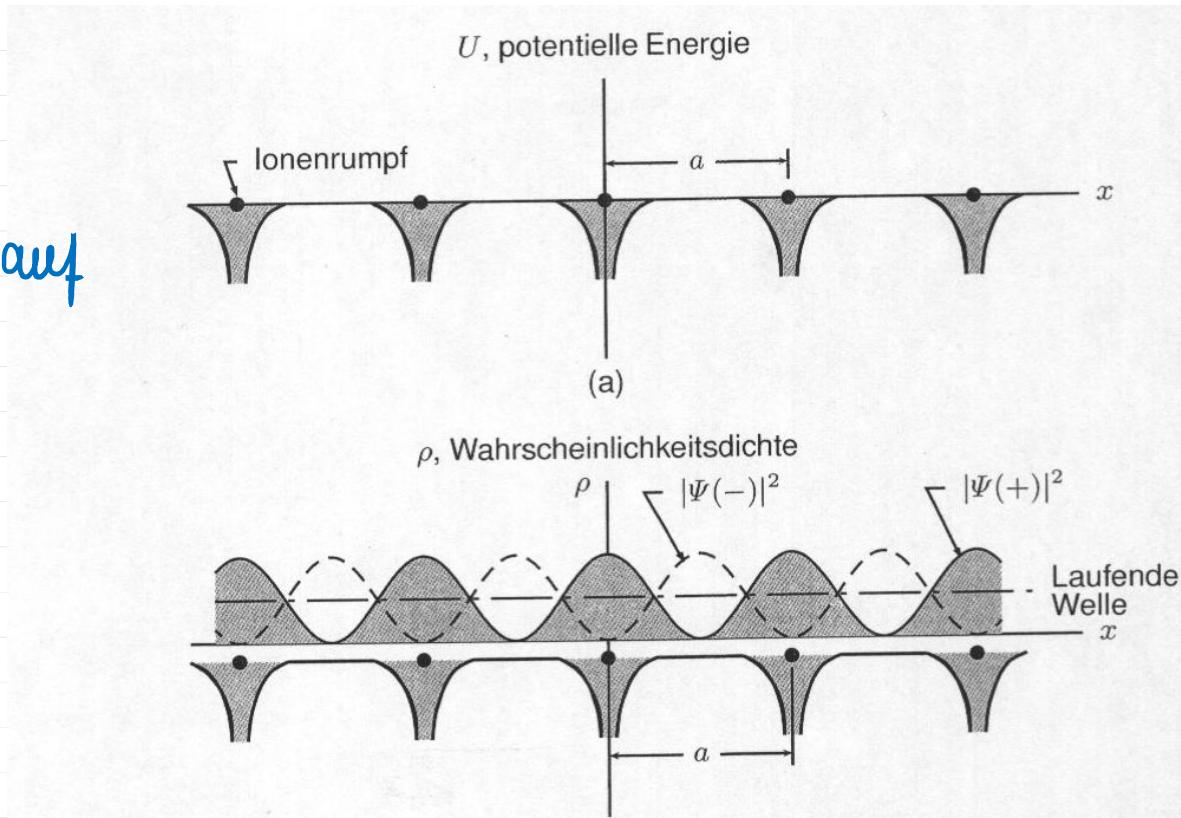
$$\Psi^- \sim e^{ig\frac{x}{2}} - e^{-ig\frac{x}{2}} = 2i \sin\left(\frac{g}{2}x\right)$$

Dies sind stehende Wellen  
konsistent mit unserem Szenario  
finden wir finden wir in der Abb. auf

$$S.5: \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla E(\vec{k}) = 0$$

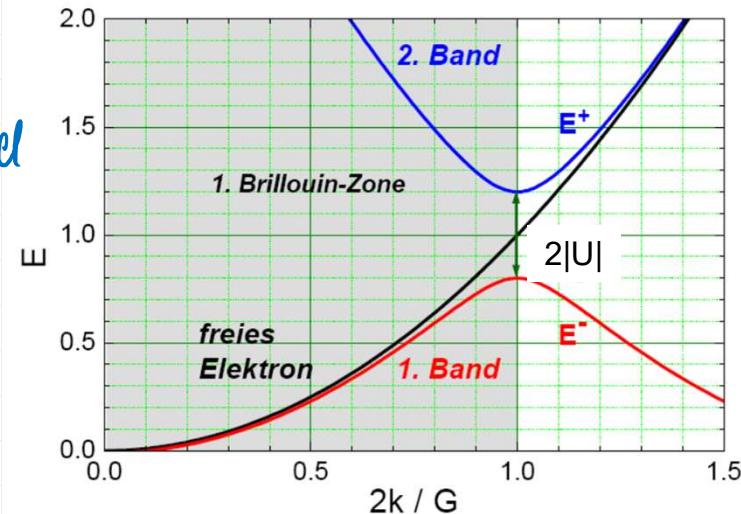
an der Zonengrenze.

Die beiden Lösungen entsprechen  
Wahrscheinlichkeitsdichten  $|\Psi^+|^2$   
und  $|\Psi^-|^2$  mit Maxima auf den  
Ionenrumpfen oder im Zwischenraum zwischen den Ionenrumpfen.  
Also hat  $\Psi^+$  eine niedrigere Energie als eine laufende Welle  
und  $\Psi^-$  eine höhere Energie. Dieser Unterschied ist die Energie Lücke  
Merke: Wenn immer  $\vec{k}$  auf den Rand der Brillouinzone weist,



treten Energiedächer auf!

Die Größe der Bandlücke in unserem 1D - Beispiel ist übrigens  $2|U|$ , ist also direkt mit der Amplitude des periodischen Potentials verknüpft.



### 8.5 Stark gebundene $e^-$ - tight binding Methode

Bisher : freie Elektronen + periodisches Potential  $\Rightarrow$  Bänder  
guter Ansatz z. B. für 3s  $e^-$  in Na

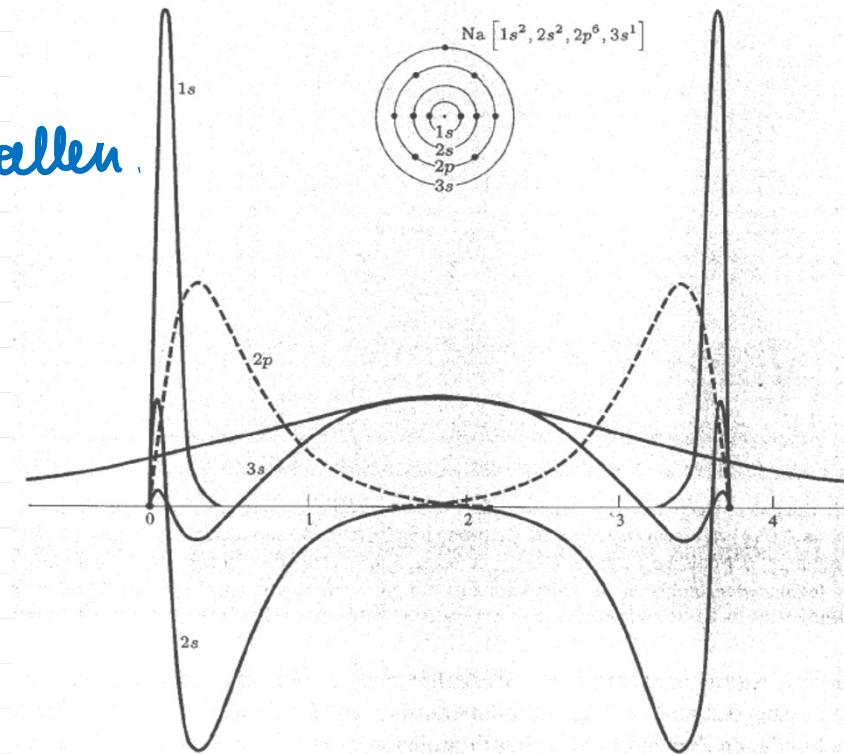
Jetzt : atomar gebundene  $e^-$  + Wellenfunktionsüberlapp  $\Rightarrow$  Bänder  
guter Ansatz z. B. für 2s und 2p  $e^-$  in Na,  
also Situationen mit kleinem Überlapp, atomare Beschreibung

noch nicht simulös. Auch gut für die Beschreibung der d-Bänder in Übergangsmetallen.

Bei der Tight Binding Methode geht man von Wellenfunktionen

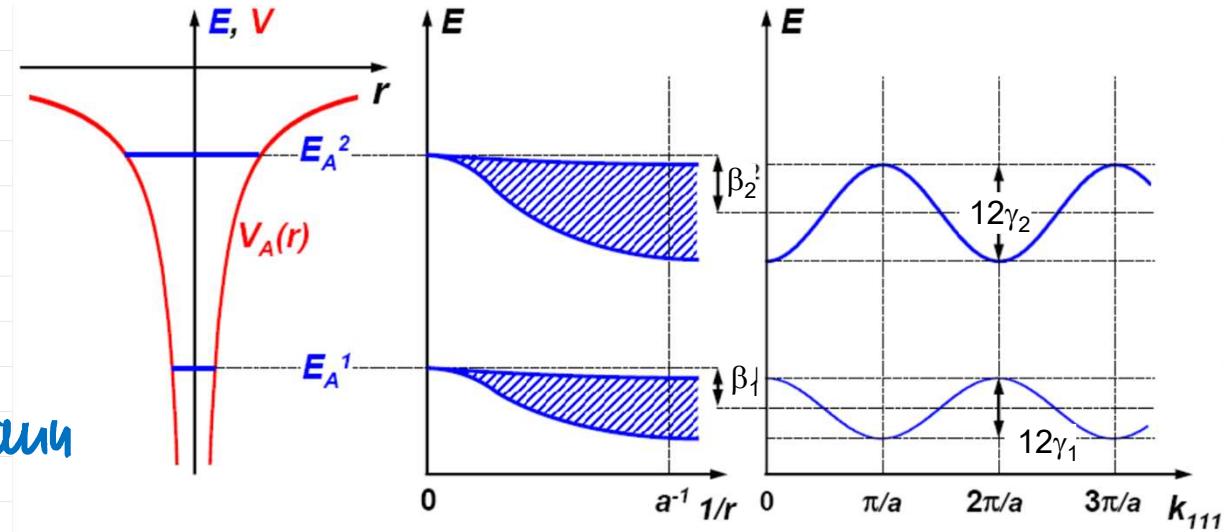
$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R})$$

$$\text{aus, wo } \phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \phi_{\text{atomar}}(\vec{r})$$



eine Linearkombination atomarer Wellenfunktionen ist (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO Verfahren). Im einfachsten Fall hat die Summe nur einen Koeffizienten.  
Die Wellenfunktionen (\*) erfüllen das Bloch-Theorem (Hausaufgabe).

Abweichung  $\Delta U$  des Potentials vom atomaren Potential am Ort  $\vec{R}$  eines  $e^-$ , hervorgerufen durch andere Atome an Orten  $\vec{R}'$ , führt dazu, dass  $e^-$  von  $\vec{R} \rightarrow \vec{R}'$  hüpfen kann



Hüpfmatrixelement  $\gamma_{\vec{R}\vec{R}'} \sim \langle \phi(\vec{r} - \vec{R}') | \Delta U | \phi(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$

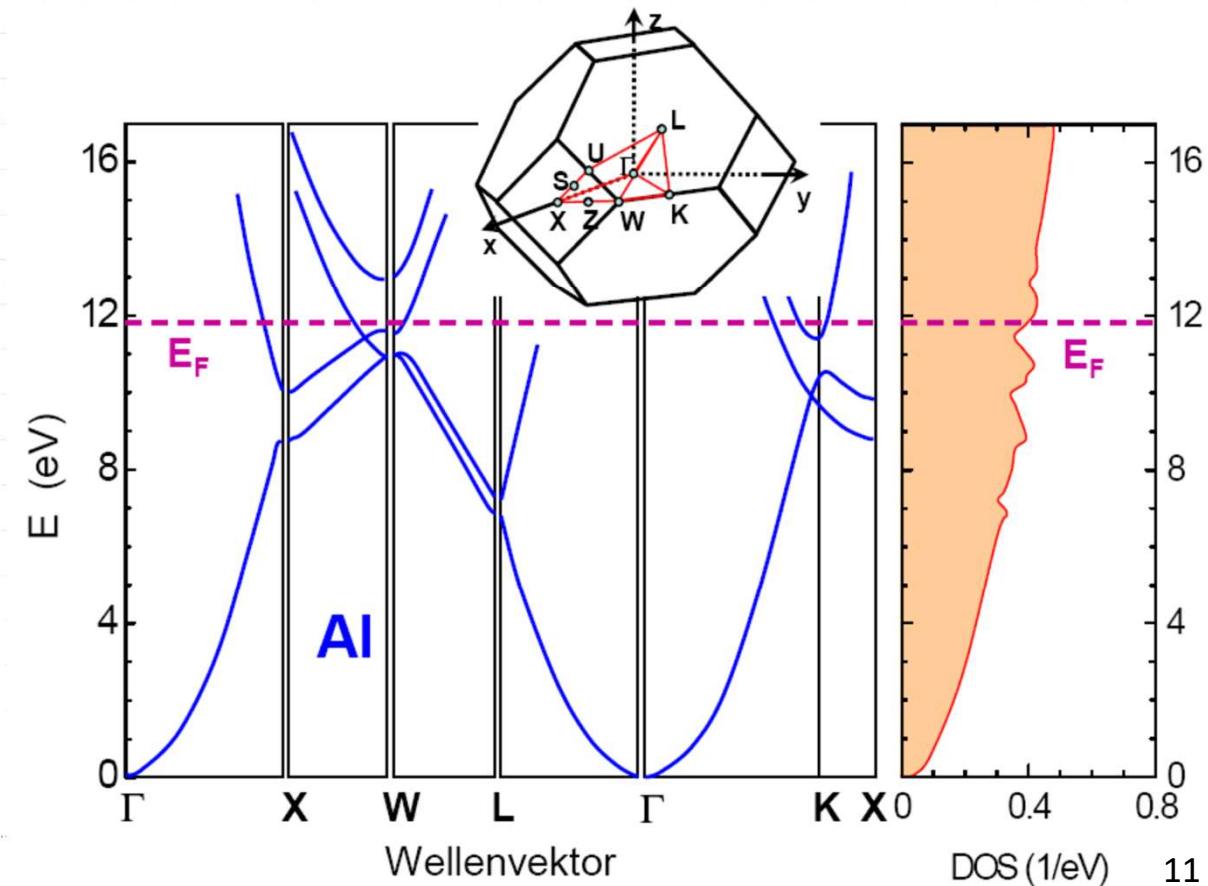
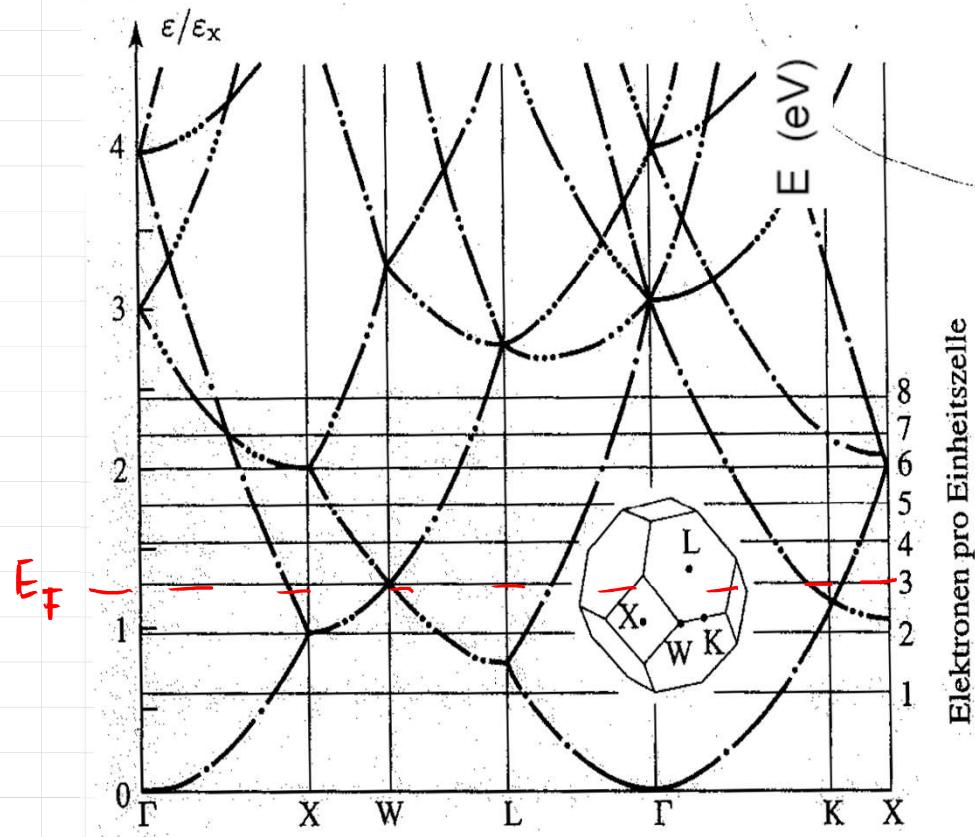
$e^-$  tunneln zwischen Gitterplätzen. Mit diesem Ansatz erhält man für einen SC-Kristall folgende Dispersion

$$E(\vec{k}) = E_s - \beta - 2\gamma \left\{ \cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a) \right\}$$

$\uparrow$  atomare Niveaus       $\uparrow$  Absehung durch WW

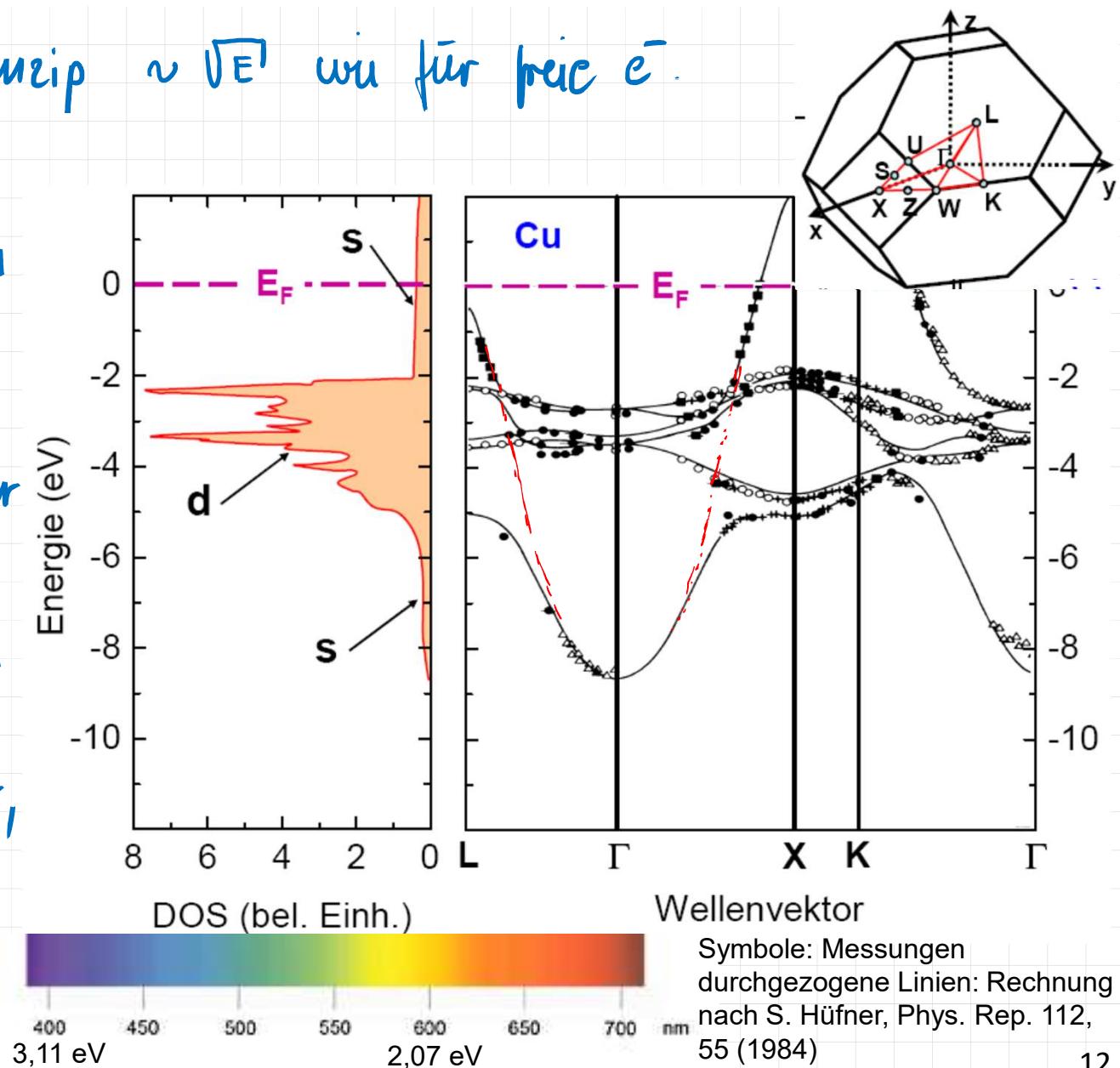
## 8.6 Beispiele für Bandstrukturen

① Al  $[Ne] 3s^2 3p^1$ . Links: freie  $e^-$  im fcc Gitter Rechts: Al Bandstruktur von Al ist in guter Näherung Bandstruktur freier  $e^-$  mit kleinen Energiedichten.



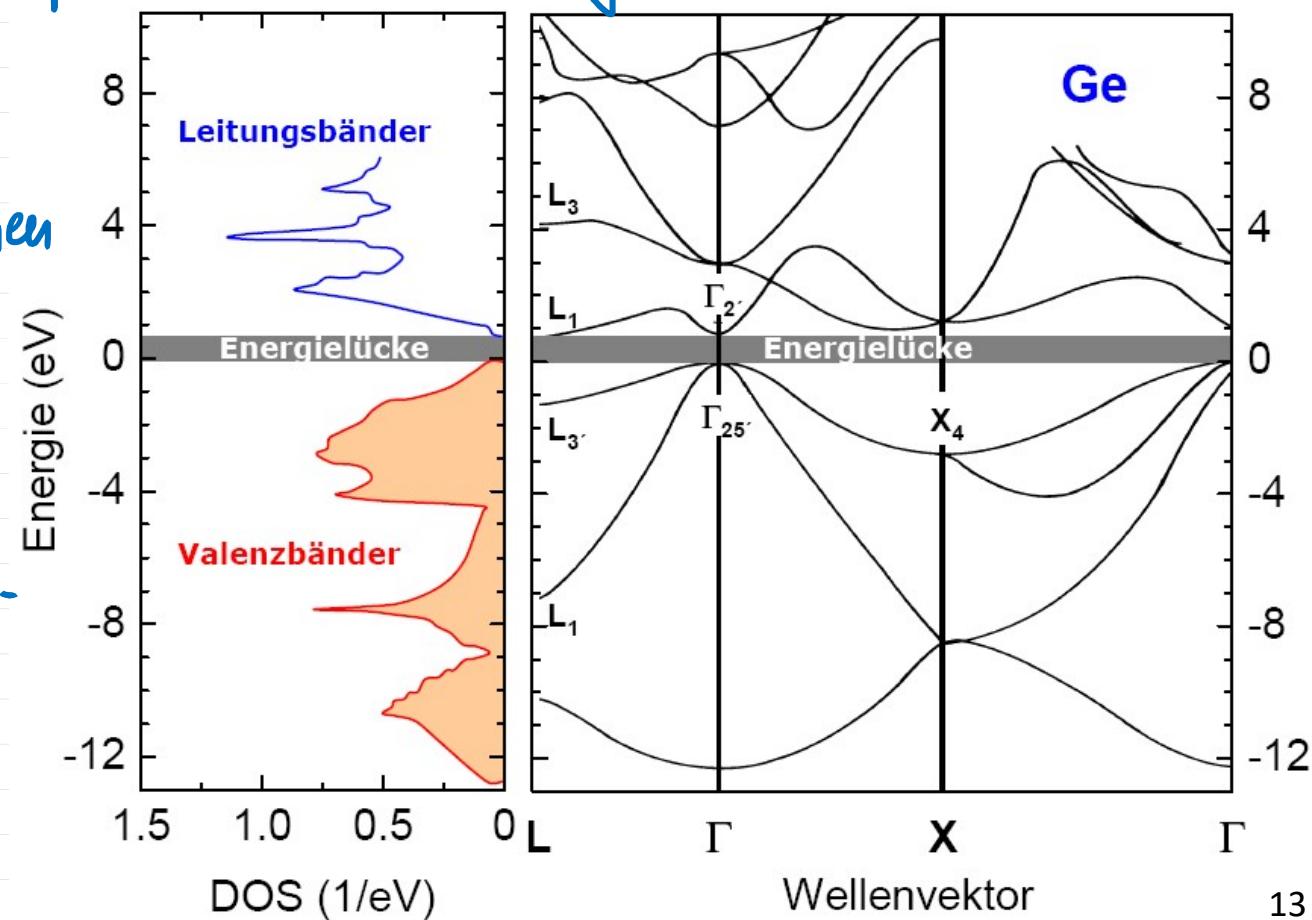
Die Zustandsdichte ist im Prinzip  $\propto \sqrt{E}$  wie für freie  $e^-$ .

② Cu  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$  besitzt ein breites s-Band, dass von den schmalen Bändern der stärker lokalisierten d- $e^-$  zerschnitten wird. Die d-Bänder beginnen ca 2,1 eV unter der Fermikante (gut sichtbar auch in  $D(E)$ ). Licht mit  $E > 2,1$  eV wird von Cu stärker absorbiert, daher röhrt die rote Farbe von Cu. An der Fermikante bestimmen die s- $e^-$ , daher



kann Cu gut im Bild des freien  $e^-$ -Gases verstanden werden, anders als z.B. Fe, Ni, Co, die d-Bänder um  $E_F$  haben.

③ Ge  $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$  zeigt für alle  $\vec{k}$ -Richtungen bei  $E_F$  eine Bandlücke. Ge ist also ein Halbleiter mit einer Bandlücke  $E_g = 0,75$  eV. Bei zwei Ge-Atomen in der primitiven Zelle bilden die 4s und 4p  $e^-$  4 voll besetzte Bänder und 4 unbesetzte vollständig leere Bänder. Die Zustandsdichte  $N(E)$  ist durch Bandminima, -maxima und Sattelpunkte stark strukturiert.



Der höchste besetzte Zustand von Ge liegt am T- Punkt, der niedrigste unbesetzte Zustand am L- Punkt. Die beiden Punkte liegen verschiedene  $\vec{k}$ 's.