

2.2 Fermi-Flächen

Die Fermi-Fläche ist die Fläche konstanter Energie ϵ_F im \vec{k} -Raum.

Sie trennt (bei $T = 0$) die besetzten von den unbesetzten Zuständen der Ladungsträger.

elektrisches Feld $\vec{E} \rightarrow$ Änderung der Besetzung der Zustände nahe der Fermi-Fläche
 \Rightarrow Form der Fermi-Fläche bestimmt elektrische Transporteigenschaften.

Wiederholung zur Darstellung der Energiebänder:

- **erweitertes Zonenschema:** verschiedene Bänder werden in verschiedenen Zonen des \vec{k} -Raums gezeichnet
- **reduziertes Zonenschema:** alle Bänder sind in der 1. Brillouin-Zone (BZ) gezeichnet.

Sei $\Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = u_{\vec{k}'} \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r})$ eine Bloch-Funktion mit Wellenvektor \vec{k}' **außerhalb** der 1. BZ.

Dann lässt sich immer ein geeigneter reziproker Gittervektor \vec{G} finden, so dass $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G}$ **innerhalb** der 1. BZ liegt.

Dann gilt

$$\Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = u_{\vec{k}'}(\vec{r}) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(u_{\vec{k}'}(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \right) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

mit $\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(\vec{k}')$.

- **periodisches Zonenschema:** jedes Band ist in jeder Zone gezeichnet

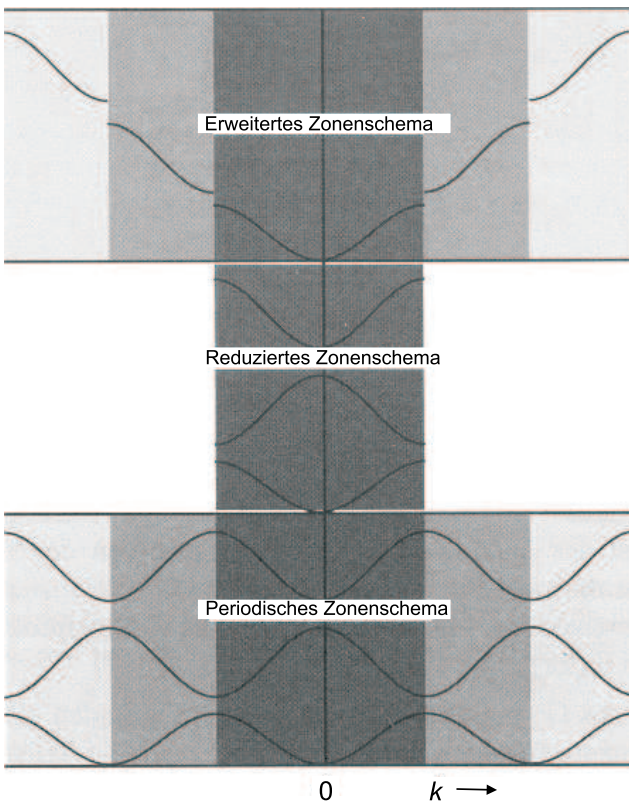


Abb. 2.2: Drei Energiebänder eines linearen Gitters, dargestellt im erweiterten (Brillouin-), im reduzierten und im periodischen Zonenschema) [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.4].

2.2.1 Konstruktion von Fermi-Flächen

a) freie Elektronen

wir betrachten zunächst ein quadratisches Gitter (2-dim.):

Gleichung für Zonengrenzen: $\vec{k} \cdot \vec{G}/2 + (G/2)^2 = 0$ (\vec{k} auf Mittelsenkrechten von \vec{G})

und konstruieren die Fermi-Fläche für freie Elektronen (s. Abb.2.3):

Kreis = Fläche konstanter Energie (ϵ_F bestimmt durch e^- -Konzentration)

- die Fläche des ausgefüllten Gebiets im k -Raum hängt nur von der e^- -Konzentration ab – ist unabhängig von der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter.
- Die Form der Fermi-Fläche hängt von der Gitterwechselwirkung ab; wird im realen Gitter nicht genau ein Kreis sein.

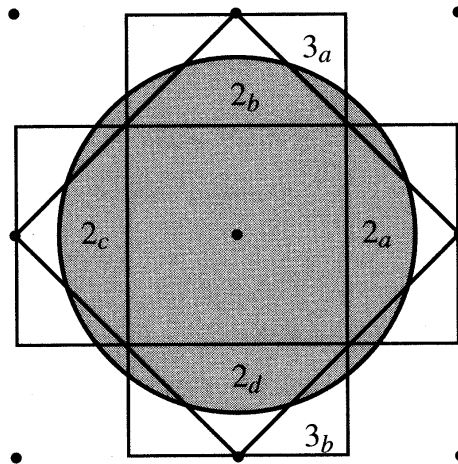


Abb. 2.3: Brillouin-Zonen eines quadratischen Gitters im Zweidimensionalen. Die Kennzeichnung innerhalb der Abschnitte der zweiten und dritten Zone bezieht sich auf Bild 2.4 [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.6].

Zur Darstellung der Fermi-Flächen die jeweils zur gleichen BZ gehören
 → **reduziertes Zonenschema:**

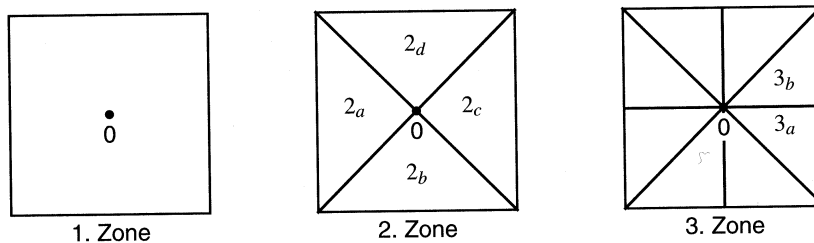


Abb. 2.4: Darstellung der ersten, zweiten und dritten Brillouin-Zone im reduzierten Zonenschema. Die Abschnitte der zweiten Zone in Bild 2.3 werden durch Translation mit einem geeigneten reziproken Gittervektor zu einem Quadrat zusammengesetzt. Für jeden Abschnitt der Zone wird ein anderer Vektor \vec{G} benötigt [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.7].

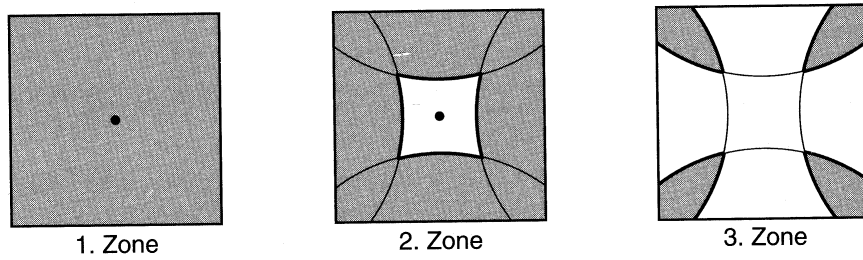
Fermi-Fläche freier Elektronen im reduzierten Zonenschema:


Abb. 2.5: Die Fermi-Fläche für freie Elektronen aus Bild 2.3 im reduzierten Zonenschema. Die schattierten Flächen stellen besetzte Elektronenzustände dar. Teile der Fermi-Fläche fallen in die zweite, dritte und vierte Zone. Die vierte Zone ist nicht dargestellt. Die erste Zone ist vollständig besetzt [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.8].

Fermi-Fläche in 3. Zone ist nicht zusammenhängend im reduzierten Zonenschema
 → **periodisches Zonenschema:**

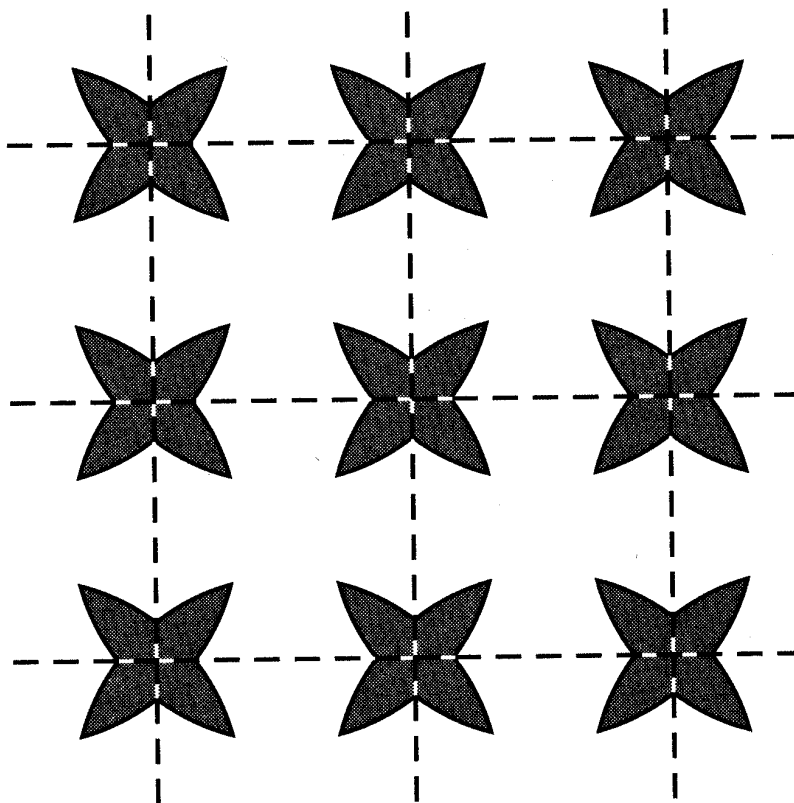


Abb. 2.6: Die Fermi-Fläche in der dritten Brillouin-Zone im periodischen Zonenschema. Das Bild wurde konstruiert durch Wiederholung der dritten Zone aus Bild 2.5 im reduzierten Zonenschema [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.9].

b) Quasifreie Elektronen

Qualitative Konstruktion durch folgende Beobachtungen möglich:

- Auftreten von Energielücken an Zonengrenzen
- Bragg-Reflektion an den Zonengrenzen: $v_g \propto \nabla_k \epsilon = 0$
 \Rightarrow Fermi-Fläche schneidet Zonengrenzen fast immer senkrecht
- \Rightarrow Kristallpotential rundet scharfe Ecken der Fermi-Fläche ab
- eingeschlossenes Volumen: von e^- -Dichte n , aber nicht von Details der e^- -Gitter-Wechselwirkung abhängig

Ermöglicht zwar keine quantitativen Aussagen (hierzu später), erlaubt jedoch qualitative Aussagen, z.B. für das Aussehen der Fermi-Flächen in der 2. und 3. Zone:

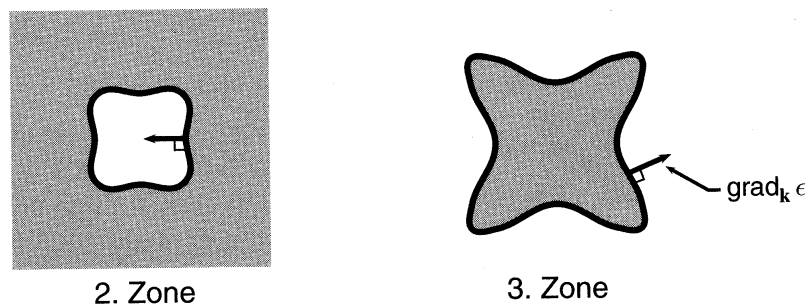


Abb. 2.7: Einfluss eines schwachen periodischen Kristallpotentials auf die Fermi-Fläche des Bildes 2.5 in qualitativer Darstellung. In der 2. Zone nimmt die Energie nach innen zu ("lochartig", s.u.), in der 3. Zone nimmt sie nach außen zu ("elektronenartig", s.u.). Schattierte Bereiche sind von Elektronen besetzt und liegen energetisch tiefer als die ungeschattierten. [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.10].

Ist eine gute Näherung für die einfachen **Alkalimetalle** (schwache Wechselwirkung (WW) zwischen Leitungselektronen (LE) und Gitter).

Wegen nur halb gefülltem Band \rightarrow Ränder der 1. BZ liegen weit entfernt von der fast kugelförmigen Fermi-Fläche (füllt die Hälfte des Zonenvolumens aus)

Aus Rechnungen: Fermi-Fläche von Na ist fast kugelförmig, von Cs um ca. 10% verformt.

weiteres Beispiel: Die 2-wertigen Metalle **Be** und **Mg**

- ebenfalls nur schwache WW zwischen LE und Gitter
- besitzen auch fast kugelförmige Fermi-Flächen

- Unterschied: 2 Valenzelektronen

\Rightarrow Fermi-Flächen schließen das doppelte Volumen im k -Raum ein

(Vol. ist genauso groß wie Vol. der 1. BZ – erstreckt sich aber wegen Kugelform über diese hinaus).

2.2.2 Bewegung von Elektronen im Magnetfeld – Elektronenbahnen, Lochbahnen und offene Bahnen

Wegen $\vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}} = -e \vec{v} \times \vec{B}$ gilt mit $\vec{v}_g = \hbar^{-1} \nabla_{\vec{k}} \epsilon$

$$\dot{\vec{k}} = -\frac{e}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \epsilon \times \vec{B}$$

(siehe Kap. Halbleiter 1.4)

→ Elektron im statischen Magnetfeld \vec{B} bewegt sich auf Bahn konstanter Energie.

⇒ Elektron auf der Fermi-Fläche bewegt sich im statischen Magnetfeld entlang einer Bahn, die auf der Fermi-Fläche liegt!

3 Bahntypen:

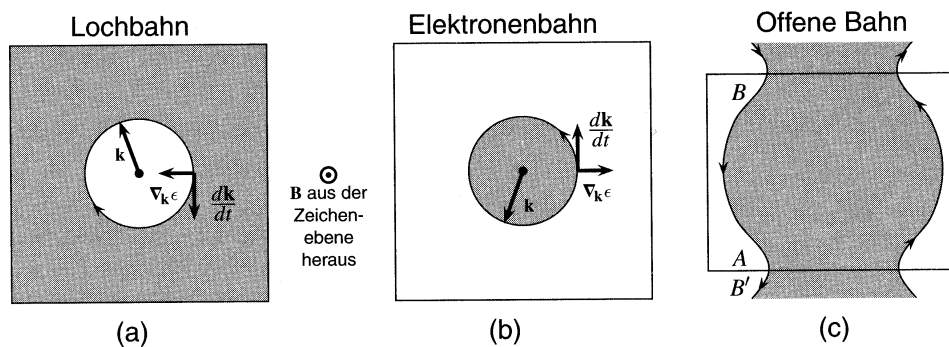


Abb. 2.8: Bewegung des Wellenvektors eines Elektrons auf der Fermi-Fläche in einem Magnetfeld. In (a) bewegt sich der Wellenvektor im Uhrzeigersinn (**lochartige Bahn**), in (b) gegen den Uhrzeiger (**elektronenartige Bahn**). In (c) ist für eine rechteckige Zone eine **offene Bahn** im periodischen Zonenschema gezeigt. Sie liegt topologisch zwischen einer Lochbahn und einer elektronenartigen Bahn. [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.12].

- **elektronenartige Bahn:** $\nabla_{\vec{k}} \epsilon > 0$

Die kleineren \vec{k} -Werte besitzen geringere Energie,

⇒ besetzte Elektronenzustände liegen innerhalb der Fermi-Fläche.

Umlaufsinn in (b) ist für ein freies Elektron mit der Ladung $-e$ zu erwarten

- **lochartige Bahn:** $\nabla_{\vec{k}} \epsilon < 0$

Die größeren \vec{k} -Werte besitzen geringere Energie,

⇒ besetzte Elektronenzustände liegen außerhalb der Fermi-Fläche.

Der Umlaufsinn in einem Magnetfeld ist in (a) entgegengesetzt zu (b) → lochartig.

tritt z.B. auf falls unbesetzte Zustände nahe Oberkante eines sonst gefüllten Bands

- **offene Bahn:**

sobald ein Elektron bei A die Zonengrenze erreicht wird es nach B (äquivalent zu B') "umgeklappt". [analog zur Diskussion der Bloch-Oszillationen]

Offene Bahnen bestimmen wesentlich den Magnetwiderstand (s.unten)

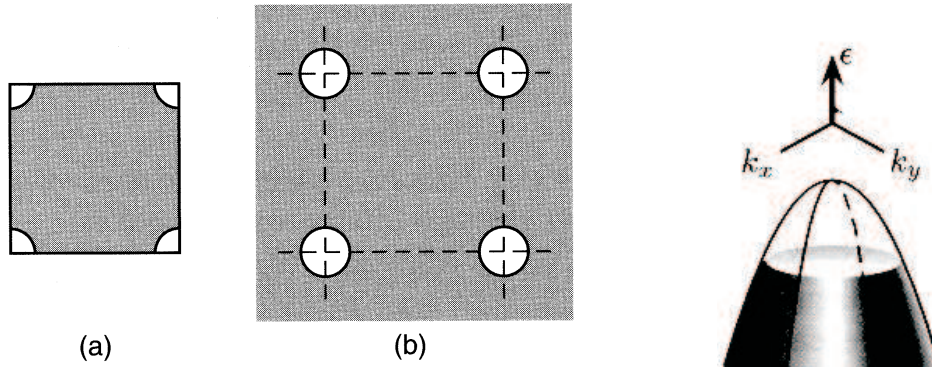


Abb. 2.9: **Links:**(a) Unbesetzte Zustände an den Ecken eines fast gefüllten Bandes, gezeichnet im reduzierten Zonenschema. (b) Im periodischen Zonenschema sind die verschiedenen Teile der Fermi-Fläche miteinander verbunden. Jeder Kreis bildet eine lochartige Bahn. Die verschiedenen Kreise sind vollständig äquivalent, die Zustandsdichte ist die eines einzelnen Kreises. (Die Bahnen müssen nicht wirklich Kreise sein; für das gezeigte Gitter ist lediglich erforderlich, dass die Bahnen vierzählige Symmetrie besitzen.) **Rechts:** Unbesetzte Zustände in der Nähe der Oberkante eines fast gefüllten Bandes in einem 2-dim. Kristall (äquivalent zur Abb.(a) rechts. [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.13, 14].

Abbildung 2.10 zeigt berechnete Fermi-Fläche eines kubischen Gitters.

Im periodischen Zonenschema (b) sind leicht elektronenartige, lochartige und offene Bahnen zu erkennen.

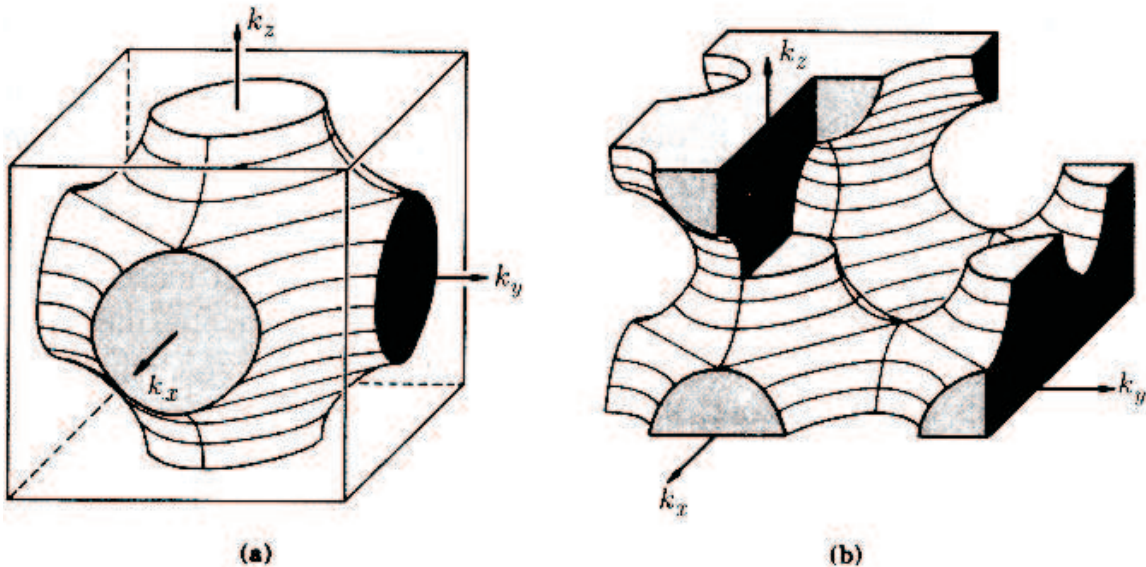


Abb. 2.10: Fläche konstanter Energie in der Brillouin-Zone eines einfach kubischen Gitters für das angenommene Energieband $\epsilon_k = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$. (a) Fläche konstanter Energie $\epsilon = -\alpha$. Das gefüllte Volumen enthält ein Elektron pro primitiver Elementarzelle. (b) Dieselbe Fläche, dargestellt im periodischen Zonenschema. Man erkennt, dass die Bahnen zusammenhängend sind [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.15].

2.2.3 Berechnung von Energiebändern und Fermi-Flächen

Hierzu gibt es eine Vielzahl von Methoden.

Erste Bandstrukturrechnungen: Wigner & Seitz, 1933

heute: wesentlich erleichtert durch leistungsfähige Computer

→ Bandstrukturrechnungen via numerische Simulationen.

hier: **3 Methoden:**

- a) starke Kopplung (*tight binding*)
- b) Wigner-Seitz-Methode (*schwache Kopplung*)
- gut für Alkalimetalle
- c) Pseudopotential-Methode (*für Leitungselektronen, schwache Kopplung*)

a) Näherung starker Kopplung

(tight binding approximation, LCAO-Methode¹)

- **Ausgangspunkt:** Wellenfunktionen isolierter Atome
- Berechnung der Änderung der atomaren Energieniveaus infolge des Überlapps der Ladungsverteilungen benachbarter Atome (wenn Atome einen Kristall bilden)

→ gute Beschreibung innerer Elektronen oder von *d*-Bändern der Übergangsmetalle

→ schlechte Ergebnisse für Leitungselektronen

einfaches Bsp.: Wasserstoff-Atome mit je 1 Elektron im Grundzustand

- Wellenfunktionen Ψ_A, Ψ_B überlappen bei Annäherung der Atome

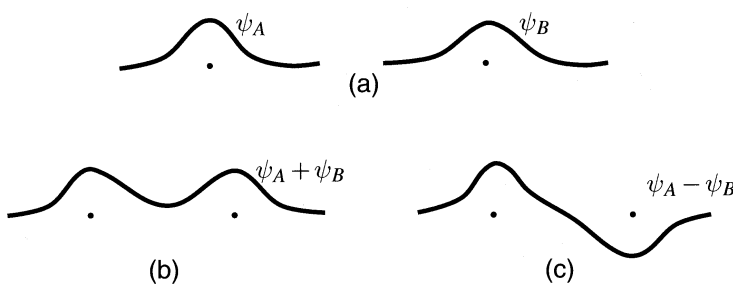


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Wellenfunktionen (a) von Elektronen zweier H-Atome in **großer Entfernung**, (b) des **Grundzustandes** bei größerer Annäherung und (c) des **angeregten Zustands** [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.16].

- zwei mögliche Zustände $\Psi_A + \Psi_B, \Psi_A - \Psi_B$
besitzen unterschiedliche Energie

$\Psi_A + \Psi_B$: endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für e^- genau zwischen den Protonen
→ anziehendes Coulomb-Potential beider Protonen \Rightarrow **Energieabsenkung**

¹LCAO = linear combination of atomic orbitals

⇒ bei Annäherung der zwei H-Atome entstehen aus jedem Niveau des isolierten Atoms zwei getrennte Energieniveaus.

Bei N Atomen: jedes Niveau des isolierten Atoms liefert N Niveaus.

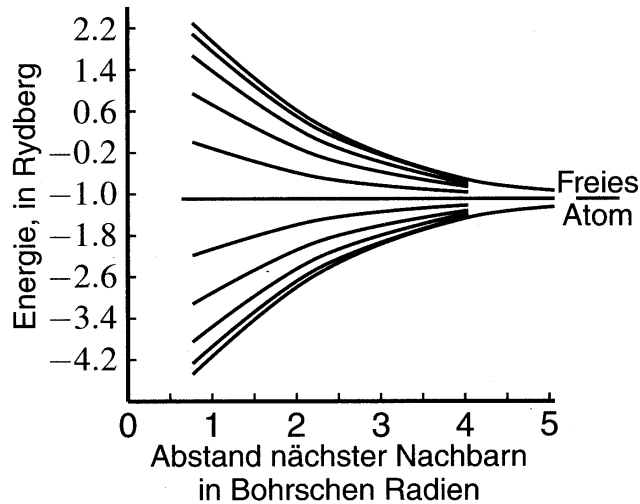


Abb. 2.12: Das $1s$ -Band eines Rings aus 20 H-Atomen. Aufgetragen ist die Ein-Elektronen-Energie, berechnet in der Näherung starker Kopplung mit Hilfe des Überlappintegrals nächster Nachbarn aus Gl. (2.9) [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.17].

Jeder Zustand des freien Atoms mit bestimmten Quantenzahlen wird im Kristall zu einem Energieband aufgefächert.

Der Energieunterschied möglicher Zustände wird umso größer je kleiner der Abstand der Atome wird.

⇒ Breite des Bandes \propto Stärke der Überlapp-WW zwischen benachbarten Atomen.

Quantitativ:

- Sei $\varphi(\vec{r})$ der Grundzustand (und ein s -Zustand) eines Elektrons –
Elektron bewegt sich im Potential $U(\vec{r})$ eines isolierten Atoms
(r = Abstand vom Zentrum des Atoms)

- Geringe Beeinflussung durch benachbarte Atome

⇒ Ansatz für Wellenfunktion eines Elektrons im gesamten Kristall

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j C_{\vec{k}j} \varphi(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{Summation über alle Gitterpunkte}) \quad (2.3)$$

weitere Annahme: nur ein Atom pro primitiver Elementarzelle

Forderung: $C_{\vec{k}j}$ so, dass $\Psi_{\vec{k}} \equiv$ Bloch Funktion
 $= u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$; mit $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$

Ergebnis: $C_{\vec{k}j} = N^{-1/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$ für einen Kristall mit N Atomen.

Damit gilt

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \varphi(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.4)$$

Beweis durch Betrachtung der Auswirkung einer Gitter-Translation \vec{T} :

$$\begin{aligned}\Psi_k(\vec{r} + \vec{T}) &= N^{-1/2} \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \varphi(\vec{r} + \vec{T} - \vec{r}_j) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} N^{-1/2} \sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_j - \vec{T})} \varphi(\vec{r} - [\vec{r}_j - \vec{T}]) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \Psi_k(\vec{r}) \quad (\text{Blochsche Bedingung})\end{aligned}\quad (2.5)$$

Energie dieses Zustands:

in 1. Näherung durch Berechnung der Diagonalelemente der Matrix des Kristall-Hamilton-Operators:

$$\langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_j \sum_m e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_j - \vec{r}_m)} \langle \varphi_m | H | \varphi_j \rangle \quad (2.6)$$

mit der Grundzustandsfunktion bezogen auf das m -te Atom $\varphi_m \equiv \varphi(\vec{r} - \vec{r}_m)$.

Mit der Definition des Matrixelements

$$\frac{1}{N} \sum_j \langle \varphi_m | H | \varphi_j \rangle = \int dV \varphi^*(\vec{r} - \vec{\rho}_m) H \varphi(\vec{r}) \quad (2.7)$$

wobei $\vec{\rho}_m \equiv \vec{r}_m - \vec{r}_j$ (φ^* : komplex konjugierte von φ) folgt dann

$$\langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle = \sum_m e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_m} \int dV \varphi^*(\vec{r} - \vec{\rho}_m) H \varphi(\vec{r}) \quad (2.8)$$

D.h. die Energie ergibt sich aus der Summe von Integralen über alle Atome im Abstand $\vec{\rho}_m$.

In der Näherung starker Kopplung ist die Überlapp-WW zwischen Atomen die weit voneinander entfernt sind vernachlässigbar klein

→ Vernachlässigung aller Integrale in (2.8) mit Ausnahme jener über ein Atom selbst und über nächste Nachbarn (durch $\vec{\rho}$ verbunden).

Wir schreiben

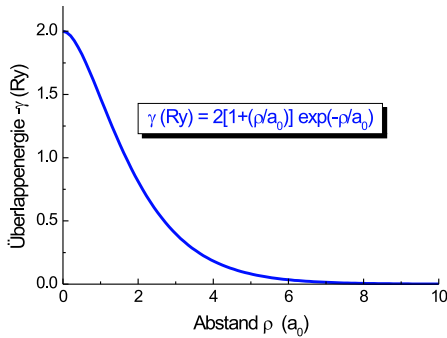
$$\begin{aligned}\int dV \varphi^*(\vec{r}) H \varphi(\vec{r}) &= -\alpha \\ \int dV \varphi^*(\vec{r} - \vec{\rho}) H \varphi(\vec{r}) &= -\gamma \quad (\text{nächste Nachbarn})\end{aligned}\quad (2.9)$$

und haben damit die Energie in 1. Näherung berechnet.

$$\langle \Psi_k | H | \Psi_k \rangle = -\alpha - \gamma \sum_m e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_m} = \epsilon_k \quad (2.10)$$

Für 2 H-Atome im 1s-Zustand:

explizite Berechnung der Überlappenergie γ vs. interatomarer Abstand ρ liefert [in Energieeinheit Rydberg, $\text{Ry} \equiv me^4/(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2$]



$$\gamma(\text{Ry}) = 2\left(1 + \frac{\rho}{a_0}\right)e^{-\frac{\rho}{a_0}} \quad (2.11)$$

mit $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$ (Bohr-Radius).

→ Überlappenergie
nimmt exponentiell
mit dem Abstand ab.

Für einfach kubisches Gitter:

Nachbaratome sitzen auf den Plätzen $\vec{\rho}_m = (\pm a, 0, 0); (0, \pm a, 0); (0, 0, \pm a)$

Dann folgt aus (2.10) [s. Darstellung in Abb.2.10]

$$\Rightarrow \epsilon_k = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (2.12)$$

→ Beschränkung der Energien auf **Bandbreite** 12γ

→ je schwächer der Überlapp (γ klein), desto geringer die Bandbreite
für $ka \ll 1$:

$$\epsilon_k \approx -\alpha - 6\gamma + \gamma k^2 a^2$$

⇒ effektive Masse

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\epsilon/dk^2} = \frac{\hbar^2}{2\gamma a^2}$$

⇒ γ klein → schmales Band, große effektive Masse

- ähnliche Ergebnisse gelten auch für andere Kristallstrukturen

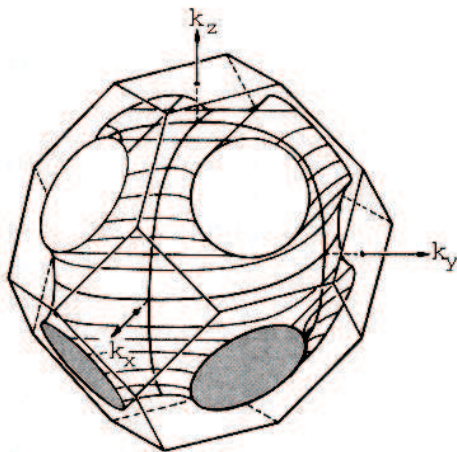


Abb. 2.13: Fläche konstanter Energie $\epsilon_k = -\alpha - 4\gamma(\cos\{k_y a/2\} \cos\{k_z a/2\}) + (\cos\{k_z a/2\} \cos\{k_x a/2\}) + (\cos\{k_x a/2\} \cos\{k_y a/2\})$ für eine **fcc-Kristallstruktur**, in der Näherung starker Kopplung nächster Nachbarn. Die dargestellte Fläche hat die Energie $\epsilon = -\alpha + 2|\gamma|$. [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.18].

b) Wigner-Seitz-Methode

Näherung fast freier Elektronen

paßt zumindest sehr gut für Alkalimetalle

Bloch-Funktion erfüllt die Wellengleichung

$$\left(\frac{1}{2m} \vec{p}^2 + U(\vec{r}) \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Mit $\vec{p} \equiv -i\hbar\nabla$ folgt

$$\begin{aligned} \vec{p} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \hbar\vec{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{p} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ \vec{p}^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= (\hbar k)^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} (2\hbar\vec{k} \cdot \vec{p}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{p}^2 u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Einsetzen in (2.13) und Eliminieren von $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ liefert eine Bestimmungsgleichung für $u_{\vec{k}}$:

$$\left[\frac{1}{2m} (\vec{p} + \hbar\vec{k})^2 + U(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_k u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Für $\vec{k} = 0$ findet sich leichter eine Lösung $\Psi_0 = u_0(\vec{r})$ als für allgemeine \vec{k} ; hierbei besitzt $u_0(\vec{r})$ die Periodizität des Gitters.

→ "sieht" die Ionenrümpfe und hat in ihrer Nähe Ähnlichkeit mit der Wellenfunktion des freien Atoms.

- Näherungslösung:

$$\Psi_k = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_0(\vec{r}) \quad (2.15)$$

hat zwar Blochsche Form,

jedoch ist u_0 keine exakte Lösung von (2.14)

- Ψ_k aus (2.15) ist aber eine weitaus bessere Lösung als eine ebene Welle, da sie das Potential der Ionenrümpfe berücksichtigt.

Sie wäre eine Lösung von (2.14), falls $\vec{k} \cdot \vec{p} = 0$

↳ in Störungstheorie behandelbar

check:

Einsetzen von u_0 in (2.14), mit Näherung $\vec{k} \cdot \vec{p} = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} (\hbar k)^2 u_0(\vec{r}) + \left[\frac{1}{2m} \vec{p}^2 + U(\vec{r}) \right] u_0(\vec{r}) &= \epsilon_k u_0(\vec{r}) \\ \Leftrightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u_0(\vec{r}) &= (\epsilon_k - \epsilon_0) u_0(\vec{r}) \end{aligned}$$

- Energie der Näherungslösung: $\epsilon_k = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$,

d.h. hat dieselbe $\epsilon(k)$ -Abhängigkeit wie eine ebene Welle,

obwohl die Modulation von $u_0(\vec{r})$ sehr stark sein kann;

$u_0(\vec{r})$ liefert oft gutes Bild von der Ladungsverteilung innerhalb einer Elementarzelle.

Abb.2.14 zeigt die Wigner-Seitz Wellenfunktion $\Psi_0(r) = u_0(r)$ (für $\vec{k} = 0$) im 3s-Leitungsband von Natrium²

→ ist über 90% des Atomvolumens praktisch konstant
(jedoch starke Oszillation in der Nähe der Ionenrümpfe)

Falls die Näherung $\Psi_k(r) = u_0(r)e^{ikr}$ eine gute Lösung für endliche k darstellt beschreibt diese über den größten Teil des Atomvolumens ausgedehnte ebene Wellen (→ "frei" bewegliche Elektronen im Leitungsband)

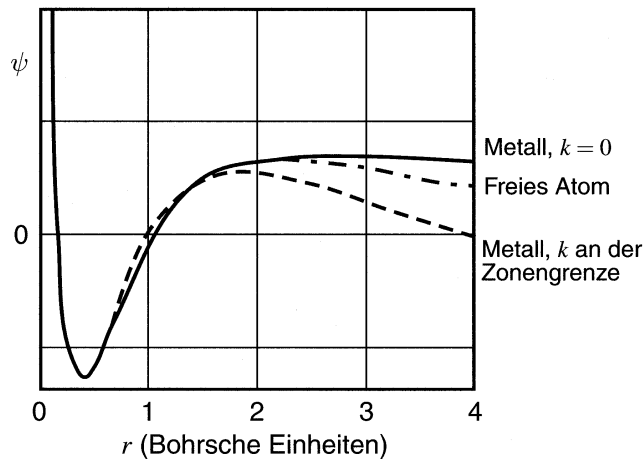


Abb. 2.14: Radiale Wellenfunktionen für den 3s-Zustand des freien Natriumatoms und das 3s-Leitungsband von metallischem Natrium. (nach E. Wigner und F. Seitz) [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.19].

Bindungsenergie

Die Stabilität der Metalle gegenüber freien Atomen folgt aus der Absenkung der Energie des Bloch-Grundzustandes mit $\vec{k} = 0$ im Kristall gegenüber der Energie des elektronischen Grund-Valenzzustandes freier Atome. Für ein periodisches Kastenpotential ist dieser Effekt in Abb.2.15 dargestellt.

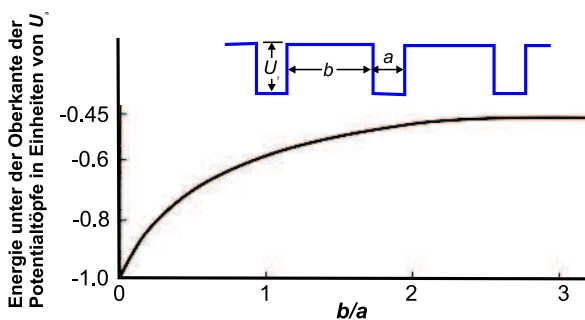


Abb. 2.15: Energie des Grundzustandes ($k = 0$) für ein Elektron in einem periodischen Kastenpotential der Tiefe $|U_0| = 2\hbar^2/ma^2$. Die Energie wird erniedrigt, wenn die Potentialtöpfe näher zusammenrücken. Große Werte von b/a entsprechen voneinander getrennten Atomen. (nach C. Y. Fong) [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.20].

Mit der Wigner-Seitz-Wellenfunktion lässt sich die Energieabsenkung im Kristall relativ zum freien Atom berechnen ⇒ **Berechnung der Bindungsenergie**

²Die Wellenfunktionen erhält man, wenn man die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im Potential eines Na^+ -Ionenrumpfes integriert. Beim freien Atom geschieht die Integration unter der gewöhnlichen Schrödinger-Randbedingung $\Psi(\vec{r}) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$; der Energiewert ist -5.15 eV. Die Wellenfunktion zum Wellenvektor $k = 0$ im Metall unterliegt der Wigner-Seitz-Randbedingung, dass $d\Psi/dr = 0$, wenn r den Wert des halben Abstand der Nachbaratome hat. Die Energie dieses Zustands beträgt -8.2 eV, sie liegt also beträchtlich tiefer als die des freien Atoms.

c) Pseudopotential-Methoden

für Wellenfunktionen von Leitungselektronen (LE)

zwischen den Atomrümpfen:

- Wellenfunktion oft nur leicht veränderlich

⇒ näherungsweise ebene Wellen mit $\epsilon_k \approx \hbar^2 k^2 / 2m$ (wie für freie e^-)

in der Nähe der Atomrümpfe:

- komplexe Struktur (s. Abb.2.14)

- potentielle Energie: durch andere LE abgeschirmtes Coulomb-Potential der Atomrümpfe

Idee:

ersetze tatsächliches Potential → einfaches "Pseudopotential"

soll außerhalb der Atomrümpfe dieselbe potentielle Energie liefern wie das echte Potential, z.B.

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{falls } r < R_e \\ -\frac{e}{r} & \text{falls } r > R_e \end{cases} \quad (2.16)$$

(leerer Atomrumpf mit Radius R_e , Coulomb-Potential der Ionenrümpfe außerhalb R_e) plus Berücksichtigung der Abschirmung durch Elektronen.

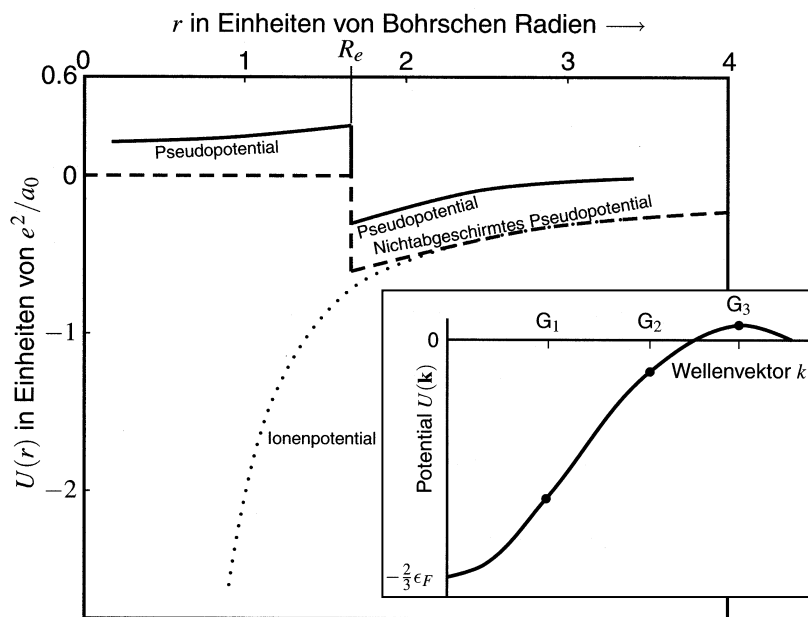


Abb. 2.16: Pseudopotential für metallisches Natrium, ausgehend vom Modell des leeren Rumpfes und abgeschirmt durch die dielektrische Funktion ϵ . Die gestrichelte Linie zeigt das nichtabgeschirmte Potential. **Inset:** Typisches Pseudopotential im reziproken Raum. [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Abb.9.22].

Die Berechnung der Bandstruktur erfolgt dann durch die Bestimmung der Werte $U(\vec{G})$ der Fourier-Komponenten des Pseudopotentials (\vec{G} : reziproker Gittervektor).

Häufig genügen wenige Koeffizienten für die Bestimmung einer brauchbaren Bandstruktur (s. Inset in Abb.2.16)

Diese Koeffizienten werden entweder aus Modellpotentialen berechnet, oder z.B. aus Anpassung vorläufiger Bandstrukturen an die Ergebnisse optischer Messungen.

- oft gute Übereinstimmung mit Experiment
(erlaubt z.B. "Abbildung" der Ladungsträgerdichten und experimentellen Vergleich mittels Röntgenbeugung)
- wichtig für Verständnis der Bindungsstruktur
- hoher Voraussagewert für die Entwicklung neuer Strukturen und Verbindungen
- Voraussagen zur Druckabhängigkeit der Bandstruktur
- erlaubt *ab initio* Berechnung von Bandstrukturen, Bindungsenergien, Gitterkonstanten und Kompressionsmodulen
(Ausgangsgrößen: Kristallstrukturtyp, Ordnungszahl)

Tabelle 2.1: [aus Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (1999); Tab. S.274]

	Gitter- konstante Å	Bindungs- energie (eV)	Kompressions- modul (Mbar)
Silizium			
berechnet	5,45	4,84	0,98
experimentell	5,43	4,63	0,99
Germanium			
berechnet	5,66	4,26	0,73
experimentell	5,65	3,85	0,77
Diamant			
berechnet	3,60	8,10	4,33
experimentell	3,57	7,35	4,43

Berechnete Fermi-Flächen verschiedener Metalle:

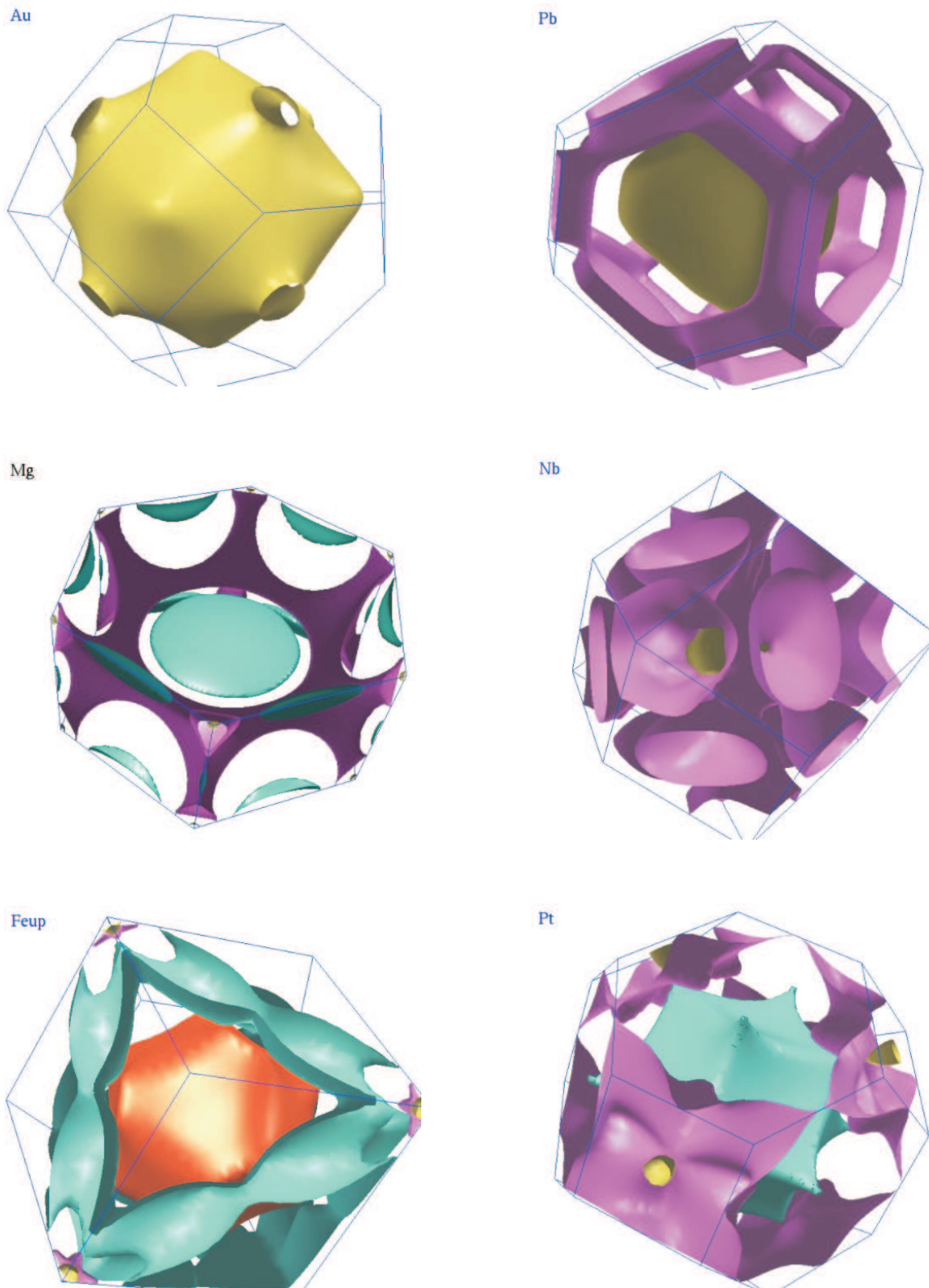


Abb. 2.17: siehe: <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface>.