

## 1.5 Elektronen im Festkörper

Bis jetzt habe wir eine *adiabatische Approximation* benutzt, d.h. die kinetische Energie der Atome vernachlässigt bzw. als kleine Störung angenommen *Born-Oppenheimer Approximation*, mit der Hamilton-Funktion

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2M_i} + U(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n)$$

Angenommen, daß wir jetzt Elektronen aus dem Grundzustand anregen können. Dann ist

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{N_e} \frac{p_j^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^{N_n} \frac{p_i^2}{2M_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i<j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i<j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \right)$$

mit den folgenden Bezeichnungen:

$N_e$  := Anzahl der Elektronen

$N_n$  := Anzahl der Kerne

$\epsilon_0$  = Elektrische Feldkonstante,  $4\pi\epsilon_0 = 1$  in *CGS*-System

$Z_i$  = Ladung des  $i$ -ten Kernes

Und hier wird keine *Spin-Orbit Kopplung* genommen.

Wir können es weiter vereinfachen, indem wir annehmen, daß die inneren Elektronen stark gebunden sind und wir damit äußere Elektronen und Ionen haben. Die Ionen seien auf festen Gitterplätzen (auf jeden Fall im Moment). Es gibt zwei Zugänge:

- Einteilchen, Quasi-Teilchen
- kollektiv

Angenommen, die Ionen seien fixiert und die Wechselwirkung mit den Elektronen sei  $V(\vec{r})$ . Wir vernachlässigen zunächst die Elektron-Elektron Wechselwirkung, die man später als Korrektur einführen kann.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

$\psi_i(\vec{r})$ : Elektronwellenfunktion

$V(\vec{r})$ : Potentialenergie, die einen Anteil enthalten möge, der den Hintergrund von negativer Ladung neutralisiert.

Angenommen weiter, daß wir das Problem für  $\psi_i(\vec{r})$  schon gelöst. Dies ergibt eine orthogonale Menge von Ein-Elektron Zuständen  $\psi_i$ . Wir führen nun Erzeugungoperator  $b_i^\dagger$  für die Erzeugung eines Elektrons im Zustand  $\psi_i$ :

$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon_i b_i^\dagger b_i + V_{e-e},$$

wobei  $V_{e-e}$  die Elektron-Elektron Wechselwirkung bezeichnet.

Alternativ können wir soviel wie möglich der Elektron-Elektron Wechselwirkung in  $V(\vec{r})$  stecken. Damit erhalten wir Einteilchen-Wellenfunktion und

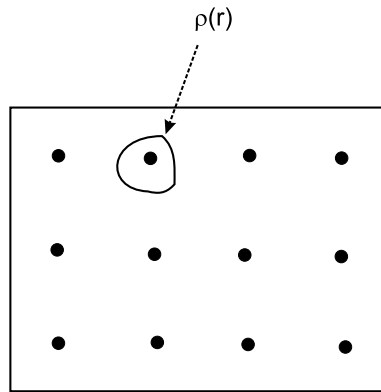


Abbildung 1.27: Mittlere Ladungsdichte

die  $b_i^\dagger$  erzeugt Quasiteilchen. Um  $V(\vec{r})$  zu finden könnte man etwa eine *Hartree-Fock Näherung* anwenden. Definieren wir die *Mittlere Ladungsdichte* für das  $i$ -te Elektron

$$\rho(\vec{r}') = e \sum_{j \neq i} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}')$$

und

$$-e |\psi_j(\vec{r}')|^2$$

ist die mittlere Ladungsdichte eines Punktes  $\vec{r}'$ , die durch das  $i$ -te Elektron erzeugt wird.

*Hartree-Näherung*

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \underbrace{V(\vec{r})}_{\text{Ionen}} \psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$  ist die mittlere Potentialenergie zwischen einem Elektron und dem Rest.

Wegen des *Pauli-Prinzips* erhalten wir jedoch noch einen extra Anteil (Hartree-Fock Näherung):

$$- \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{Nichtlokales Potential})$$

Nun gilt es das *Koppman-Theorem*, das besagt:

1.

$$\frac{\langle \psi | H_w | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \neq \sum_i \epsilon_i$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} (\psi_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \cdots & \psi_i(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

$\mathcal{H}_w$  ist die *wahre* Hamilton-Funktion und  $\psi_i$  ist die approximative Wellenfunktion.

2. Wenn wir ein Elektron, dessen Zustand zunächst  $\psi_i$  ist, zu  $\psi_j$  anregen und alle anderen Wellenfunktionen unverändert lassen, dann ist die Energieänderung

$$\frac{\langle \psi_j | \mathcal{H}_w | \psi_i \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle} = \epsilon_j - \epsilon_i$$

d.h.  $\epsilon_i$  kann als eine Einteilchenenergie aufgefaßt werden, solange wir nur an Änderung der Energie interessiert sind, wenn wir das System anregen. Zum Beispiel kann man für die spezifische Wärme  $\epsilon_i$  als die Energie eines Elektrons nehmen.

Das Programm sieht also wie folgt aus: Nehme

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}),$$

wobei  $V(\vec{r})$  die Ionen und eine mittlere Elektron-Elektron Wechselwirkung beinhaltet.

$V(\vec{r})$  muß die Eigenschaft haben:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{a}_n)$$

für jeden Bravais-Gittervektor  $\vec{a}_n$

### 1.5.1 Bloch'scher Satz

Sei  $V(\vec{r} + \vec{a}_n) = V(\vec{r})$  und betrachten wir

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_\nu(\vec{r}) = \epsilon_\nu \psi_\nu(\vec{r})$$

Dann ist  $\psi_\nu(\vec{r} + \vec{a}_n)$  ebenfalls eine Eigenfunktion mit Energie  $\epsilon_\nu$ .

Wenn  $\epsilon_\nu$  nicht entartet ist, dann ist

$$\psi_\nu(\vec{r} + \vec{a}_n) = c^{(n)} \psi_\nu(\vec{r}), \quad |c^{(n)}| = 1$$

Falls  $\epsilon_\nu$  entartet ist, dann haben wir eine Menge  $\{\psi_\nu(\vec{r})\}$  von Wellenfunktionen mit derselben Energie:

$$\psi_\mu(\vec{r} + \vec{a}_n) = \sum_\nu c_{\mu\nu}^{(n)} \psi_\nu(\vec{r})$$

Falls wir die Wellenfunktionen orthonomieren, dann gilt

$$\langle \psi_\mu(\vec{r} + \vec{a}_n) | \psi_\nu(\vec{r} + \vec{a}_n) \rangle = \delta_{\mu\nu}$$

damit ist

$$\begin{aligned} \langle \psi_\mu(\vec{r} + \vec{a}_n) | \psi_\nu(\vec{r} + \vec{a}_n) \rangle &\stackrel{def}{=} \langle \sum_\nu c_{\mu\nu}^{*(n)} \psi_\nu(\vec{r}) | \sum_\gamma c_{\lambda\gamma}^{(n)} \psi_\gamma(\vec{r}) \rangle \\ &= \sum_{\nu\gamma} c_{\mu\nu}^{*(n)} c_{\lambda\gamma}^{(n)} \underbrace{\langle \psi_\nu(\vec{r}) | \psi_\gamma(\vec{r}) \rangle}_{\delta_{\nu\gamma}} \\ &= \sum_\gamma c_{\mu\gamma}^{*(n)} c_{\lambda\gamma}^{(n)} \\ &= \delta_{\mu\lambda} \end{aligned}$$

Fassen wir  $c_{\mu\nu}^{(n)}$ ,  $c_{\lambda\gamma}^{(n)}$  als Matrix auf:

$$c^{(n)} c^{(n)\dagger} = 1$$

$\implies c^{(n)}$  ist unitär Matrix.

Es gilt

$$c^{(n)} c^{(m)} \stackrel{!}{=} c^{(m)} c^{(n)}$$

$$\begin{aligned} \psi_\mu((\vec{r} + \vec{a}_n) + \vec{a}_m) &\stackrel{def}{=} \sum_\nu c_{\mu\nu}^{(n)} \psi_\nu(\vec{r}) \\ &\stackrel{def}{=} \sum_{\nu\lambda} c_{\mu\nu}^{(n)} c_{\nu\lambda}^{(m)} \psi_\lambda(\vec{r}) \\ &= \sum_{\nu\lambda} c_{\mu\nu}^{(m)} c_{\nu\lambda}^{(n)} \psi_\lambda(\vec{r}) \end{aligned}$$

Damit haben wir eine Menge von unitären Matrizen, die kommutieren. Daraus folgt:

- Wir können alle diese Matrizen simultan durch dieselbe unitäre Transformation diagonalisieren.
- Wir können die entarteten Wellenfunktionen  $\psi_\nu(\vec{r})$  so wählen, daß

$$\psi_\nu(\vec{r} + \vec{a}_n) = c^{(n)} \psi_\nu(\vec{r})$$

- $c^{(m+n)} = c^{(m)} c^{(n)} = c^{(n)} c^{(m)}$

Da  $\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  ist, folgt:

$$c_\nu^{(n)} = [c_\nu^{(1)}]^{n_1} [c_\nu^{(2)}]^{n_2} [c_\nu^{(3)}]^{n_3}$$

Definieren wir nun

$$\begin{aligned} c_\nu^{(1)} &=: e^{i\theta_{1,\nu}} \\ c_\nu^{(2)} &=: e^{i\theta_{2,\nu}} \\ c_\nu^{(3)} &=: e^{i\theta_{3,\nu}} \end{aligned}$$

$$\implies c_\nu^{(n)} = e^{i(n_1\theta_{1,\nu} + n_2\theta_{2,\nu} + n_3\theta_{3,\nu})}$$

Suchen wir nun einen Vektor  $\vec{k}$  mit der Eigenschaft:

$$\theta_{1,\nu} = \vec{k}^\nu \vec{a}_1, \theta_{2,\nu} = \vec{k}^\nu \vec{a}_2, \theta_{3,\nu} = \vec{k}^\nu \vec{a}_3$$

Erinnern wir uns, daß die primitiven reziproken Gittervektoren  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  die Eigenschaft

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

haben. Definieren wir

$$\begin{aligned} \vec{k}^\nu &:= \frac{1}{2\pi} (\theta_{1,\nu} \vec{b}_1 + \theta_{2,\nu} \vec{b}_2 + \theta_{3,\nu} \vec{b}_3) \\ \implies c_\nu^{(n)} &= e^{i(n_1 \vec{k}^\nu \vec{a}_1 + n_2 \vec{k}^\nu \vec{a}_2 + n_3 \vec{k}^\nu \vec{a}_3)} = e^{i\vec{k}^\nu \vec{a}_n} \end{aligned}$$

$$\psi_\nu(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}^\nu \vec{a}_n} \psi_\nu(\vec{r})$$

Nun soll  $\psi_\nu$  die periodische Bedingung genügen. Betrachten wir eine kubische Einheit mit einer Kantenlänge  $L$ , dann ist der Wellenvektor

$$\vec{k}^\nu = \frac{2\pi}{L} (m_1, m_2, m_3),$$

wobei  $m_i$  eine ganze Zahl ist.

Sei  $\vec{L} = n_1 L \vec{e}_1 + n_2 L \vec{e}_2 + n_3 L \vec{e}_3$

$\implies$

$$\psi_\nu(\vec{r} + \vec{L}) = e^{i\vec{k}^\nu \vec{L}} \psi_\nu(\vec{r}) = e^{i2\pi(m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3)} \psi_\nu(\vec{r}) = \psi_\nu(\vec{r})$$

Definieren wir nun  $u$  durch

$$\psi_\nu(\vec{r}) = e^{i\vec{k}^\nu \vec{r}} u_{\vec{k}^\nu}(\vec{r})$$

⇒

$$\psi_\nu(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\nu\vec{r}}\psi_\nu(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\nu\vec{r} + i\vec{k}\nu\vec{a}_n}u_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$$

⇒

$$u_{\vec{k}\nu}(\vec{r} + \vec{a}_n) = u_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$$

für alle Bravais-Gittervektoren  $\vec{a}_n$

Wir schreiben nun die Elektroneneigenfunktion in der Bloch'schen Form

$$\underbrace{\psi_{\vec{k},s}}_{Spin}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k},s}(\vec{r}),$$

wobei  $u_{\vec{k},s}(\vec{r})$  die Periodizität des Gitters aufweist. Wir betrachten den folgende Zustand

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r}) &= e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}}u_{\vec{k}+\vec{g},s}(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k}\vec{r}}\underbrace{e^{i\vec{g}\vec{r}}u_{\vec{k}+\vec{g},s}(\vec{r})}_* \\ &= e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k},s'}(\vec{r})\end{aligned}$$

\*:  $e^{i\vec{g}\vec{r}}u_{\vec{k}+\vec{g},s}(\vec{r})$  hat die Periodizität des Gitters:

$$e^{i\vec{g}(\vec{r}+\vec{a}_n)} = e^{i\vec{g}\vec{r}}e^{i\vec{g}\vec{a}_n} = e^{i\vec{g}\vec{r}}$$

Wir können also jeden *Blockzustand* als einen Blockzustand mit Wellenvektor  $\vec{k}$  in der ersten B.Z. schreiben. Damit brauchen wir nur die Wellenvektoren in der ersten B.Z. zu betrachten.

Die Schrödingergleichung ist nun

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\psi_{\vec{k},s}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k},s}\psi_{\vec{k},s}(\vec{r})$$

Um die symmetrischen Eigenschaften der Blochzustände zu erhalten, betrachten wir  $\psi_{\vec{k},s}^*(\vec{r})$ . Falls  $\psi_{\vec{k},s}(\vec{r})$  ein Eigenzustand des Systems ist, dann auch  $\psi_{\vec{k},s}^*(\vec{r})$  mit derselben Energie  $\epsilon_{\vec{k},s}$

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k},s}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k},s}(\vec{r}) \\ \psi_{\vec{k},s}^*(\vec{r}) &= e^{-i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k},s}^*(\vec{r})\end{aligned}$$

Definieren wir

$$u_{\vec{k},s}^*(\vec{r}) := u_{-\vec{k},s'}(\vec{r})$$

⇒

$$\psi_{\vec{k},s}^*(\vec{r}) = \psi_{-\vec{k},s'}(\vec{r})$$

Es gibt also stets eine Entartung zwischen einem Elektronenzustand mit Wellenvektor  $\vec{k}$  und einem anderen Elektronenzustand mit Wellenvektor  $-\vec{k}$  d.h.

$\epsilon_{\vec{k},s}$  hat eine Inversionssymmetrie in  $\vec{k}$ -Raum, die unabhängig von der Symmetrie des Kristalls ist. (Zur Erinnerung: Für Phononen gibt es eine ähnliche Symmetrie  $\omega_{\vec{k},\sigma} = \omega_{-\vec{k},\sigma}$ )

Sei  $R$  eine Rotation, Reflexion oder Invertierung des Kristalls (d.h. eine der Symmetrieeoperatoren). Man kann sich  $R$  denken als eine Rotation eines Vektors:

$$R\vec{a}_n = \vec{a}_m$$

oder als die Rotation einer Kontour einer Wellenfunktion im Raum anstatt der Rotation des Kristalls

$$\psi'(\vec{r}) = P_R\psi(\vec{r}) = \psi(R^{-1}\vec{r})$$

Für einen Blochzustand

$$\begin{aligned} P_R\psi_{\vec{k},s}(\vec{r}) &= P_R\left(e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k},s}(\vec{r})\right) \\ &= e^{i\vec{k}R^{-1}\vec{r}}u_{\vec{k},s}(R^{-1}\vec{r}) \\ &\stackrel{**}{=} e^{i(R\vec{k})\vec{r}}u_{R\vec{k},s}(\vec{r}) \end{aligned}$$

\*\* :  $R$  ist unitär mit  $R^{-1} = R^+$ ;  $u_{\vec{k},s}(R^{-1}\vec{r}) := u_{R\vec{k},s}(\vec{r})$ , da es die Periodizität des Gitters hat.

$$\begin{aligned} u_{\vec{k},s}(R^{-1}(\vec{r} + \vec{a}_n)) &= u_{\vec{k},s}(R^{-1}\vec{r} + R^{-1}\vec{a}_n) \\ &= u_{\vec{k},s}(R^{-1}\vec{r} + \vec{a}_m) = u_{\vec{k},s}(R^{-1}\vec{r}) \end{aligned}$$

Wenn der Kristall eine Rotationssymmetrie hat, dann hat  $\epsilon_{\vec{k},s}$  dieselbe Rotationssymmetrie im  $\vec{k}$ -Raum. Was ist nun der *elektrische Strom*, der durch ein Elektron in einem Blochzustand getragen wird?

$\psi_{\vec{k},s}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k},s}(\vec{r})$  Zustand für den gesamten Kristall

$\psi_{\vec{k},s}(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}u_{\vec{k},s}(\vec{r})$  Modulierte laufende Welle.

D.h. das Elektron im Blochzustand  $\psi_{\vec{k},s}$  wird nicht gestreut zu einem anderen Zustand mit  $\vec{k}'$  durch die Atome des Kristalls

$\Rightarrow$  Das Elektron verstärkt sich wie ein freies Elektron.

Wahrscheinlichkeitsflußdichte  $S$  bzgl. des Zustandes  $\psi_{\vec{k},s}$  ist

$$S_{\vec{k},s}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2mi} \left( \psi_{\vec{k},s}^* \nabla \psi_{\vec{k},s} - \psi_{\vec{k},s} \nabla \psi_{\vec{k},s}^* \right)$$

Für eine ebene Welle  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$

$$S_{\vec{k},s}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2mi} (i\vec{k} + i\vec{k}) \psi^* \psi = \frac{\hbar\vec{k}}{m} \underbrace{\psi^* \psi}_1 \quad (\text{klassisch } \vec{p} = m\vec{v})$$

Um die Abhängigkeit von  $\vec{r}$  aufheben, normieren wir  $S(\vec{r})$  über den gesamten Raum:

$$\frac{\int S_{\vec{k},s} d^3r}{\int \psi^* \psi d^3r} := \vec{v}(\vec{k}, s)$$

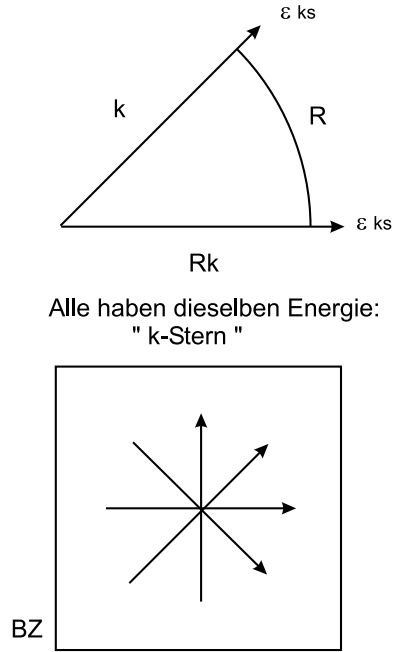


Abbildung 1.28: Symmetrie der Energie von dem Kristall mit Rotationssymmetrie

Betrachten wir die Schrödinger Gleichung und differenzieren nach der  $x$ -Komponente von  $\vec{k}$ :

$$\nabla^2 \frac{\partial \psi_{\vec{k},s}}{\partial k_x} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ \frac{\partial \epsilon_{\vec{k},s}}{\partial k_x} \psi_{\vec{k},s} + (\epsilon_{\vec{k},s} - V) \frac{\partial \psi_{\vec{k},s}}{\partial k_x} \right] = 0$$

Nun ist  $\psi_{\vec{k},s}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k},s}(\vec{r})$

$\Rightarrow \frac{\partial \psi_{\vec{k},s}}{\partial k_x} = i x \psi_{\vec{k},s} + e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial u_{\vec{k},s}}{\partial k_x}$  Damit haben wir

$$2i \frac{\partial \psi_{\vec{k},s}}{\partial k_x} + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k},s}}{\partial k_x} \psi_{\vec{k},s} + \left[ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon_{\vec{k},s} - V) \right] \frac{\partial u_{\vec{k},s}}{\partial k_x} e^{i\vec{k}\vec{r}} = 0$$

Multiplizieren wir es mit  $\psi^*$

$$2i \psi_{\vec{k},s}^* \frac{\partial \psi_{\vec{k},s}}{\partial k_x} + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k},s}}{\partial k_x} \psi_{\vec{k},s}^* \psi_{\vec{k},s} + \psi_{\vec{k},s}^* \left[ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon_{\vec{k},s} - V) \right] \frac{\partial u_{\vec{k},s}}{\partial k_x} e^{i\vec{k}\vec{r}} = 0$$

Integrieren wir diese Gleichung über den gesamten Raum

$$2i \int \psi_{\vec{k},s}^* \frac{\partial \psi_{\vec{k},s}}{\partial k_x} d^3r + \frac{2m}{\hbar^2} \int \frac{\partial \epsilon_{\vec{k},s}}{\partial k_x} \psi_{\vec{k},s}^* \psi_{\vec{k},s} d^3r + \int \psi_{\vec{k},s}^* \left[ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon_{\vec{k},s} - V) \right] \frac{\partial u_{\vec{k},s}}{\partial k_x} e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3r = 0$$

Mit der Anwendung von dem Green'schen Satz bekommen wir

$$\int \psi_{\vec{k},s}^* \left[ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon_{\vec{k},s} - V) \right] \frac{\partial u_{\vec{k},s}}{\partial k_x} e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3r = \int \frac{\partial u_{\vec{k},s}}{\partial k_x} e^{i\vec{k}\vec{r}} \left[ \nabla^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon_{\vec{k},s} - V) \right] \psi_{\vec{k},s}^* d^3r = 0$$



\*:  $\psi_{\vec{k},s}^*$  erfüllt dieselbe Schrödinger Funktion wie  $\psi_{\vec{k},s}$

Damit also

$$i \int \psi_{\vec{k},s}^* \frac{\partial \psi_{\vec{k},s}}{\partial k_x} d^3 r = -\frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k},s}}{\partial k_x} \int \psi_{\vec{k},s}^* \psi_{\vec{k},s} d^3 r$$

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k},s}}{\partial k_x}$$

Gruppengeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit eines Elektronen im Band verschwindet bei  $\vec{k} = 0$  sowie an der Zonengrenze. Wir können nun ein *Wellenpaket* konstruieren für

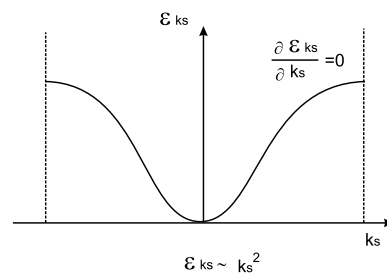


Abbildung 1.29:

ein Elektron mit Wellenpaket, das in  $\mathbf{R}$  zentriert und dessen dominanter Wellenvektor  $\vec{k}_0$  ist

$$\psi = \sum_{\text{veck}} A(\vec{k}) \psi_{\vec{k},s}(\vec{r}, t) = \text{sum}_{\text{veck}} A(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\omega_{\vec{k},s} t} u_{\vec{k},s}(\vec{r})$$

Nehmen wir an, daß das Wellenpaket scharf um  $\vec{k}_0$  ist, dann ist

$$\psi(\vec{r}, t) \cong e^{i\vec{k}_0\vec{r}} e^{-i\omega_{\vec{k}_0,s} t} \sum_{\text{veck}} A(\vec{k}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{r}} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0) \frac{\partial \omega_{\vec{k},s}}{\partial \vec{k}} t} u_{\vec{k}_0,s}(\vec{r})$$

### 1.5.2 Spin-Orbit Kopplung

Sei

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) + \mathcal{H}_{s.o.},$$

wobei

$$\mathcal{H}_{s.o.} := \frac{\hbar}{4m^2c^2} \underline{\sigma} \times \nabla V(\vec{r}) \cdot \underline{p}$$

mit  $\underline{p} = -i\hbar\nabla$  und

$$\underline{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Der Spin-Orbit Anteil  $\mathcal{H}_{s.o.}$  der Hamiltonfunktion hat die Periodizität des Gitters, d.h.

$$\mathcal{H}_{s.o.}(\vec{r}) = \mathcal{H}_{s.o.}(\vec{r} + \vec{a}_n)$$

Der Bloch'sche Satz gilt auch bei diesem Fall und damit

$$\psi_{\vec{k}s} = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}s}(\vec{r})$$

mit

$$u_{\vec{k}s} = u_{\vec{k}s}^\uparrow(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + u_{\vec{k}s}^\downarrow(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Weiter gilt

$$v_{\vec{k}s} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}s}}{\partial k}, \quad \hbar \frac{dk}{dt} = -eE$$

$$\epsilon_{\vec{k}s} = \epsilon_{-\vec{k}s}$$

Um dies zu zeigen, definieren wir den Operator

$$Q := \sigma_y \mathcal{K},$$

wobei  $\mathcal{K}$  Operator zu Komplex konjugieren ist. Dann ist

$$\mathcal{K}p = p\mathcal{K}$$

und die Spin-Matrizen antikommutieren:

$$\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 1$$

mit  $i, j \in \{x, y, z\}$

Also,  $\mathcal{H}Q = Q\mathcal{H}$  und somit

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi_{\vec{k}s} &= \epsilon_{\vec{k}s} \psi_{\vec{k}s} \\ \implies Q\mathcal{H}\psi_{\vec{k}s} &= \epsilon_{\vec{k}s} Q\psi_{\vec{k}s} \\ \implies \mathcal{H}Q\psi_{\vec{k}s} &= \epsilon_{\vec{k}s} Q\psi_{\vec{k}s} \end{aligned}$$

$\Rightarrow Q\psi_{\vec{k}s}$  ist Eigenzustand mit demselben Energieeigenwert  $\epsilon_{\vec{k}s}$  wie  $\psi_{\vec{k}s}$   
Nun ist

$$\begin{aligned} Q\psi_{\vec{k}s} &= Qe^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k}s}(\vec{r}) \\ &= e^{-i\vec{k}\vec{r}}\sigma_y u_{\vec{k}s}^*(\vec{r}) \\ &= \psi_{-\vec{k}s'}, \end{aligned}$$

wobei  $\sigma_y u_{\vec{k}s}^*(\vec{r})$  hat die Periodizität des Gitters.

Nun ist  $\mathcal{H}\psi_{-\vec{k}s'} = \epsilon_{\vec{k}s}\psi_{-\vec{k}s'}$  und wir können damit  $s'=s$  wählen.

$$\boxed{\epsilon_{\vec{k}s} = \epsilon_{-\vec{k}s}}$$

Nehmen wir nun an, daß  $V(\vec{r})$  sehr schwach ist im Bezug auf die äußeren Elektronen der Atomen. Damit können wir mit einfachen ebenen Wellen für die Blochzustände starten und  $V(\vec{r})$  als eine Störung betrachten.

$$\psi_{\vec{k}} = \frac{1}{V}e^{i\vec{k}\vec{r}} = |\vec{k}\rangle, \quad \epsilon_0 = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

*Störungstheorie* (nicht entartet)

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0(\vec{k}) + \langle \vec{k}|V|\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{|\langle \vec{k}|V|\vec{k}'\rangle|^2}{\epsilon_0(\vec{k}) - \epsilon_0(\vec{k}')} + \dots$$

Für  $V(\vec{r})$  schreiben wir

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{q}\vec{r}}V_{\vec{g}}$$

dann ist

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}|V|\vec{k}\rangle &= \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{k}\vec{r}} \left( \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{q}\vec{r}}V_{\vec{g}} \right) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3r \\ &= \frac{1}{V} \int V(\vec{r}) d^3r \\ &=: V_0 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}|V|\vec{k}'\rangle &= \frac{1}{V} \int e^{-i\vec{k}\vec{r}} \left( \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{q}\vec{r}}V_{\vec{g}} \right) e^{i\vec{k}'\vec{r}} d^3r \\ &= \frac{1}{V} \cdot V \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'+\vec{g}} \end{aligned}$$

Wir erhalten also immer Probleme, wenn

$$\vec{k}' = \vec{k} - \vec{g}$$

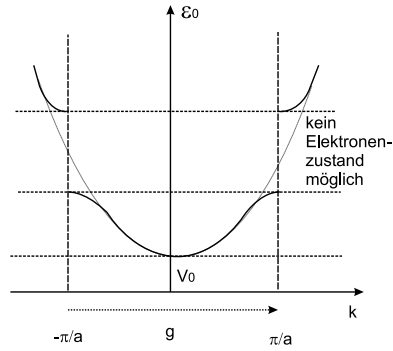


Abbildung 1.30:

und

$$\epsilon_0(\vec{k}) = \epsilon_0(\vec{k}')$$

Wir müssen also entartete Störungstheorie in der Nähe der Zonengrenze machen. Dazu brauchen wir den wirklichen Blochzustand für das System

$$\psi_{\vec{k}s}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \alpha_s(\vec{g}) |\vec{k} + \vec{g}\rangle$$

Seien  $\epsilon_{\vec{k}s}$  der exakte Eigenwert für den Blochzustand  $\psi_{\vec{k}s}$ :

$$\mathcal{H}\psi_{\vec{k}s} = \epsilon_{\vec{k}s} \psi_{\vec{k}s}$$

Betrachten wir zunächst  $\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi_{\vec{k}s} &= \left( \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \sum_{\vec{g}} \alpha_s(\vec{g}) |\vec{k} + \vec{g}\rangle \\ &= \left[ \sum_{\vec{g}} \alpha_s(\vec{g}) \epsilon_0(\vec{k} + \vec{g}) + \sum_{\vec{g}} \alpha_s(\vec{g}) V \right] |\vec{k} + \vec{g}\rangle \\ &\stackrel{!}{=} \epsilon_{\vec{k}s} \alpha_s(\vec{g}) |\vec{k} + \vec{g}\rangle \end{aligned}$$

Multiplizieren wir es von links mit  $\langle \vec{k} |$ :

$$\underbrace{\sum_{\vec{g}} \alpha_s(\vec{g}) \epsilon_0(\vec{k} + \vec{g}) \langle \vec{k} | \vec{k} + \vec{g} \rangle + \sum_{\vec{g}} \alpha_s(\vec{g}) \langle \vec{k} | V | \vec{k} + \vec{g} \rangle}_{\alpha_s(0) + \epsilon_0(\vec{k})} = \epsilon_{\vec{k}s} \alpha_s(0)$$

Wenn wir es mit  $\langle \vec{k} + \vec{g}' |$  statt  $\langle \vec{k} |$  multiplizieren, dann haben wir:

$$\alpha_s(\vec{g}) \epsilon_0(\vec{k} + \vec{g}) + \sum_{\vec{g}'} \alpha_s(\vec{g}') \langle \vec{k} + \vec{g}' | V | \vec{k} + \vec{g} \rangle = \epsilon_{\vec{k}s} \alpha_s(\vec{g})$$

$\implies$

$$\alpha_s(0) = \frac{-1}{\epsilon_0(\vec{k}) - \epsilon_{\vec{k}s}} \sum_{\vec{g}} \alpha_s(\vec{g}) \langle \vec{k} | V | \vec{k} + \vec{g} \rangle$$

und

$$\alpha_s(\vec{g}) = \frac{-1}{\epsilon_0(\vec{k} + \vec{g}) - \epsilon_{\vec{k}s}} \sum_{\vec{g}'} \alpha_s(\vec{g}') \langle \vec{k} + \vec{g} | V | \vec{k} + \vec{g}' \rangle$$

Sei also  $\vec{k}$  nahe der Zonengrenze von BZ ( $\sim \pi/a$ ), dann sind die wichtigen  $\vec{g}$ -Vektoren  $\vec{g} = 0$  und  $\vec{g} = -2\pi/a \cdot \vec{e} = \vec{g}_1$

$\Rightarrow$

$$\alpha_s(0)\epsilon_0(\vec{k}) + \alpha_s(0) \langle \vec{k} | V | \vec{k} \rangle + \alpha_s(\vec{g}_1) \langle \vec{k} | V | \vec{k} + \vec{g}_1 \rangle = \alpha_s(0)\epsilon_{\vec{k}s}$$

$$\alpha_s(0)\epsilon_0(\vec{k}) + \alpha_s(0) \overbrace{\langle \vec{k} | V | \vec{k} \rangle}^{V_0} + \alpha_s(\vec{g}_1) \overbrace{\langle \vec{k} | V | \vec{k} + \vec{g}_1 \rangle}^{V_{-\vec{g}_1}} = \alpha_s(0)\epsilon_{\vec{k}s}$$

$$\alpha_s(\vec{g}_1)\epsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_1) + \alpha_s(0) \underbrace{\langle \vec{k} + \vec{g}_1 | V | \vec{k} \rangle}_{V_{\vec{g}_1}} + \alpha_s(\vec{g}_1) \underbrace{\langle \vec{k} + \vec{g}_1 | V | \vec{k} + \vec{g}_1 \rangle}_{V_0} = \alpha_s(\vec{g}_1)\epsilon_{\vec{k}s}$$

Definiere:

$$\tilde{\epsilon}_0(\vec{k}) := \epsilon_0(\vec{k}) + V_0$$

$\Rightarrow$

$$\left( \tilde{\epsilon}_0(\vec{k}) - \epsilon_{\vec{k}s} \right) \alpha_s(0) + \underbrace{V_{-\vec{g}_1}}_{V_{\vec{g}}^*} \alpha_s(\vec{g}_1) = 0$$

$$V_{\vec{g}_1} \alpha_s(0) + \left( \tilde{\epsilon}_0(\vec{k} + \vec{g}_1) - \epsilon_{\vec{k}s} \right) \alpha_s(\vec{g}_1)$$

Nun muß

$$\begin{vmatrix} \tilde{\epsilon}_0(\vec{k}) - \epsilon_{\vec{k}s} & V_{\vec{g}}^* \\ V_{\vec{g}_1} & \tilde{\epsilon}_0(\vec{k} + \vec{g}_1) - \epsilon_{\vec{k}s} \end{vmatrix} = 0$$

$\Rightarrow$

$$\epsilon_{\vec{k}s}^{\pm} = \frac{1}{2} \left( \tilde{\epsilon}_0(\vec{k}) + \tilde{\epsilon}_0(\vec{k} + \vec{g}_1) \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left( \tilde{\epsilon}_0(\vec{k}) + \tilde{\epsilon}_0(\vec{k} + \vec{g}_1) \right)^2 + 4 |V_{\vec{g}_1}|^2}$$

Und in der Nähe an der Zonengrenze gibt es Näherung für  $\epsilon_{\vec{k}s}^-$ :

$$\epsilon_{\vec{k}s}^{\pm} \approx \tilde{\epsilon}_0(\vec{k}) + \text{const} \cdot (k - \pi/2)^2 \pm |V_{\vec{g}_1}| \pm \text{const} \cdot (k - \pi/2)^2 + O((k - \pi/2)^3)$$

Also, an der Zonengrenze :

$$\epsilon_{\vec{k}s}^{\pm} = \tilde{\epsilon}_0(\vec{k}) \pm |V_{\vec{g}_1}|$$

und wenn  $(k - \pi/2)^2$  klein ist, ist das Band parabolisch.

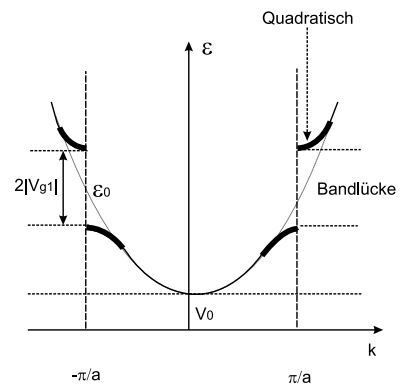


Abbildung 1.31:

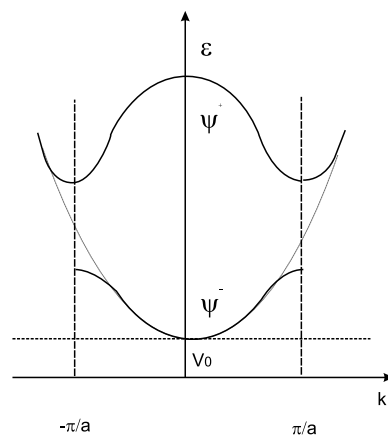


Abbildung 1.32:

### 1.5.3 Tight-Binding Approximation

Angenommen, ein Elektron eines isolierten Atoms habe die Orbitale  $\phi_\alpha(\vec{r})$ . Beispielsweise für das  $H$ -Atom:  $\phi_{1s}(\vec{r})$ . Die Wellenfunktion eines  $H_2$  Moleküls kann man approximativ als eine Linearkombination der atomaren Orbitale schreiben.

$$\psi^\pm(\vec{r}) = \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{r}_1) \pm \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{r}_2)$$

Versuchen wir einen ähnlichen Ansatz im Festkörper zu machen, mit der Annahme, daß die Überlappung zwischen den Atomen schwach ist. Sei  $\mathcal{H}$

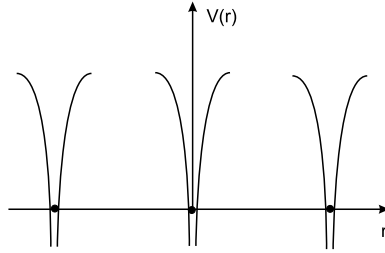


Abbildung 1.33: Schwacher Überlapp des Potentials

die Hamiltonfunktion eines Elektrons im Festkörper:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$$

mit  $V(\vec{r}) = \sum_n v(\vec{r} - \vec{a}_n)$ , wobei  $v(\vec{r})$  das Potential eines isolierten Atoms. Sei  $\phi_\alpha(\vec{r})$  die Lösung für die Schrödingergleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\phi_\alpha(\vec{r}) = E_\alpha\phi_\alpha(\vec{r})$$

$E_\alpha$  und  $\phi_\alpha(\vec{r})$  sind also der Eigenwert und die Wellenfunktion eines **isolierten** Atoms.

Sei  $\psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r})$  die Eigenfunktion des Elektron im Festkörper:

$$\psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}) = \sum_n A_n \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{a}_n)$$

$\psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r})$  muß ein Blochzustand sein:

$$\begin{aligned} A_n &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \\ \implies \psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{a}_n) \\ \frac{\psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r})}{e^{i\vec{k}\vec{r}}} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{r})} \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{a}_n) =: u_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}), \end{aligned}$$

da es die Periodizität des Gitters hat.

$$\implies e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}\alpha}(\vec{r})$$

Weiter wollen wir die Orthogonalität prüfen:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\vec{k}'\alpha} | \psi_{\vec{k}\alpha} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} e^{-i(\vec{k}'\vec{a}_n - \vec{k}\vec{a}_m)} \underbrace{\int \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{a}_n) \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{a}_m) d^3r}_{=: h(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} \\
&= \frac{1}{N} \underbrace{\sum_{\vec{a}_n - \vec{a}_m} e^{-i\vec{k}'(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} h(\vec{a}_n - \vec{a}_m)}_{O(1)} \underbrace{\sum_m e^{-i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{a}_m}}_{N\delta_{\vec{k}' - \vec{k}}} \\
&= \delta_{\vec{k}' - \vec{k}} O(1)
\end{aligned}$$

Betrachten wir nun die Energie:

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\vec{k}\alpha} &= \frac{\langle \psi_{\vec{k}\alpha} | \mathcal{H} | \psi_{\vec{k}\alpha} \rangle}{\langle \psi_{\vec{k}\alpha} | \psi_{\vec{k}\alpha} \rangle} \\
&= \frac{1}{N} \frac{1}{\langle \psi_{\vec{k}\alpha} | \psi_{\vec{k}\alpha} \rangle} \cdot \\
&\quad \sum_{n,m} e^{-i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} \int \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{a}_n) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_l v(\vec{r} - \vec{a}_l) \right] \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{a}_m) d^3r \\
&= E_\alpha + \frac{1}{N} \frac{1}{\langle \psi_{\vec{k}\alpha} | \psi_{\vec{k}\alpha} \rangle} \cdot \\
&\quad \sum_{n,m} e^{-i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} \int \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{a}_n) \sum_{l \neq m} v(\vec{r} - \vec{a}_l) \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{a}_m) d^3r
\end{aligned}$$

In dieser Summe sind nur die folgenden Terme interessant:

- $n = m$ :

$$\frac{1}{N} \frac{1}{\langle \psi_{\vec{k}\alpha} | \psi_{\vec{k}\alpha} \rangle} \sum_n \int \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{a}_n) \sum_{l \neq n} v(\vec{r} - \vec{a}_l) \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{a}_n) d^3r =: h'$$

unabhängig von  $\vec{k}$

- $n = l$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{N} \frac{1}{\langle \psi_{\vec{k}\alpha} | \psi_{\vec{k}\alpha} \rangle} \sum_{n \neq m} e^{-i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} \underbrace{\int \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{a}_n) v(\vec{r} - \vec{a}_n) \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{a}_m) d^3r}_{h(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} \\
\approx \frac{1}{N} \sum_{n \neq m} e^{-i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} h(\vec{a}_n - \vec{a}_m)
\end{aligned}$$

Die restlichen Terme sind wegen der schwachen Überlappung unwichtig. Damit ist die Energie

$$\epsilon_{\vec{k}\alpha} = E_\alpha + h' + \frac{1}{N} \sum_{n \neq m} e^{-i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} h(\vec{a}_n - \vec{a}_m)$$

Wegen des letzten Terms  $\frac{1}{N} \sum_{n \neq m} e^{-i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}_m)} h(\vec{a}_n - \vec{a}_m)$  ist das Energieniveau nicht mehr diskret, sondern ein Band.



Angenommen, wir haben es mit einem einfach-kubischen Gitter zu tun. Wir betrachten nun die  $(1, 0, 0)$  Richtung. Außerdem sei die  $\phi_\alpha$  s-Zustand. Dann ist  $h(\vec{a}_n) = h(-\vec{a}_n)$ . Weiter ignorieren wir  $h(\vec{a}_n - \vec{a}_m)$  für die Abstände größer als nächste Nachbarn.

$$\epsilon_{\vec{k}\alpha} = E_\alpha + h' + h(a_1) (2 \cos k_x a_1 + 2 \cos k_y a_2 + 2 \cos k_z a_3)$$

Also *ähnlich* wie das Band von der Theorie der fast freien Elektronen.

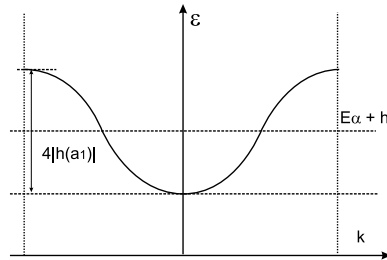


Abbildung 1.34:

Damit die Tight-Binding-Approximation funktioniert, muß der Überlapp der Wellenfunktion zwischen benachbarten Plätzen klein sein, d.h.  $h(a_1)$  klein, d.h. schmale Bandbreite. Für  $N$  isolierte Atome mit dem Energieniveau  $E_\alpha$

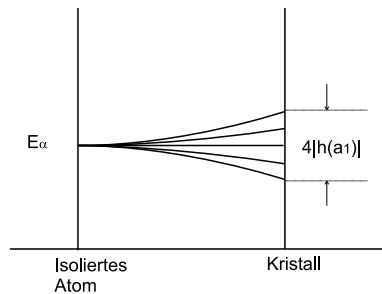


Abbildung 1.35:

gibt es einen  $N$ -fach entarteten Zustand. Im Festkörper überlappen jedoch die Wellenfunktionen und die  $N$ -fache Entartung wird zu einem Band von Zuständen sein, jedes von einem der atomaren Zuständen erzeugt.

Die Blochwelle

$$\psi_{\vec{k}\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{a}_n)$$

ist eine Linearkombination von lokalisierten Orbitalen. Andererseits trägt die Blochwelle Strom durch den Kristall. D.h.: Das "Hopping"-Matrixelement, das die Ursache für die Bewegung eines Elektrons von einem Atom zu nächsten ist, ist verbunden mit  $h(a_1)$ :

$$\text{Strom} \propto \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}\alpha}}{\partial k} \propto \text{Bandbreite}$$

D.h. die Hoppingrate ist mit der Bandbreite verbunden. Daraus folgt: Schmales Band  $\Rightarrow$  geringe Hoppingrate  $\Rightarrow$  kleiner Strom.

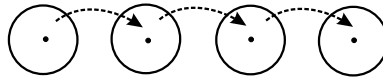


Abbildung 1.36: Tunnel des Elektrons

Hier gibt es ein Problem:

Bei einem Festkörper mit schmalen Band kann die Tight-Binding-Approximation wegen der Korrelation zwischen den Elektronen problematisch werden.

Betrachten wir etwa wieder  $\psi^\pm(\vec{r}) = \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{r}_1) \pm \phi_{1s}(\vec{r} - \vec{r}_2)$ . Zwei Elektronen in solchen Orbitalen haben eine endliche Wahrscheinlichkeit, daß beide Elektronen dasselbe Atom besetzen. In diesem Fall erhalten wir eine Coulombenergie für die Abstoßung. Wenn der Überlapp zwischen den Orbitalen klein ist, dann kann die Überlappenergie die Coulombenergie nicht kompensieren und das molekulare Orbital ist eine schlechte Approximation. Das Blochbild bricht in diesem Fall zusammen und die Elektronen werden an individuellen Atomen lokalisiert.  $\rightarrow$  *Hubbard-Modell*

### 1.5.4 Pseudopotential

Orthogonalisieren wir ebene Welle  $|\vec{k}\rangle$  mit

$$\chi_{\vec{k}} = |\vec{k}\rangle - \sum_{n,\alpha} |\phi_{n\alpha}\rangle \langle \phi_{n\alpha} | \vec{k}\rangle$$

$\alpha$  ist der Index für die Kernorbitale Die  $\chi_{\vec{k}}$  sind nicht orthogonal zueinander. Jeder ist orthogonal zu den Kern-Orbitalen. Weiter bilden die  $\{\chi_{\vec{k}}\}$  eine vollständige Menge von Zuständen im Raum, der orthogonal zu den Kern-Orbitalen ist.

$\chi_{\vec{k}}$  hat Blochform:

$$\chi_{\vec{k}} = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{N}} - \sum_{n,\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{a}_n) \underbrace{\int \phi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{a}_n) \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{N}} d^3r}_{=: c_{\alpha}(\vec{k})}$$

$\frac{\chi_{\vec{k}}}{e^{i\vec{k}\vec{r}}} = \frac{1}{\sqrt{N}} - \sum_{n,\alpha} e^{-i\vec{k}(\vec{r}-\vec{a}_n)} \phi_{\alpha}(\vec{r}-\vec{a}_n) c_{\alpha}(\vec{k})$  hat die Periodizität des Gitters.

Sei nun  $P := \sum_{n,\alpha} |\phi_{\alpha}\rangle \langle \phi_{\alpha}|$  der *Projektionsoperator*, dann ist

$$\chi_{\vec{k}} = (1 - P) |\vec{k}\rangle$$

Sei  $\psi$  die wahre Wellenfunktion. Dann ist:

$$\psi = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} (1 - P) |\vec{k}\rangle = (1 - P) \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle$$

Definieren wir eine *Pseudowellenfunktion*

$$\varphi(\vec{r}) := \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle$$

$$\implies \psi = (1 - P) \varphi \quad (*)$$

Wir konstruieren eine Gleichung vom Schrödinger Typ für  $\varphi$ :

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \\ \implies & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) (1 - P) \varphi(\vec{r}) = E (1 - P) \varphi(\vec{r}) \\ \implies & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) P + EP}_{=: W(E)} \right] \varphi = E \varphi \\ \implies & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W \right] \varphi = E \varphi \end{aligned}$$

$W(E)$  ist definiert als das *Pseudopotential* mit

$$\begin{aligned} W(E) &= V(\vec{r}) - \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \sum_{n,\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle \langle \phi_{n,\alpha}| + E \sum_{n,\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle \langle \phi_{n,\alpha}| \\ &= V(\vec{r}) + \sum_{n,\alpha} (E - E_{n,\alpha}) |\phi_{n,\alpha}\rangle \langle \phi_{n,\alpha}|, \end{aligned}$$

da  $|\phi_\alpha\rangle$  die Schrödingergleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \phi_{n,\alpha} = E_{n,\alpha} \phi_{n,\alpha}.$$

erfüllt.

$W$  hat die folgenden Eigenschaften:

- $W$  ist ein nicht lokales Potential.
- $W$  hängt von  $E$  ab, d.h.  $W$  hängt von den Energieeigenwerten ab, die wir ja gerade finden wollen.
- Die Wellenfunktion  $\varphi$  werden glatt sein und daher muß  $W$  ein schwaches Potential sein.

Beachten wir folgende Punkte:

- $E - E_{n,\alpha} \geq 0$
- Die Eigenwerte von  $\sum_{n,\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle \langle \phi_{n,\alpha}|$  sind 0 und 1. Daraus folgt, daß  $\sum_{n,\alpha} (E - E_{n,\alpha}) |\phi_{n,\alpha}\rangle \langle \phi_{n,\alpha}|$  positiv ist. Andererseits ist  $V(\vec{r})$  in der Kernregion negativ. Es wird erwartet, daß sich diese beiden Teile in etwa herausheben.
- $\varphi$  ist nicht eindeutig, d.h. die Abhängigkeit von  $W$  bzgl.  $E$  ist irrelevant.

Betrachten wir

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W \right) \phi_{n,\alpha} &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \sum_{n',\alpha'} (E - E_{n',\alpha'}) |\phi_{n',\alpha'}\rangle \langle \phi_{n',\alpha'}| \right) \phi_{n,\alpha} \\ &= E_{n,\alpha} \phi_{n,\alpha} + (E - E_{n,\alpha}) \phi_{n,\alpha} \\ &= E \phi_{n,\alpha} \\ \implies \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W \right) \left( \varphi + \sum_{n,\alpha} \phi_{n,\alpha} \right) &= E \left( \varphi + \sum_{n,\alpha} \phi_{n,\alpha} \right) \\ \implies \psi &= (1 - P) \left( \varphi + \sum_{n,\alpha} \phi_{n,\alpha} \right) \end{aligned}$$

Betrachten wir weiter

$$W' := V(\vec{r}) + \sum_{n,\alpha} \lambda_{n,\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle \langle \phi_{n,\alpha}|,$$

wobei wir die  $\lambda_{n,\alpha}$  wählen. Die neue Schrödingergleichung ist

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W'\right)\varphi' = E'\varphi'$$

Multiplizieren wir von links mit  $\psi_{\vec{k}}^*$

$$\langle \psi_{\vec{k}}^* | \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + \sum_{n,\alpha} \lambda_{n,\alpha} \underbrace{|\phi_{n,\alpha}\rangle\langle\phi_{n,\alpha}|}_{\langle\psi_{\vec{k}}^*|\phi_{n,\alpha}\rangle=0, \text{ortogonal}} \right) | \varphi' \rangle = E' \langle \psi_{\vec{k}}^* | \varphi' \rangle$$

$\Rightarrow$

$$E_{\vec{k}} \langle \psi_{\vec{k}}^* | \varphi' \rangle = E' \langle \psi_{\vec{k}}^* | \varphi' \rangle$$

damit ist

$$E_{\vec{k}} = E'$$

Zeigen wir nun:  $\psi_{\vec{k}} = (1 - P)\varphi'$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W'\right)\varphi' = E'\varphi'$$

$$(1 - P) \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + \sum_{n,\alpha} \lambda_{n,\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle\langle\phi_{n,\alpha}| \right) | \varphi' \rangle = E (1 - P) | \varphi' \rangle$$

$$\begin{aligned} P \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right) &= V(\vec{r}) + \sum_{n,\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle\langle\phi_{n,\alpha}| \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \\ &= \sum_{n,\alpha} E_{n,\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle\langle\phi_{n,\alpha}| \end{aligned}$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right) P$$

$$\Rightarrow \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right) (1 - P) | \varphi' \rangle = E (1 - P) | \varphi' \rangle$$

$\Rightarrow (1 - P)\varphi'$  ist Lösung der ursprünglichen Schrödingergleichung.

$\Rightarrow (1 - P)\varphi' = \psi_{\vec{k}}$  Es gilt dennoch:  $W'$  liefert dieselben Energieeigenwerte wie  $W$  und die Wellenfunktion  $\varphi'$ , die man zu  $W'$  erhält, gibt dieselbe wahre Wellenfunktion wie die, die man aus  $W$  und  $\varphi$  erhält.

Wählen wir also die  $\lambda_{n,\alpha}$  derart, daß  $W'$  so schwach wie möglich ist.

$$\begin{aligned} W &= V(\vec{r}) + \sum_{n,\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle\langle\phi_{n,\alpha}| \\ &= \sum_n v(\vec{r} - \vec{a}_n) + \sum_{n,\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle\langle\phi_{n,\alpha}| \\ &= \sum_n \left[ v(\vec{r} - \vec{a}_n) + \sum_{\alpha} |\phi_{n,\alpha}\rangle\langle\phi_{n,\alpha}| \right] \\ &=: \sum_n w_n \end{aligned}$$

$w_n$  ist als das *atomare Pseudopotential* bezeichnet. Diese können benutzt werden, um Eigenschaften eines Kristalls anzufitten. Damit ist es auch möglich, ungeordnete Systeme bzw. Systeme mit Fehlstellen zu beschreiben.

## Andere Methoden, die die Bandstruktur auszurechnen

### Muffin-Tin Methode

Bei dieser Methode wird das Potential  $V(\vec{r})$  wie folgt approximiert:  $V(\vec{r})$  wird als *sphärisch-symmetrisch* innerhalb eines Abstandes  $r_0$  vom Mittelpunkt eines Atoms und in diesem Bereich sei es das atomare Potential. Außerhalb dieser Bereiche wird das Potential als Konstante angenommen. Lösen wir nun die Schrödinger-Gleichung innerhalb des Kugel-symmetrischen Bereiches. Innerhalb dieses Bereichs muß die Lösung proportional zu

$$\sum_{l,m} C_{lm} R_l(|\vec{r} - \vec{a}_n|) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

und außerhalb ist die Lösung ebene Wellen.

$$\chi_{\vec{k}} = \begin{cases} e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{“außerhalb”} \\ e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \sum_{l,m} C_{lm} R_l(|\vec{r} - \vec{a}_n|) Y_{lm}(\theta, \varphi) & \text{“innerhalb”} \end{cases}$$

Wählen wir die konstanten  $C_{lm}$ , so daß die Wellenfunktion an den Rändern stetig ist (man kann zeigen, daß man  $C_{lm}$  nicht so wählen kann, daß die Wellenfunktion an den Rändern auch differenzierbar ist). Die Gesamtwellenfunktion ist nun

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}} \chi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r})$$

Wir hatten ebenfalls gesehen, daß weit weg von der Grenze der BZ die Energie quadratisch in  $k$  ist:

$$\epsilon_{\vec{k}} \cong \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

wobei  $m^*$  die effektive Masse ist. Oder

$$\epsilon_{\vec{k}} \cong \sum_{ij} a_{ij} k_i k_j + \dots,$$

falls keine vollständige Symmetrie vorliegt.

Durch Anwendung eines elektrischen Feld erhalten wir

$$-eE = \hbar \frac{\partial k}{\partial t}$$

(Bloch Oszillation) kein Elektrisches Feld  $\implies$  Gleichgewicht  $\implies$  kein Strom  
 Falls die Symmetrie gebrochen wird ( $\vec{k} \not\leftrightarrow -\vec{k}$ ), etwa durch die Verunreinigung  $\implies$  Strom

$$J = \sum_{\vec{k}_s} n_{\vec{k}_s} e v_{\vec{k}_s} \neq 0$$

Wann ist nun ein Festkörper ein Metall, ein Halbleiter oder ein Isolator? Die hängt von der *Fermi-Energie* ab. Betrachten wir einfache Metalle mit einem Valenzelektron (z.B. *Li*, *Na*) Anzahl von  $\vec{k}$  in 1. BZ = Anzahl der  $Na$  Atome = Anzahl der Elektronen.

Aber ein Elektron hat zwei Spin-Richtungen  $\uparrow \downarrow$ .

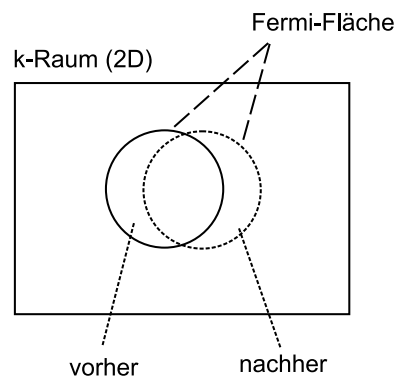


Abbildung 1.37:

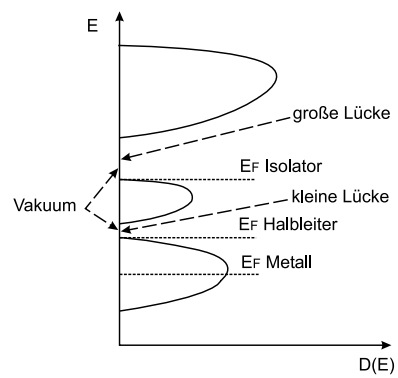


Abbildung 1.38:

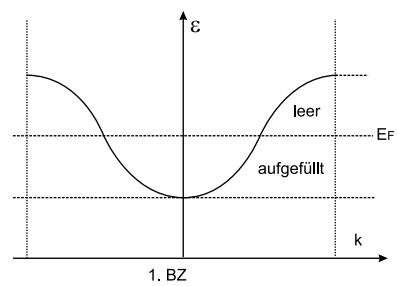


Abbildung 1.39:

Damit ist nur halb der 1. BZ mit Elektronen aufgefüllt.

Was ist nun die *Fermi-Fläche* eines einfachen kubischen Systems mit einem Valenzelektron?

Anzahl der  $Na$  Atome = Anzahl der Elektronen

$N$  Elektronen:

$$V_N = \frac{N}{2} \frac{8\pi^3}{V},$$

wobei  $V$  das Kristallvolumen ist.

$$\frac{4}{3}\pi k_F^3 = \frac{N}{2} \frac{8\pi^3}{V}$$

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}$$



### 1.5.5 Fermi-Statistik für Metalle und Halbleiter

#### Metalle

Wir bleiben nun im Blochbild, d.h. die Elektronen bewegen sich “unabhängig” in einem effektiven Potential  $V(\vec{r})$ . Dieses Potential beinhaltet approximativ die Elektron-Elektron Wechselwirkung sowie die Elektron-Gitter Wechselwirkung. Seien nun die Elektronenergie  $\epsilon_{\vec{k}s}$  gegeben, dann können wir die Blochelektronen als nicht wechselwirkende Teilchen, also als ein ideales Fermigas behandeln. Solange wir nur die Änderungen in der Energie betrachten, können wir  $\epsilon_{\vec{k}s}$  als die Energie eines Elektrons nehmen. (Mittlere) Energie eines idealen Gases bei der Temperatur T:

$$\langle E \rangle_T := \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon,$$

mit der *mittleren Besetzungszahl*

$$f(\epsilon) = \left[ e^{\beta(\epsilon - \mu)} \right]^{-1}$$

$\mu$  ist als *Fermi Level* (Fermi Potential, chemische Potential) definiert und  $D(\epsilon)$  ist die *Ein-Elektron Zustandsdichte*.

Die gesamte Teilchenzahl ist:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon.$$

Wir wollen nun Integrale von der folgenden Form berechnen:

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \\ &= \underbrace{[G(\epsilon) f(\epsilon)]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{+\infty} G(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon, \end{aligned}$$

wobei  $G(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} g(\epsilon') d\epsilon'$ ,  $G(-\infty) = 0$ ,  $f(+\infty) = 0$  Nach der Ableitung

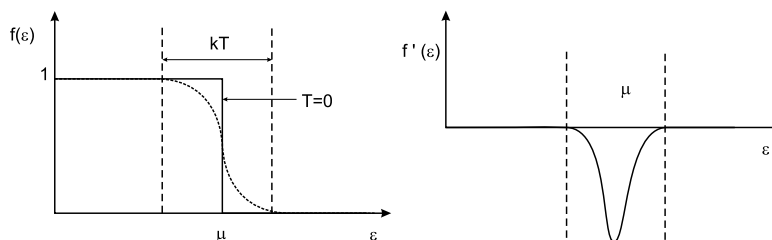


Abbildung 1.40:

von  $f(\epsilon)$  ist es klar, daß wir nur in der Nähe von  $\mu$  zu untersuchen brauchen. Mit der Entwicklung von  $G$  um  $\mu$

$$G(\epsilon) = G(\mu) + (\epsilon - \mu) G'(\mu) + \frac{1}{2} (\epsilon - \mu)^2 G''(\mu) + \dots$$

erhalten wir das Integral

$$\begin{aligned} I &= G(\mu) + G''(\mu) \frac{(kT)^2 \pi^2}{2 \cdot 3} + O(T^4) \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon + \frac{(kT)^2}{6} \pi^2 g'(\mu). \end{aligned}$$

(Das Integral von  $(\epsilon - \mu) G'(\mu) f'(\epsilon)$  ist gleich null wegen der Antisymmetrie um  $\epsilon = \mu$ .)

Somit gilt für die Anzahl der Teilchen

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon + \frac{(kT)^2}{6} \pi^2 D'(\mu) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \\ \implies &\underbrace{\int_{-\infty}^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon - \int_{-\infty}^{\mu} D(\epsilon) d\epsilon}_{\approx (\epsilon_F - \mu) D(\mu)} = \frac{(kT)^2}{6} \pi^2 D'(\mu) \end{aligned}$$

$$\mu \simeq \epsilon_F - \frac{(kT)^2}{6} \pi^2 \frac{D'(\mu)}{D(\mu)}$$

Hier haben wir angenommen, daß  $D(\epsilon)$  eine sich wohlverhaltende Funktion bei  $\epsilon = \mu$  ist, d.h.  $D'(\mu)$  existiert. Dies kann zu Schwierigkeit führen, falls die Fermienergie in der der Bandkante liegt.

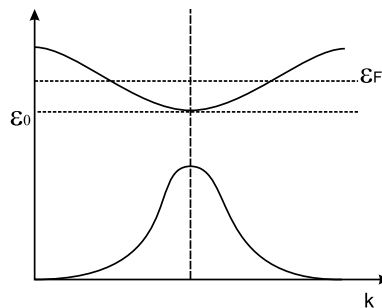


Abbildung 1.41:

$$\epsilon_k - \epsilon_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \implies \frac{dk}{d\epsilon} = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} \frac{1}{2}} (\epsilon_k - \epsilon_0)^{-1/2}$$

$$D(\epsilon) d\epsilon = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

$$D(\epsilon) = \frac{8\pi V}{(2\pi)^3} k^2 \frac{dk}{d\epsilon}$$

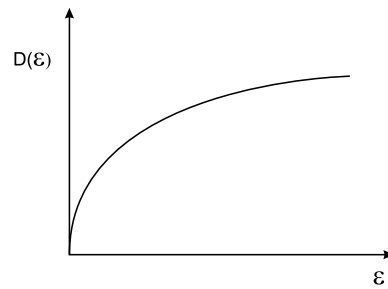


Abbildung 1.42:

$$\begin{aligned}
 D(\epsilon) &= \frac{V}{\pi^2} k^2 \frac{dk}{d\epsilon} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\epsilon_k - \epsilon_0)^{1/2}
 \end{aligned}$$

$$D(\epsilon) \sim (\epsilon_k - \epsilon_0)^{1/2}$$

$$\implies D'(\epsilon) \sim (\epsilon_k - \epsilon_0)^{-1/2}$$

Also,  $D'(\epsilon)$  ist singulär ab der Bandkante! Wenn  $\epsilon_F$  sehr Nahe an der Bandkante ist, dann bricht die Entwicklung bis  $T^2$  zusammen. Wenn  $\epsilon_F - \epsilon_0 \leq kT$ , dann kann die Entwicklung nicht benutzt werden und wenn  $\epsilon_F - \epsilon_0 \ll kT$ , dann funktioniert die Boltzmann-Verteilung gut für Elektronen im Leitungsband (*klassisches Limes*)

Wir rechnen nun noch die spezifische Wärme eines Metalls aus. Dazu

$$\begin{aligned}
 C_v &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_T \\
 &= \frac{\partial}{\partial T} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \\
 &= \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \\
 &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \frac{(kT)^2}{6} \pi^2 \frac{d}{d\epsilon} [\epsilon D(\epsilon)]_{\epsilon=\mu} \right]
 \end{aligned}$$

$$C_v \sim T$$

Vergleich mit der Debye-Theorie:

$$\begin{aligned}
 C_v &\sim T^3, & T &\approx 0 \\
 C_v &= \text{Konstante}, & T &\text{hoch}
 \end{aligned}$$

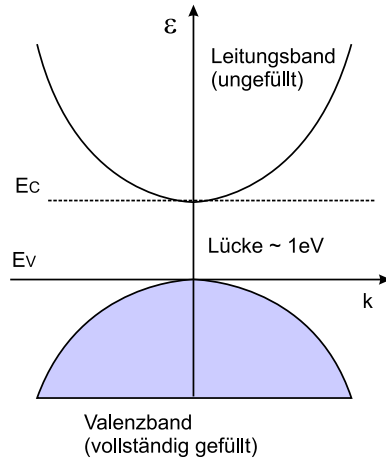


Abbildung 1.43: Energieband von dem Halbleiter

### Halbleiter

Bei  $T = 0$  ist der Valenzband vollständig von Elektronen besetzt, dagegen ist der Leitungsband vollständig ungefüllt. Die Anzahl der Elektronen ist  $N_0$  mit

$$N_0 = \int_{-\infty}^{E_V} D(\epsilon) d\epsilon$$

Bei anderer Temperatur  $T \neq 0$  kann man die Anzahl der Elektronen  $N_T$  durch die Fermi-Statistik ableiten

$$N_T = \int_{-\infty}^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{E_V} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon + \int_{E_C}^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

Da die Anzahl der Elektronen immer gleich sein soll ( $N_0 = N_T$ ), gilt

$$\int_{-\infty}^{E_V} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_{E_C}^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon,$$

wobei  $\int_{-\infty}^{E_V} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon =$  Anzahl der fehlenden Elektronen im Valenzband  
 $=$  Anzahl der *Löcher* und

$\int_{E_C}^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon =$  Anzahl der Elektronen im Leitungsband ist.

$$1 - f(\epsilon) = 1 - \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

Interpretation:  $-\underbrace{(\epsilon - \mu)}_{\text{Elektronen}} = \epsilon_{\text{Loch}} - \mu_{\text{Loch}}$

$$\Rightarrow \int_{\tilde{E}_V}^{\infty} D(\epsilon_{\text{Loch}}) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\text{Loch}} - \mu_{\text{Loch}})} + 1} d\epsilon_{\text{Loch}} = \int_{E_C}^{\infty} D(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} d\epsilon,$$

wobei  $\tilde{E}_V = -E_V + \text{const}$  ist. Aus der bisherigen Diskussion folgen zwei Punkte:

- Löcher gehorchen der Fermi-Statistik
- $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T$

Bei  $T \neq 0$  gilt  $f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \Rightarrow f(\mu) = \frac{1}{2}$  und damit liegt  $\mu$  in der Bandlücke.

Eigenschaften von dem Löcher:

- Ladung:  $e' = +|e|$
- Impuls:  $\vec{p}' = -\vec{p}$
- Energie:  $\epsilon_{Loch}(\vec{p}) = \text{Konstante} - \epsilon(\vec{p})$
- Fermi-Potential:  $\mu_{Loch} = \text{Konstante} - \mu$

Und die Anzahl der Elektronen ( $N_e$ ) und der Löcher ( $N_{Loch}$ ) muß in diesem Fall (*intrinsisch*, ohne *Donator* oder *Akzeptor*) immer gleich sein.

Nun gilt

$$\begin{aligned} N_e &\stackrel{*}{=} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{\epsilon_0}^{\infty} \sqrt{\epsilon - \epsilon_0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} d\epsilon \\ &\stackrel{**}{\approx} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{\epsilon_0}^{\infty} \sqrt{\epsilon - \epsilon_0} e^{-\beta(\epsilon-\mu)} d\epsilon \\ &= 2 \left(\frac{2m_e^* kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\beta(\epsilon_0-\mu)} \end{aligned}$$

(\*) Dabei wird  $E_V = 0$  gesetzt und  $\epsilon_0 = E_C - E_V = E_C$ .

(\*\*)  $E_0 \approx 1eV$ ,  $kT \approx 0.025eV$

$$\begin{aligned} N_{Loch} &\approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^0 \sqrt{-\epsilon} e^{-\beta(\mu-\epsilon)} d\epsilon \\ &= 2 \left(\frac{2m_p^* kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\beta\epsilon_0} \end{aligned}$$

Aus  $N_e = N_{Loch}$  erhalten wir

$$\mu = \frac{1}{2}\epsilon_0 + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_p^*}{m_e^*}$$

Für  $m_p^* = m_e^* \Rightarrow \mu = \epsilon_F$ , also in der Mitte der Löcher.

Zum Schluß noch eine Ergänzung von den *dotierten* Halbleiter:

- *N-Typ* Halbleiter:
  - fünfwertige *P* (Phosphor), *As* (Arsen) dotiert in vierwertigen *Si* oder *Ge*

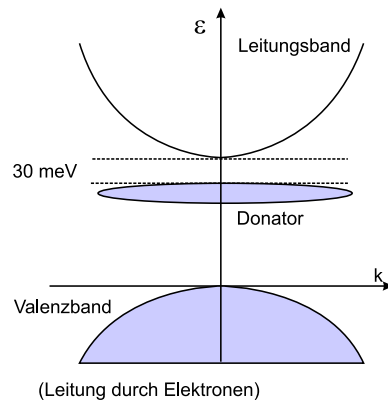


Abbildung 1.44: N-Typ Halbleiter

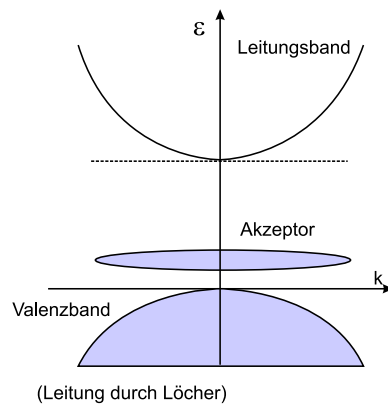


Abbildung 1.45: P-Typ Halbleiter

- Sie werden als *Donator* bezeichnet.
- Leitung durch Elektronen
- *P-Typ* Halbleiter
  - dreiwertige *B* (Bor) in *Si* oder *Ge*
  - Sie werden als *Akzeptor* bezeichnet.
  - Leitung durch Löcher