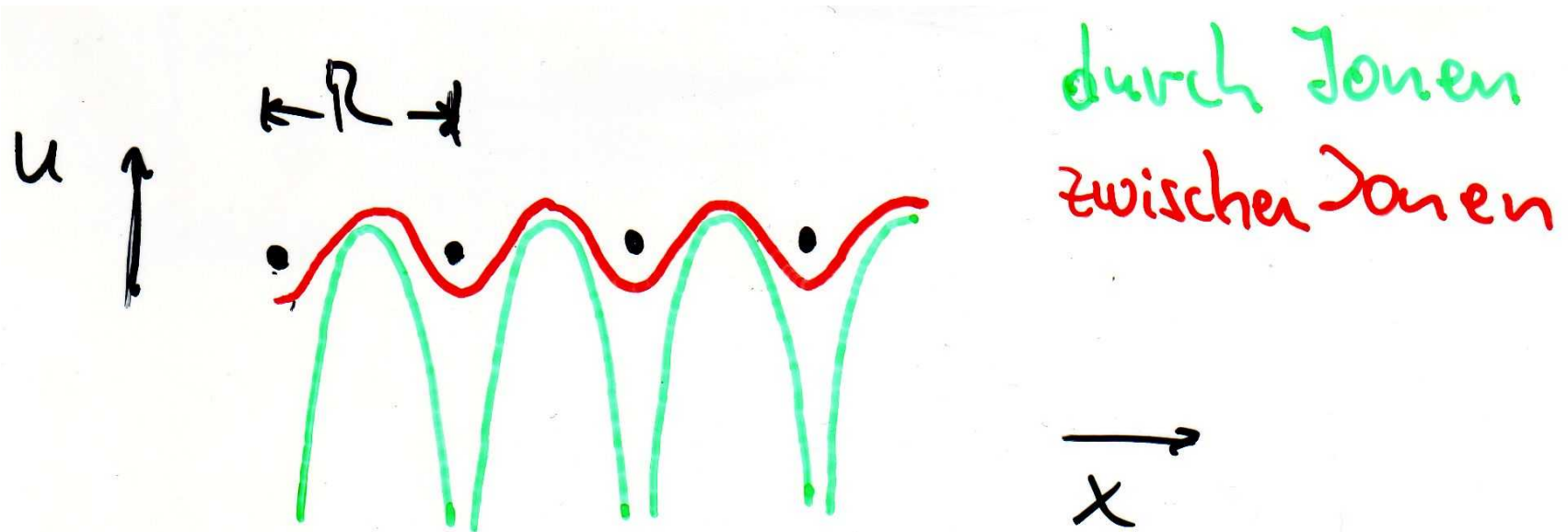


Blochzustände

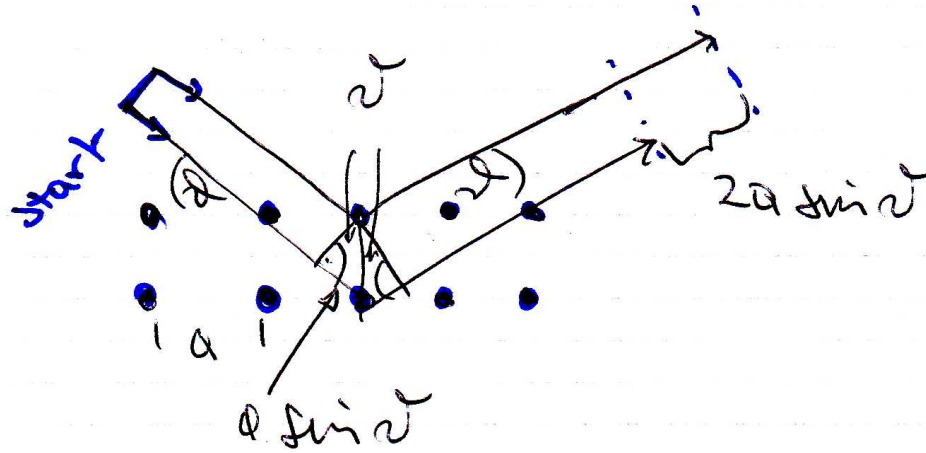
Woher kommen die Bandlücken?



- Eigenschaften von Elektronenzuständen in Bravaisgittern
- Modell nahezu freier Elektronen (NFE)

Qualitative Vorüberlegung

Röntgenbeugung: stehende Röntgenwellen



$$n \lambda = 2 a \sin(\theta)$$

Jetzt Elektron im Festkörper:

E klein d.h. Elektronen im Inneren der 1. BZ:

- $\lambda = h / p$ groß → 'spürt' einzelne Ionenrümpfe nicht
- freie Ausbreitung im Kristall
- im k -Raum ist $E = \text{const.}$ auf Freie-Elektronen-Kugelflächen

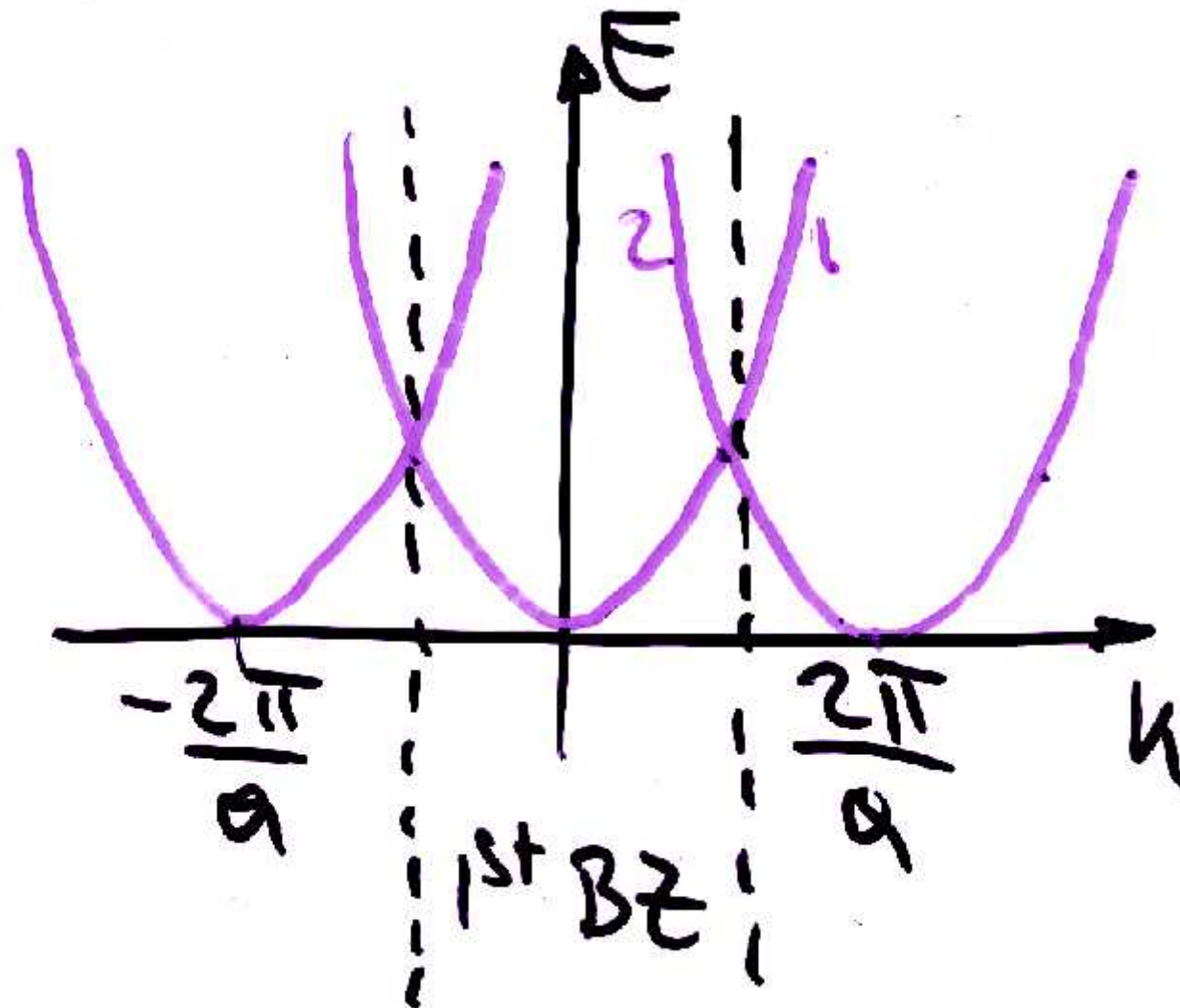
Wenn aber $\lambda \approx a$ (m. a. W.: \mathbf{k} auf Rand einer BZ):

- Bragg Reflektion

Beugung entspricht Vervielfachung der Dispersionsparabel

An Rändern der Brillouinzone: Schnittpunkte

bei $|k| = G/2 = \pi/a$: entartete Wellen



Ψ am Rand der BZ ist Superposition (mindestens) zweier Wellen

sei $V = 0$, dann bei $k = G/2$:

$$\psi_1 \sim \exp(i G/2 x)$$

$$\psi_2 \sim \exp(i (G/2 - G) x) = \exp(-i G/2 x)$$

Überlagerungen:

$$\psi^+ \sim \exp(i G/2 x) + \exp(-i G/2 x) \sim \cos(\pi x/a)$$

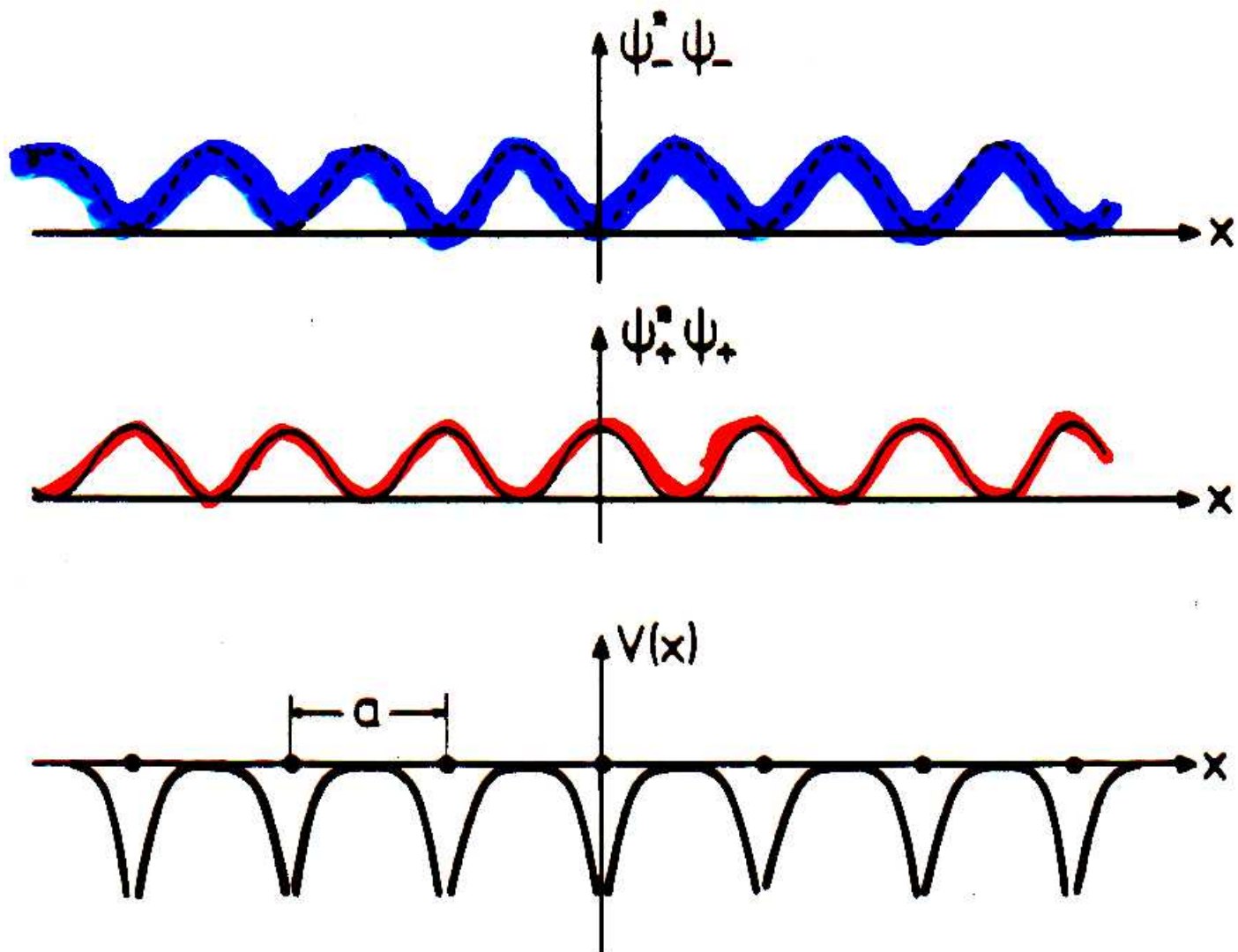
$$\psi^- \sim \exp(i G/2 x) - \exp(-i G/2 x) \sim \sin(\pi x/a)$$

ψ^+, ψ^- sind Stehwellen (vgl. Beugung à la Bragg)

$$\rho^+ \sim |\psi^+|^2 \sim \cos^2(\pi x/a)$$

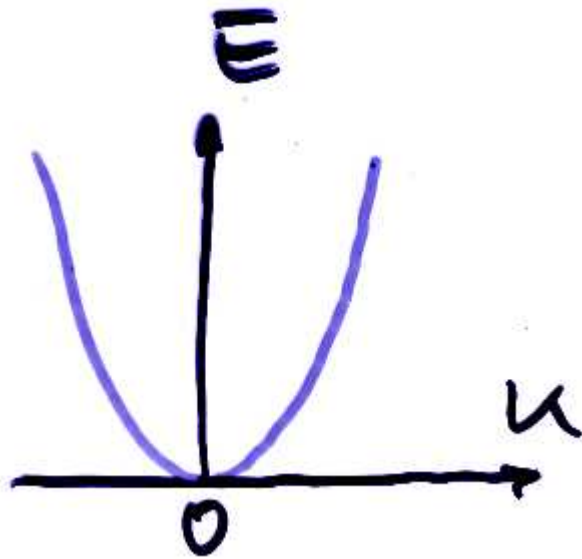
$$\rho^- \sim |\psi^-|^2 \sim \sin^2(\pi x/a)$$

$E^+ < E^-$ oder $E^- < E^+$?

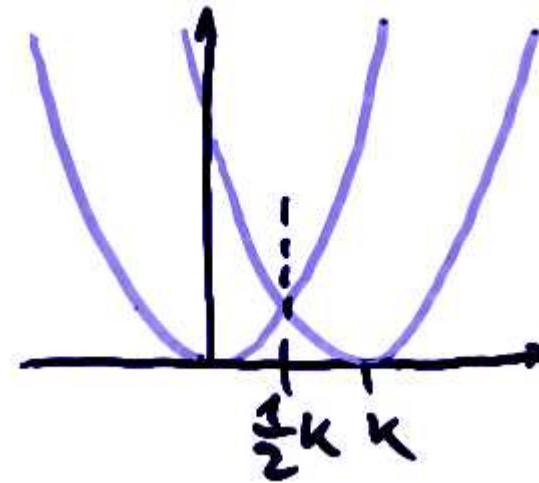


- Ψ^+ : charge density largest at cores
 - Ψ^- : " " " between "
- Ψ^+ has lower energy than Ψ^-
- ⇒ energy gap + bands

Free electrons

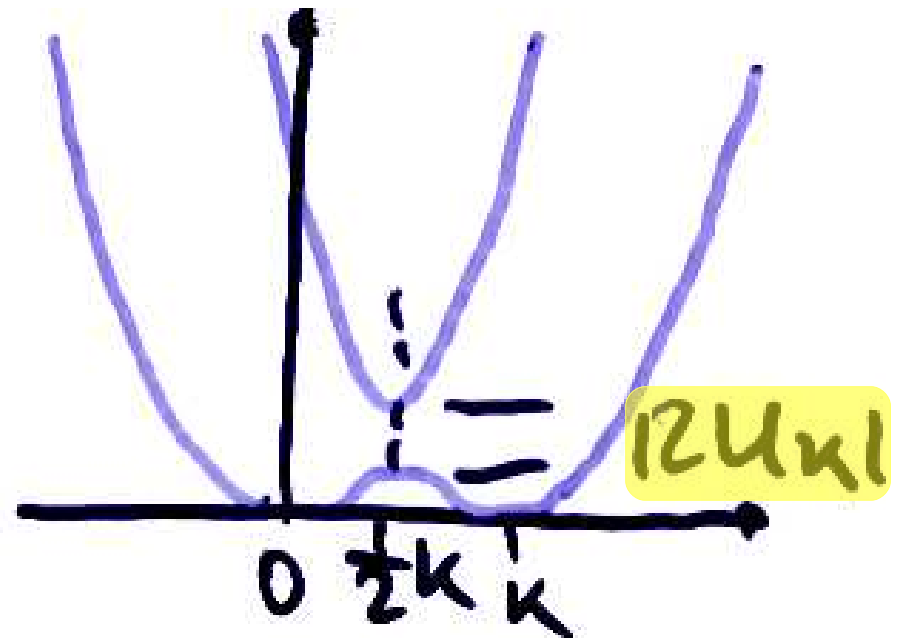


Periodic potential ≈ 0

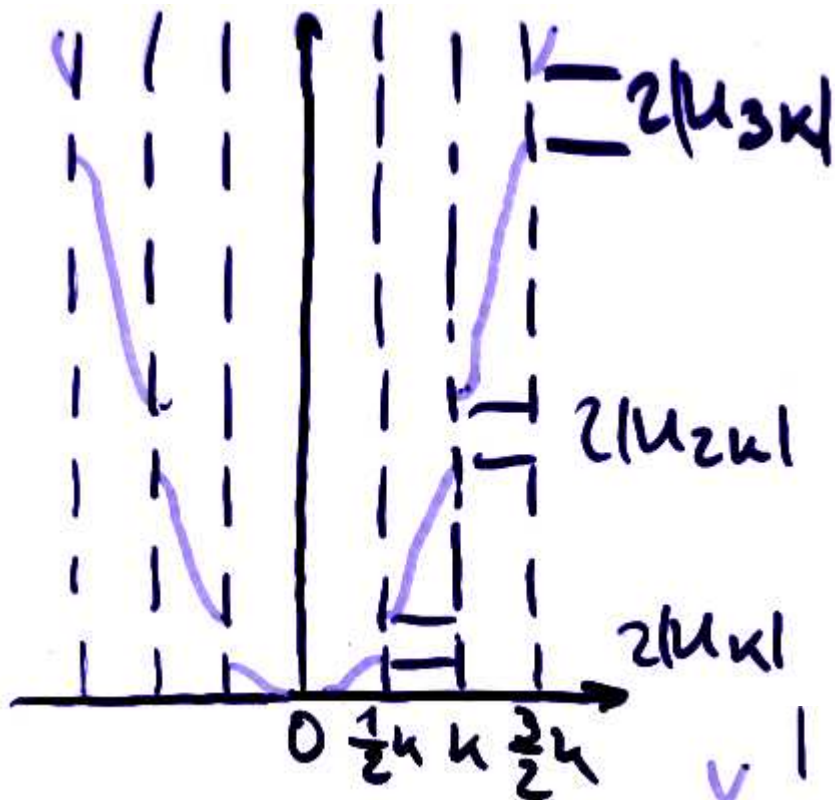
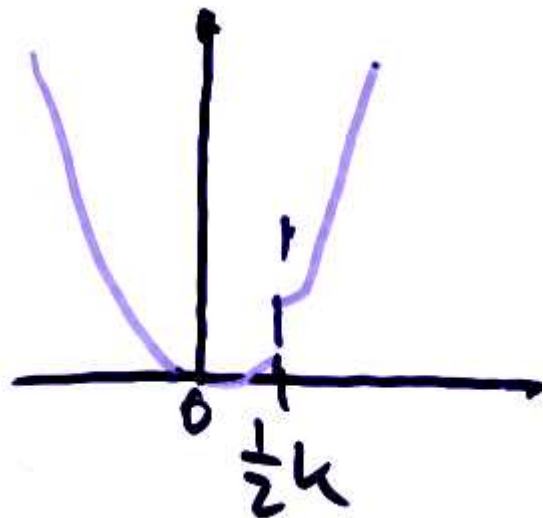


Potential $\neq 0$
Degeneracy lifted

$E(k) \perp$ BZ edge



Effect of parabola at K on $E(k)$



Effect of $2K, 3K \dots$ on $E(k)$

Gap

Band

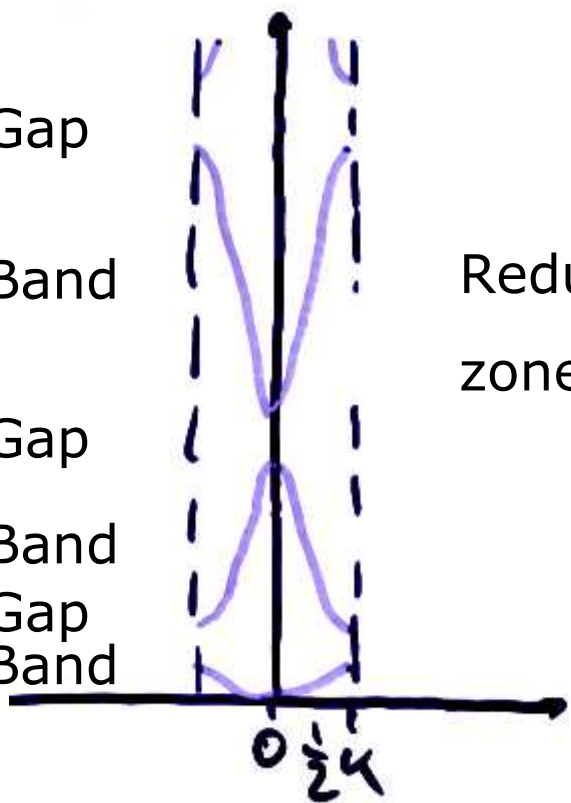
Gap

Band

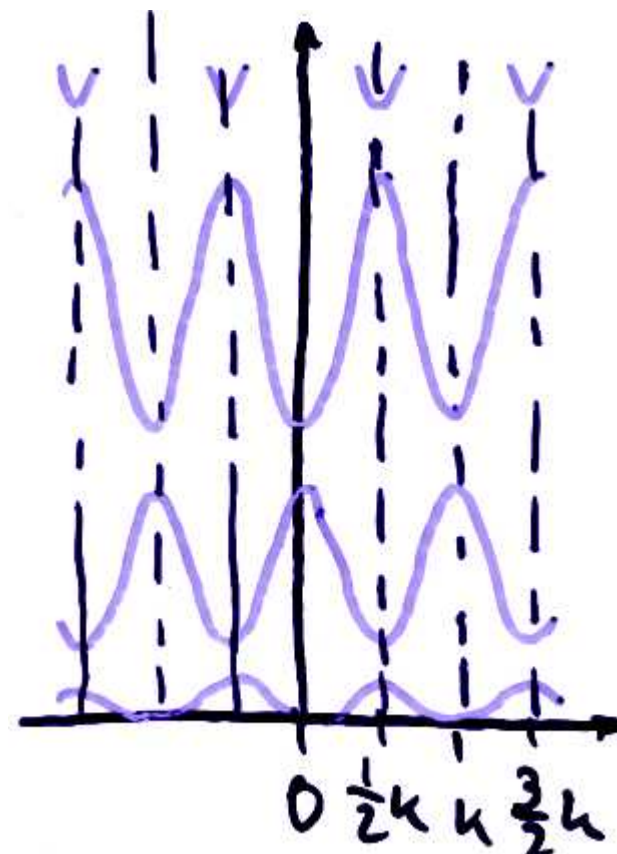
Gap

Band

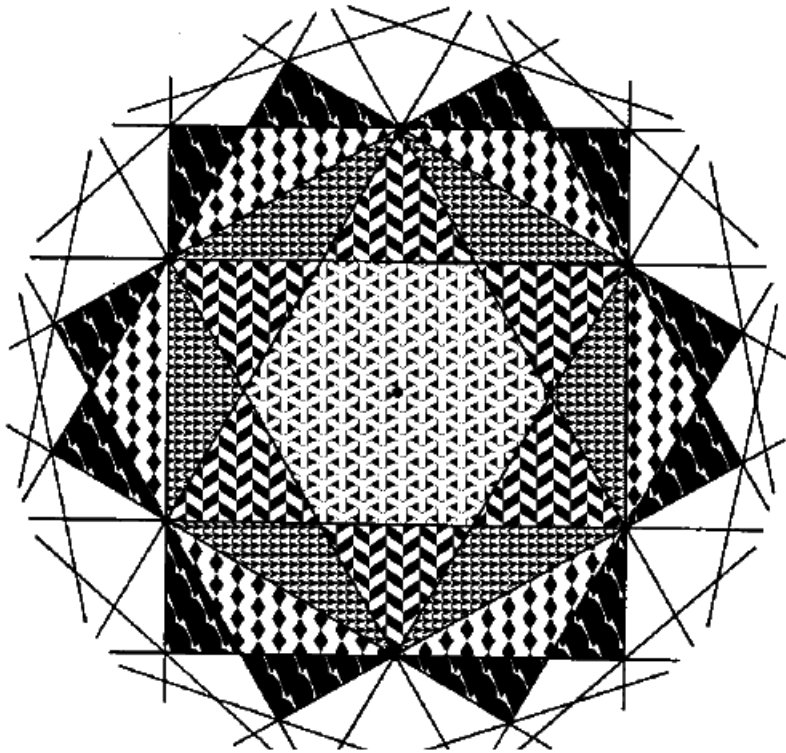
Reduced zone scheme



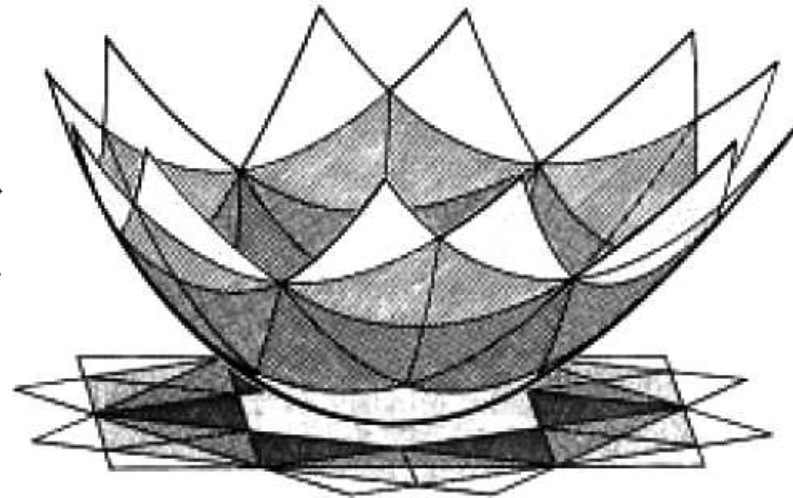
repeated zone scheme



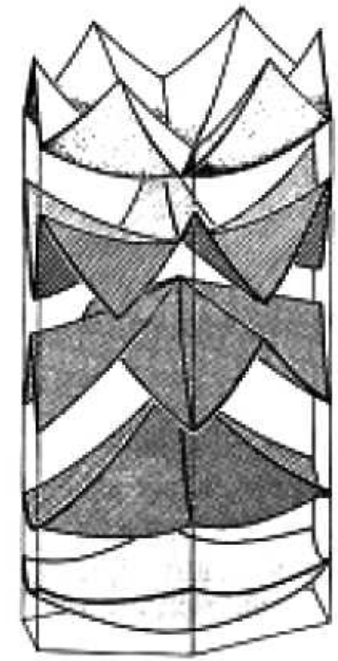
Brillouin-Zonen des
hex Gitters in 2D



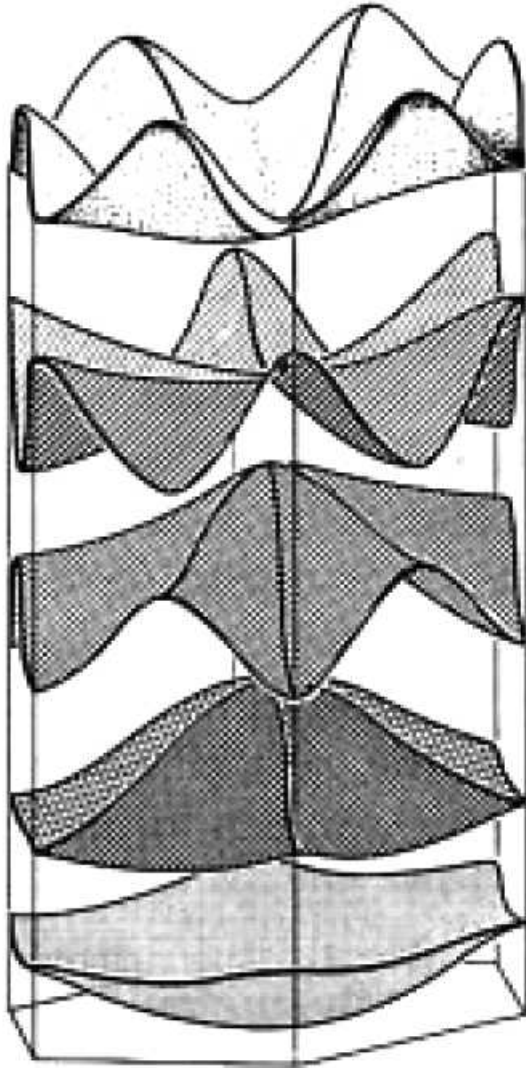
Energieparaboloid
freier Elektronen



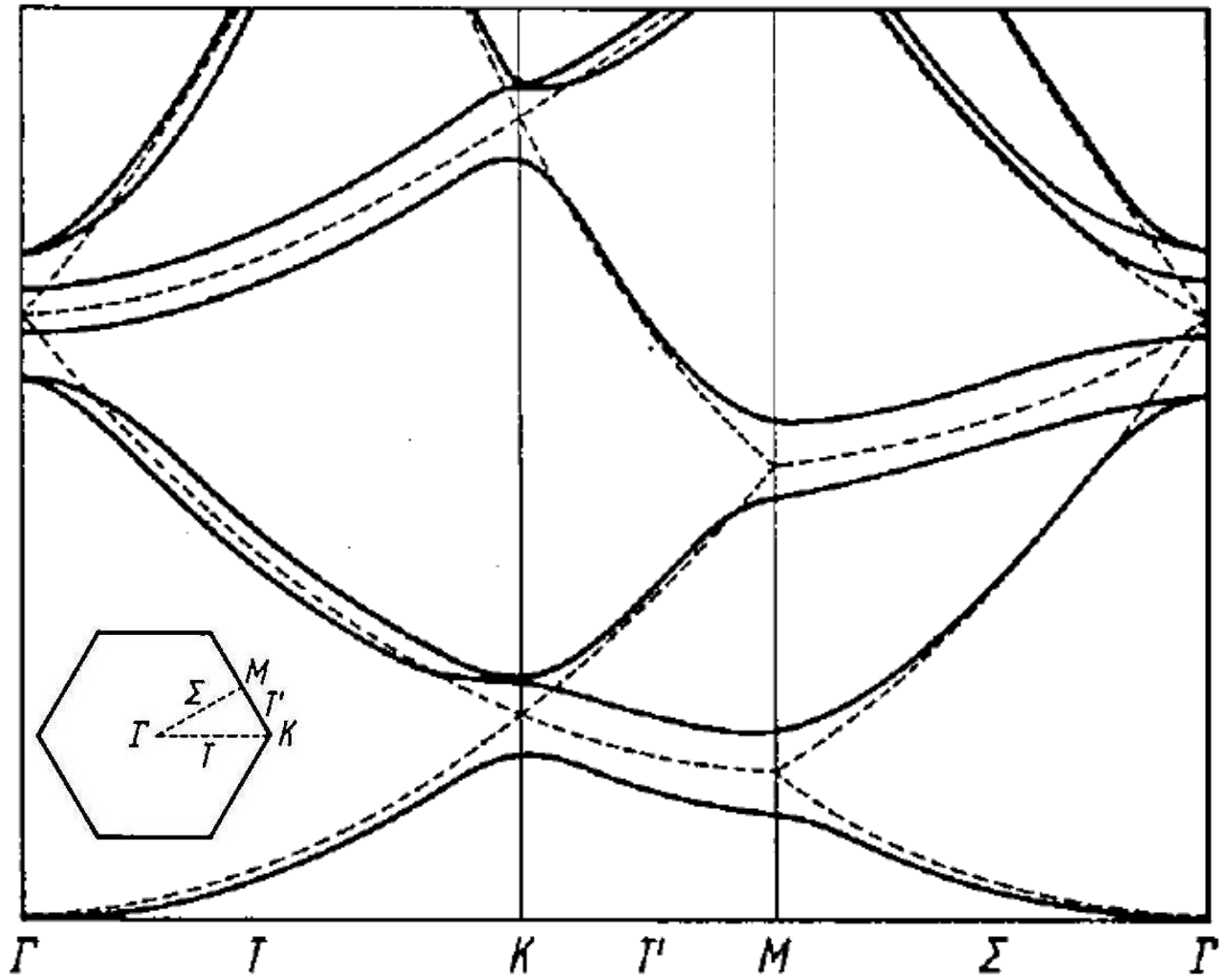
Reduktion auf die
1. Brillouinzone



Einfluss eines schwachen Gitterpotentials



Energiespektrum längs Symmetrierichtungen



Formalere Beschreibung: Elektronen in einem gitterperiodischen Potential

Felix Bloch (1905 – 1983)



Geboren in Zürich

1924 bis 1927 Studium ETHZ

Wechsel zu Werner Heisenberg, U Leipzig

1928 Doktorarbeit zum Verhalten von Elektronen in Kristallgittern

Assistent bei Wolfgang Pauli in Zürich

1929 Niederlande, 1931 Kopenhagen mit Bohr

1931 Sowjetunion

1932 Habilitation, Assistent bei Heisenberg in Leipzig

1933 emigriert (CH, diverse europäische Länder)

1934 USA, Stanford University bis 1971

Manhattan-Projekt

Radartechnik

Nach 2. Weltkrieg: Ferromagnetismus

1946 mit W.W. Hansen & M.E. Packard: NMR

dafür **1952 Nobelpreis**

1954/1955 erster Generaldirektor des CERN

Elektronen in periodischem Potential der Ionen und anderen Elektronen
Näherung: unabhängige Elektronen, d. h. eff. Einelektronen-Potential U

$$U(\vec{r})=U(\vec{r}+\vec{R}) \quad \text{für } \vec{R} \text{ aus DL}$$

Ziel: allgemeine Eigenschaften möglicher Wellenfunktionen

U periodisch, also auch $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r})$ selbst für nicht-ww Teilchen schwer zu lösen

obige Symmetrie nutzen!

Verführerisch & falsch: $\Psi(\vec{r}+\vec{R})=\Psi(\vec{r})$

(Gegenbsp.: $U=0$ hat nicht nur Lösung $\Psi(\vec{r}) = const.$, sondern auch $\Psi(\vec{r}) \sim \exp(i\vec{k}\vec{r})$)

Blochtheorem:

für \vec{R} aus Bravaisgitter

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r})u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

mit

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Das heißt: Wellenfunktion kann geschrieben werden als Produkt einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion.

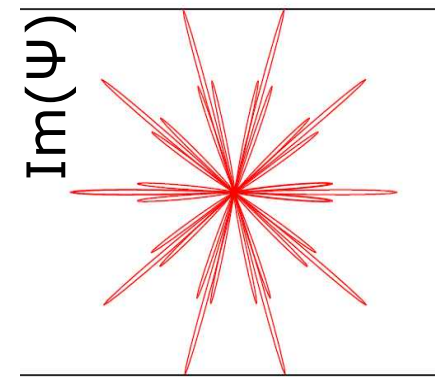
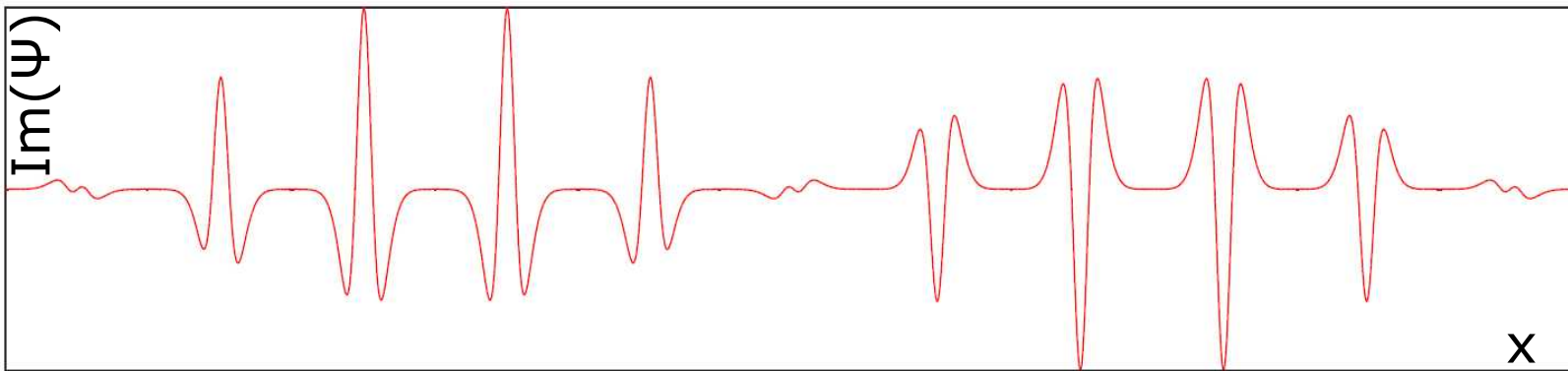
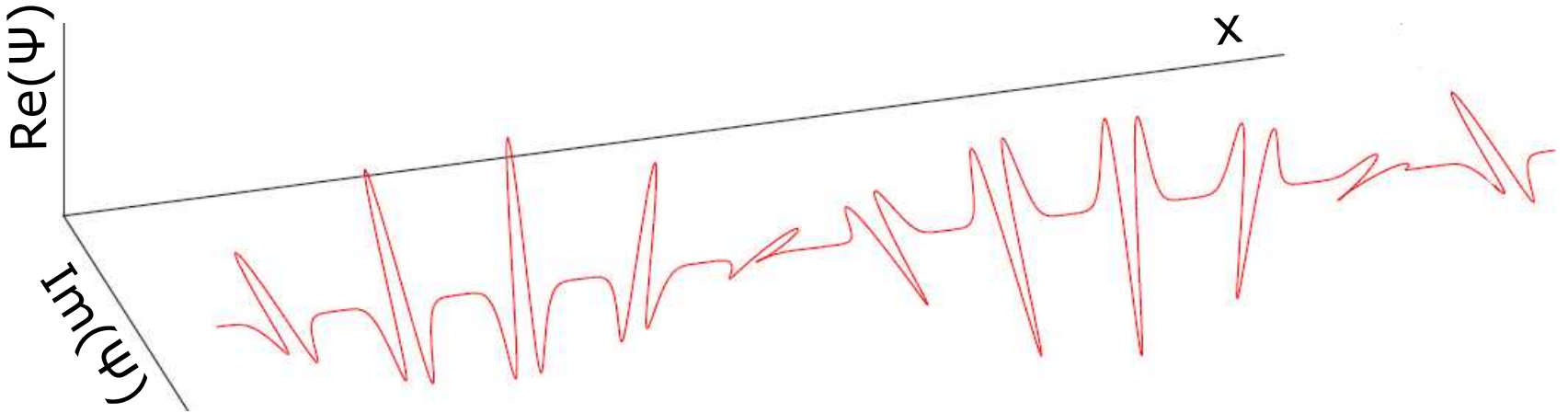
Eigenzustände von H so wählbar, dass es Quantenzahl \mathbf{k} gibt.

Folgerung:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = \underbrace{\exp(i\vec{k}\vec{R})}_{|\dots| = 1} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

Elektronen, die diese SGI erfüllen heißen Blochelektronen; falls $U \rightarrow 0$: freie El.

Ein Blochzustand



$\exp(ikr)$ moduliert die Phase von Zelle zu Zelle, nicht den Betrag

Beweis:

Period. Randbedingungen für Wellenfkt.: Ψ als Fourierreihe darstellbar

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad \vec{q} \text{ zunächst beliebig}$$

$U(\mathbf{r})$ gitterperiodisch, seine Fourierreihe enthält nur $\vec{K} \in REL$

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} \exp(i\vec{K}\vec{r})$$

In SGl. ergeben sich folgende Terme:

$$\text{kin. En.:} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r})$$

$$\text{pot. En.:} \quad U\Psi = \left(\sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} \exp(i\vec{K}\vec{r}) \right) \left(\sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \right)$$

$$U\Psi = \sum_{\vec{K}, \vec{q}} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}} \exp(i(\vec{K} + \vec{q})\vec{r})$$

Subst. $\vec{K} + \vec{q} \rightarrow \vec{q}'$

$$U\Psi = \sum_{\vec{K}, \vec{q}'} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}' - \vec{K}} \exp(i\vec{q}'\vec{r})$$

Subst. $\vec{q}' \rightarrow \vec{q}, \vec{K} \rightarrow \vec{K}'$

In SGI. einsetzen: $E\Psi = H\Psi$

$$E \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r}) + \sum_{\vec{K}', \vec{q}} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q} - \vec{K}'} \exp(i\vec{q}\vec{r})$$

$$0 = \sum_{\vec{q}} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - E \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q} - \vec{K}'} \right\}$$

Ebene Wellen = VONS, also nur erfüllbar \mathbf{q} wenn $\{\dots\} = 0$

Subst. $\vec{q} \rightarrow \vec{k} - \vec{G}$ \mathbf{G} so wählen, dass \mathbf{k} in 1. BZ liegt

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

$\vec{K}' \in REL$, also auch $\vec{K} - \vec{G} \in REL$: $\vec{K}' \rightarrow \vec{K} - \vec{G}$

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

Das ist immer noch die SGL., "vereinfacht" für gitterperiodisches U

Interpretation:

$U_{\vec{K}}$ sind die bekannten Fourierkomponenten des Potentials U

(*) verknüpft für jedes \mathbf{k} in 1. BZ die unbekannt

Fourierkoeffizienten der Wellenfunktion $c_{\vec{k}}, c_{\vec{k} - \vec{G}}, c_{\vec{k} - \vec{G}'}, \dots$

$\mathbf{G}, \mathbf{G}', \dots$ sind dabei alle Vektoren des REL

Also ist für jedes \mathbf{k} in 1. BZ ein Gl.system zu lösen,

um die Fourierkoeffizienten \mathbf{c}_{\dots} von Ψ zu bestimmen

Für jedes κ hat ψ also nur Komponenten bei $\vec{\kappa}$, $\vec{\kappa}-\vec{G}$, $\vec{\kappa}-\vec{G}'$, ...
(Schnittpunkte der Parabeln)

Also gilt

$$\Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{\kappa}-\vec{G}} \exp(i(\vec{\kappa}-\vec{G})\vec{r})$$

$$\Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{\kappa}\vec{r}) \sum_{\vec{G}} c_{\vec{\kappa}-\vec{G}} \exp(-i\vec{G}\vec{r})$$

$$\Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{\kappa}\vec{r}) \times \text{gitterperiodische Funktion } u(\vec{r})$$

q.e.d.

$\mathbf{\kappa}$ ist analog zu \mathbf{k} im Sommerfeldmodell

$\hbar \vec{\kappa}$ ist Kristallimpuls, erfüllt Erhaltungssätze -
aber kein Impuls, denn es ist kein Eigenwert des Impulsoperators

$$\hat{\vec{p}} \Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r})$$

$$= \frac{\hbar}{i} \nabla (\exp(i \vec{\kappa} \vec{r}) u_{\vec{\kappa}}(\vec{r}))$$

$$= \hbar \kappa \Psi_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) + \frac{\hbar}{i} \exp(i \vec{\kappa} \vec{r}) \nabla u_{\vec{\kappa}}(\vec{r})$$

 i. A. nicht 0

Bandlücke am Rand der 1. BZ

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

Formal kann man schreiben:

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

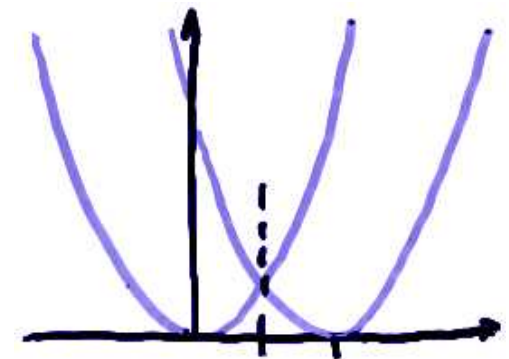
Nun schwaches Potential (nearly free electron model)

Näherungslösung ($U = 0$):
$$E \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2$$

Nenner wird 0, wenn $\kappa^2 \approx (\vec{k} - \vec{G})^2$ i.e. κ liegt auf Braggenebene

(vgl Beugung)

Dort $c_{\vec{k} - \vec{K}}$ maximal. Also: Am Zonenrand
wird $c_{\vec{k} - \vec{K}}$ für alle entarteten Parabeln maximal
Also: endlich viele Gleichungen



Einfachster Fall: 2 Parabeln entartet

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

Für $G=0$:

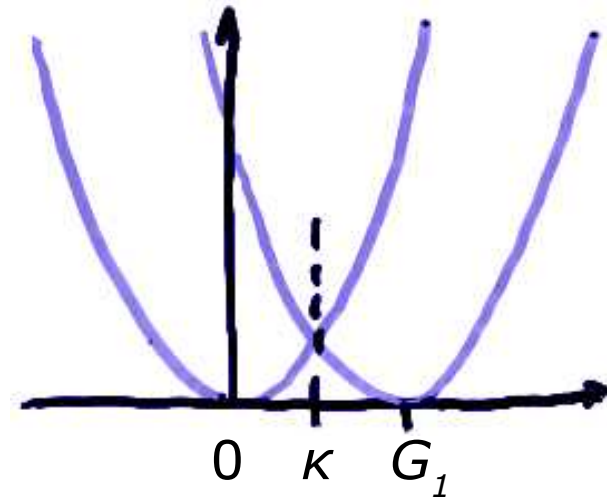
$$0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} c_{\vec{k} - \vec{K}} \quad \text{Alle klein, außer für } K=G_1$$

$$0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) c_{\vec{k}} + U_{\vec{G}_1} c_{\vec{k} - \vec{G}_1} \quad (1)$$

Für $G=G_1$:

$$0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_1)^2 - E \right) c_{\vec{k} - \vec{G}_1} + \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K} - \vec{G}_1} c_{\vec{k} - \vec{K}} \quad \text{Alle klein, außer für } K=0$$

$$0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_1)^2 - E \right) c_{\vec{k} - \vec{G}_1} + U_{-\vec{G}_1} c_{\vec{k}} \quad (2)$$



$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E & U_{\vec{G}_1} \\ U_{-\vec{G}_1} & \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_1)^2 - E \end{vmatrix} = 0$$

Def. $E_{\vec{k}}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ und $E_{\vec{k} - \vec{G}_1}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} (k - \vec{G}_1)^2$ (freie e Lsgen.)

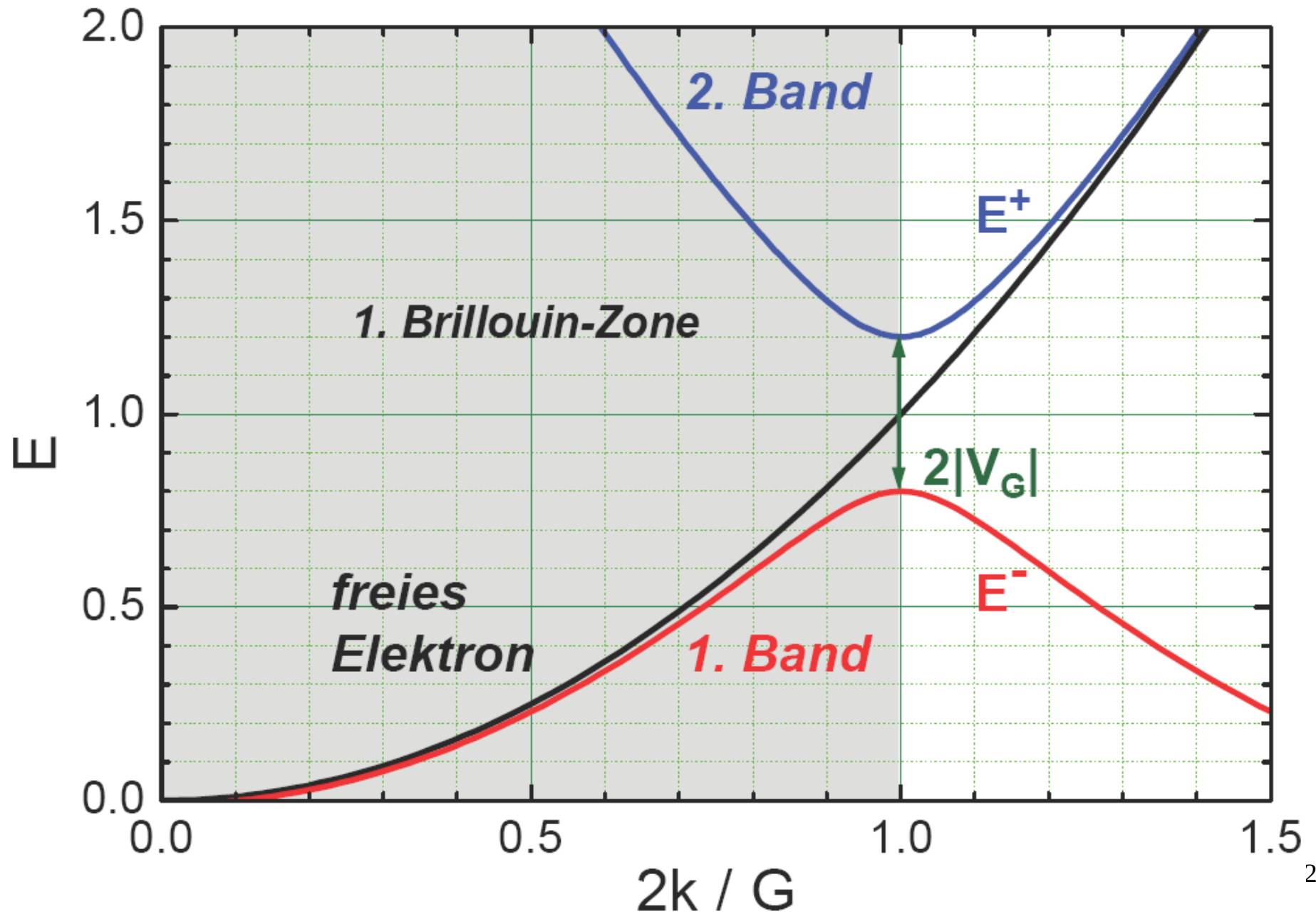
$$E^\pm = \frac{1}{2} (E_{\vec{k} - \vec{G}_1}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(0)}) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (E_{\vec{k} - \vec{G}_1}^{(0)} + E_{\vec{k}}^{(0)})^2 + |U_{\vec{G}_1}|^2}$$

($U_{G1} = U_{-G1}^*$ genutzt)

BZ-Rand: $E_{\vec{k}}^{(0)} = E_{\vec{k} - \vec{G}_1}^{(0)}$

Bandlücke: $\Delta E = E^+ - E^- = 2|U_{\vec{G}_1}|$

Dispersion am Rand der 1. BZ



Lage von Isoenergielinien am Zonenrand

$$\nabla_{\vec{\kappa}} E^{\pm} = \nabla_{\vec{\kappa}} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m} [(\vec{\kappa} - \vec{G}_1)^2 + \kappa^2] \pm \nabla_{\vec{\kappa}} \sqrt{\frac{1}{4} (E_{\vec{\kappa}-\vec{G}_1}^{(0)} - E_{\vec{\kappa}}^{(0)})^2 + |U_{\vec{G}_1}|^2}$$

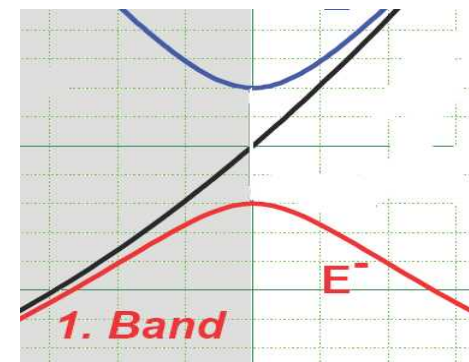
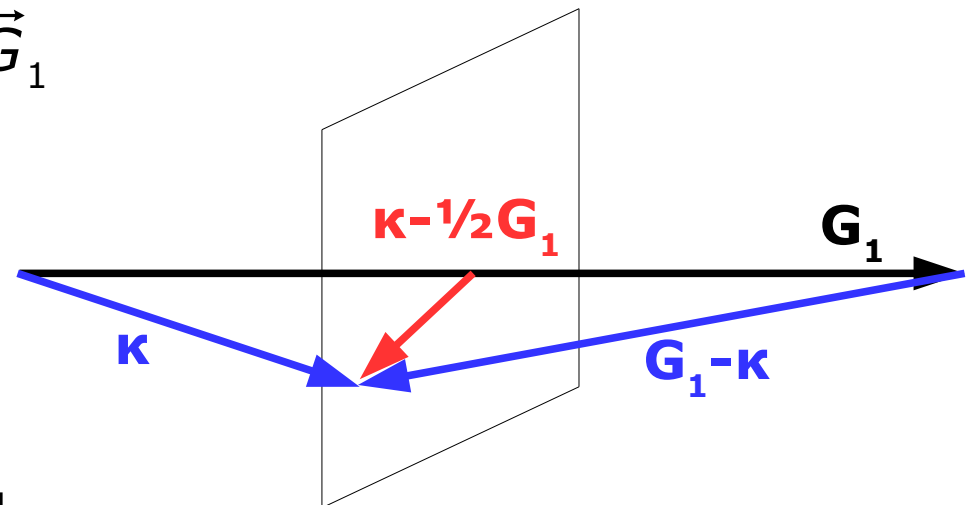
0, weil U_{G_1} const. und Abl. von
 $(\dots)^2$ Faktor $E_{\vec{\kappa}}^{(0)} - E_{\vec{\kappa}-\vec{G}_1}^{(0)}$ enthält

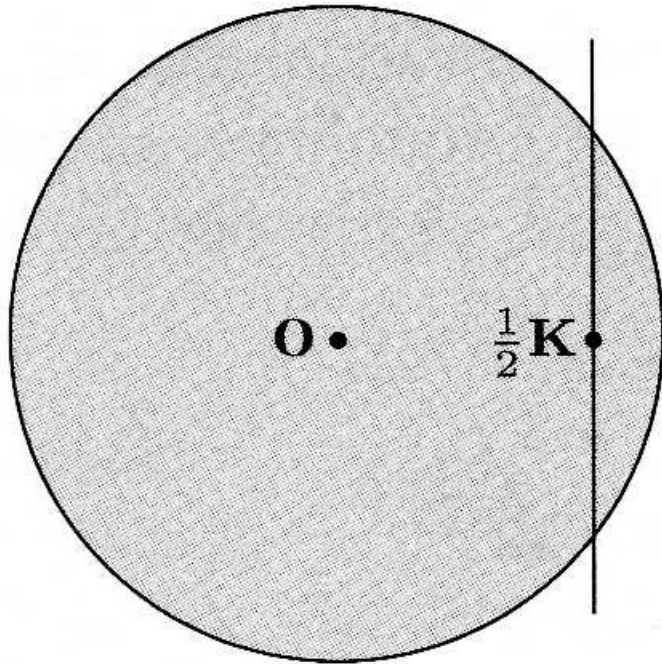
$$\nabla_{\vec{\kappa}} E^{\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} [(\vec{\kappa} - \vec{G}_1) + \kappa] \propto \kappa - \frac{1}{2} \vec{G}_1$$

$\kappa - \frac{1}{2} \vec{G}_1$ liegt in Braggebene,

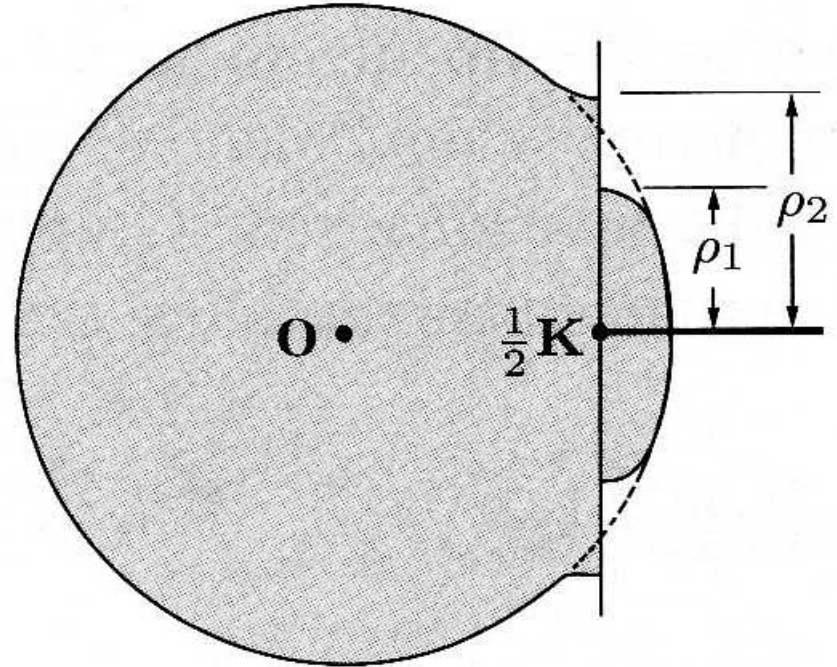
$E = \text{const.}$ senkrecht dazu, also

steht $E(\kappa)$ senkrecht auf Zonenrand





Braggebene bei $\frac{1}{2} \mathbf{K}$ ($\mathbf{K} \in \text{REL}$)
 schneidet Fermikugel freier
 Elektronen



NFE: Resultierende
 Verformung