

## Inhalt

### **1. Modell des freien Elektronengases**

1.1 Zustandsdichten

1.2 Fermi-Energie

1.3 Fermi-Gas bei endlicher Temperatur - Fermi-Dirac-Verteilung

1.4 Spezifische Wärme der Elektronen

### **2. Elektronen im periodischen Potential**

2.1 Bloch-Wellen

2.2 Dispersionsrelation und Bandstruktur

2.3 Näherung fast freier Elektronen

2.1.3 Bandlücke

2.4 Bandstrukturen

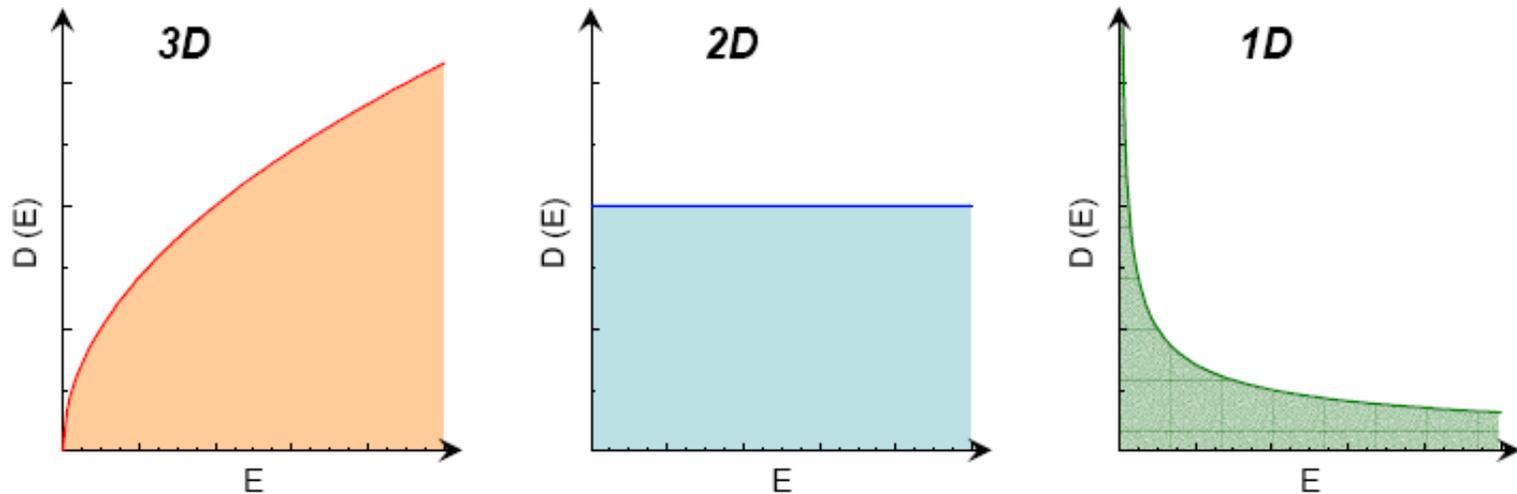
### **3. Experimentelle Bestimmung von Bandstrukturen**

# Modell des freien Elektronengases

- Elektronen wechselwirken nicht mit den Atomrümpfen
- Elektronen wechselwirken nicht untereinander

Gas von nicht wechselwirkenden Teilchen

Zustandsdichten für 1-D, 2-D und 3-D Elektronengas:



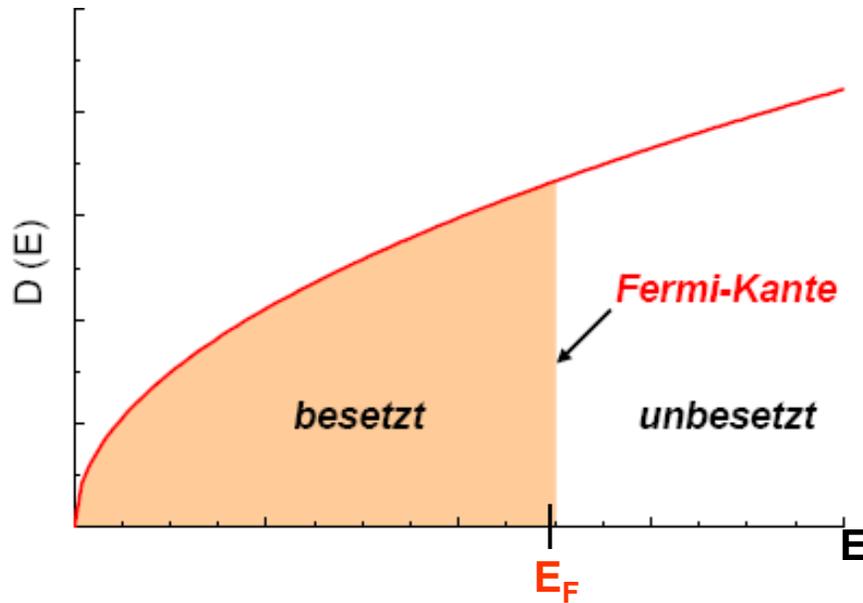
$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (3\text{D-Elektronengas})$$

$$D(E) = \frac{A}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right) E^0 = \text{const} \quad (2\text{D-Elektronengas})$$

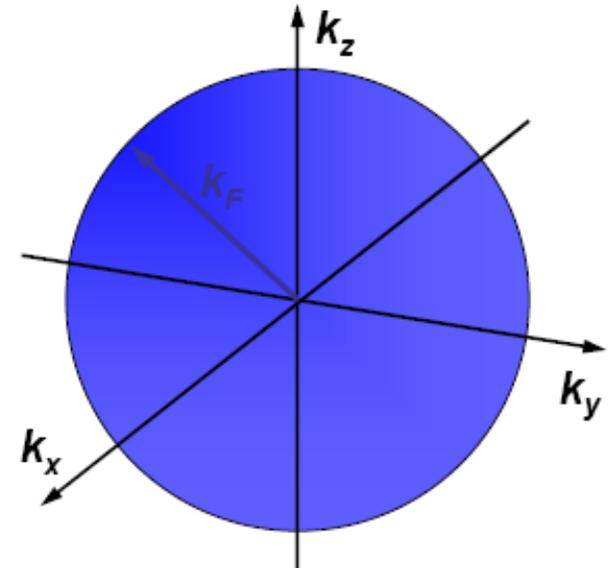
$$D(E) = \frac{L}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} \quad (1\text{D-Elektronengas})$$

# Die Fermi-Energie

Die Fermi-Energie  $E_F$  ist die obere Energiegrenze, bis zu der bei  $T=0$  alle tieferen Energieniveaus  $E < E_F$  voll besetzt und alle höheren Niveaus  $E > E_F$  unbesetzt sind.



Zustandsdichte für ein 3D-Elektronengas bei  $T = 0$ . Die besetzten und unbesetzten Zustände sind durch eine scharfe Fermi-Kante getrennt.



Fermi-Kugel 3D-Elektronengas bei  $T = 0$

Kugel enthält alle besetzten Zustände  
Radius: **Fermi-Wellenvektor  $k_F$**

Ihre Oberfläche wird als **Fermi-Fläche** bezeichnet

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

## Fermi-Wellenvektor

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Fermi-Energie  $\longrightarrow$  hängt nur von der Teilchendichte ab!

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

Fermi-Temperatur

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$$

Fermi-Wellenlänge

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m}$$

Fermi-Geschwindigkeit

Mit Elektronendichte  $n$  (Metalle):

$$n \sim 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

Größenordnungen:

$$k_F \simeq 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_F \simeq 1 \text{ \AA}$$

$$v_F \simeq 10^8 \text{ cm/s}$$

$$E_F \simeq 4 \text{ eV}$$

$$T_F \simeq 50\,000 \text{ K}$$

Metall	$n$ ( $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ )	$E_F$ (eV)	$T_F$ (K)	$k_F$ ( $10^8 \text{ cm}^{-1}$ )	$v_F$ ( $10^8 \text{ cm/s}$ )
Li	4.70	4.72	54 800	1.11	1.27
Rb	1.15	1.85	21 500	0.69	0.79
Cu	8.45	7.00	81 200	1.35	1.55
Au	5.90	5.51	63 900	1.20	1.38
Be	24.2	14.14	164 100	1.92	2.21
Zn	13.10	9.39	109 000	1.56	1.79
Al	18.06	11.63	134 900	1.74	2.00
Pb	13.20	9.37	108 700	1.57	1.81

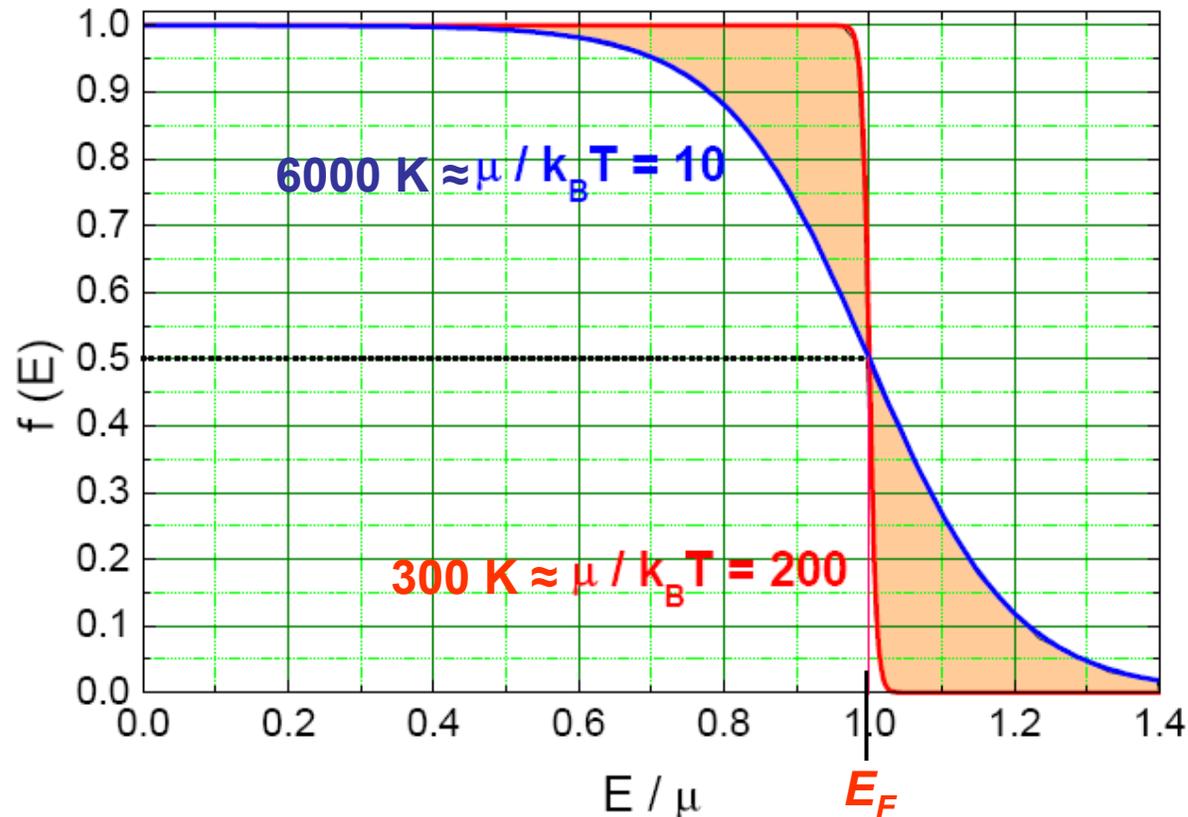
# Das Fermi-Gas bei endlicher Temperatur

## Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$$

$\mu$ : chemische Potential  
für Metalle ist  $\mu \approx E_F$

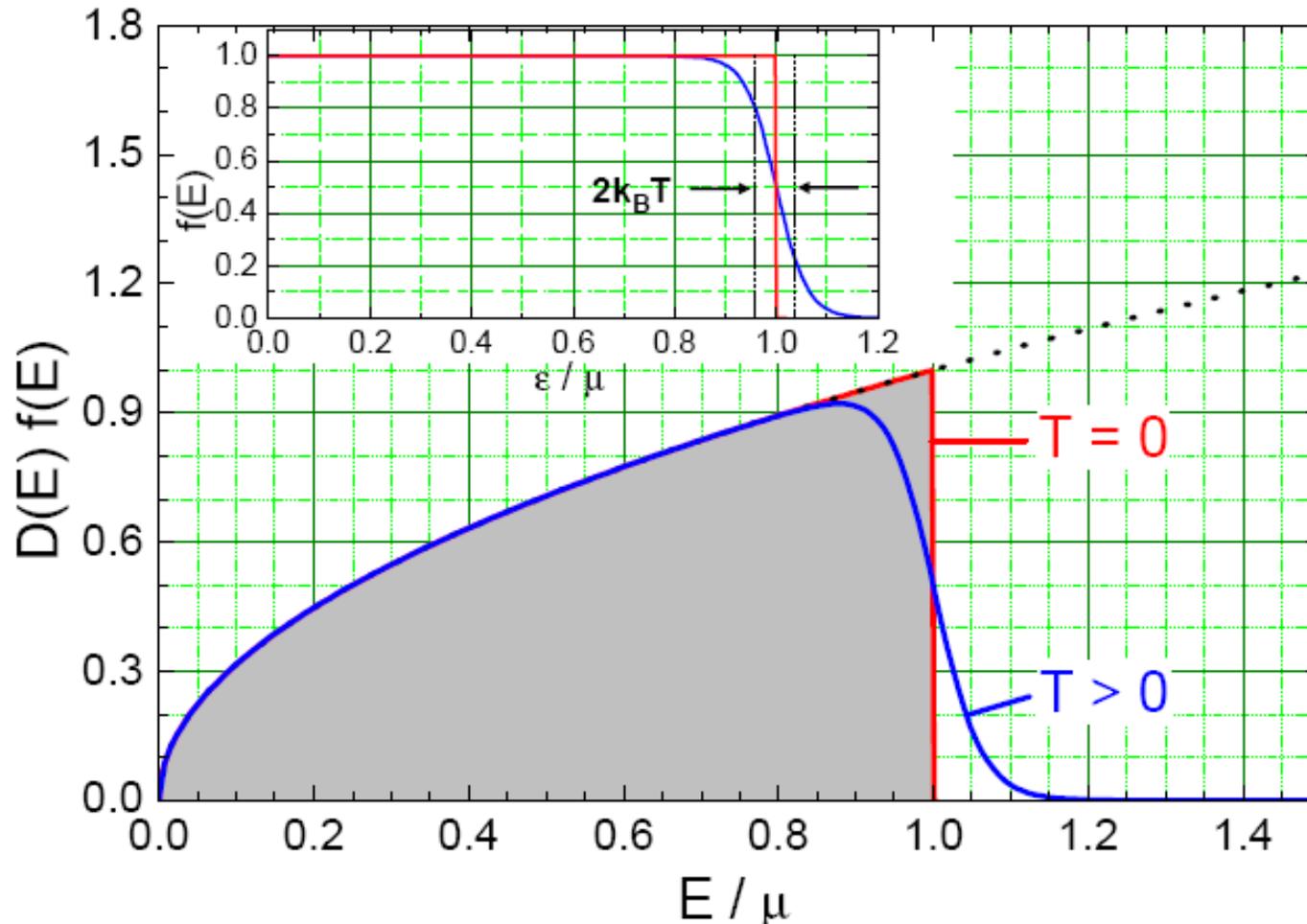
Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand mit der Energie  $E$  bei der Temperatur  $T$  besetzt ist.



Grafische Darstellung der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion in Abhängigkeit von der reduzierten Energie  $E/\mu$  für  $\mu/k_B T = 10$  und  $200$ .

# Das Fermi-Gas bei endlicher Temperatur

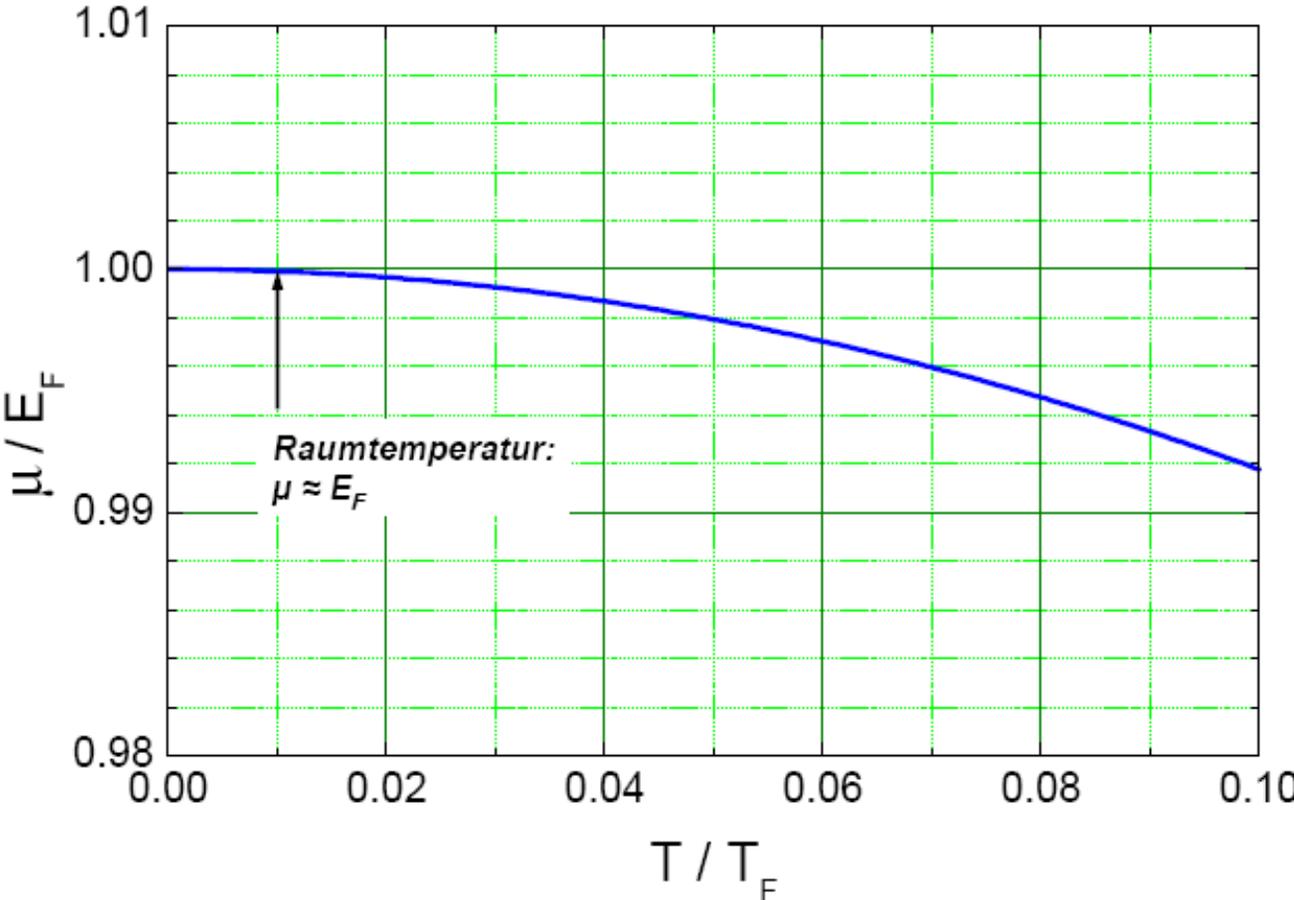
Produkt aus Zustandsdichte und Fermi-Verteilungsfunktion für  $T = 0$  und  $T > 0$



Zustandsdichte mal Besetzungswahrscheinlichkeit als Funktion der reduzierten Energie  $E/\mu$  für  $T = 0$  und  $T > 0$ . Beim Übergang von  $T = 0$  zu  $T > 0$  ändert sich in der Besetzung der Zustände nur innerhalb eines Energieintervalls der Breite  $k_B T$  um  $E/\mu = 1$ . Das Inset zeigt die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktionen für  $T = 0$  und  $T > 0$

# Chemisches Potential

$$\mu(T) = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$



Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials eines Elektronengases. Bei Raumtemperatur ist für typische Metalle  $T/T_F \approx 10^{-2}$ , so dass in guter Näherung  $\mu \approx E_F$

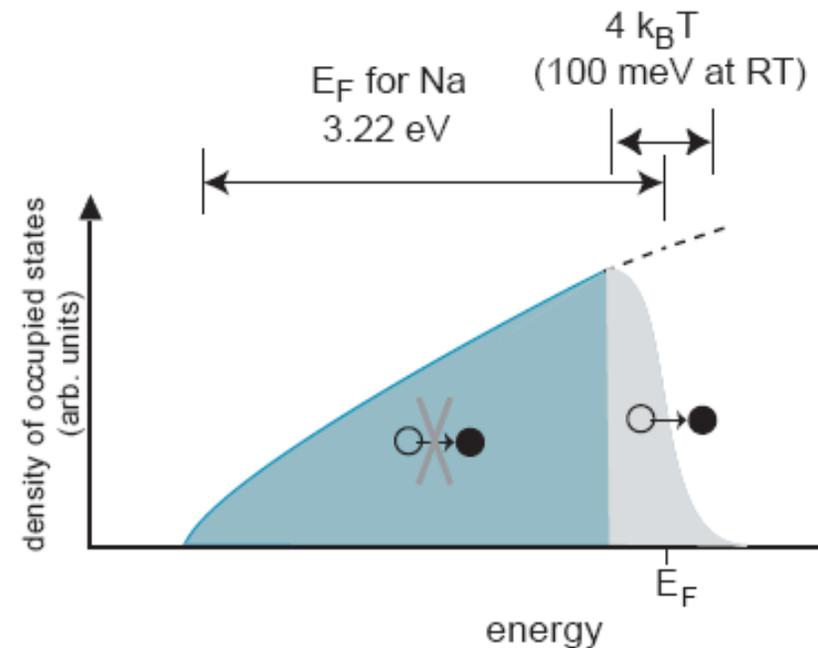
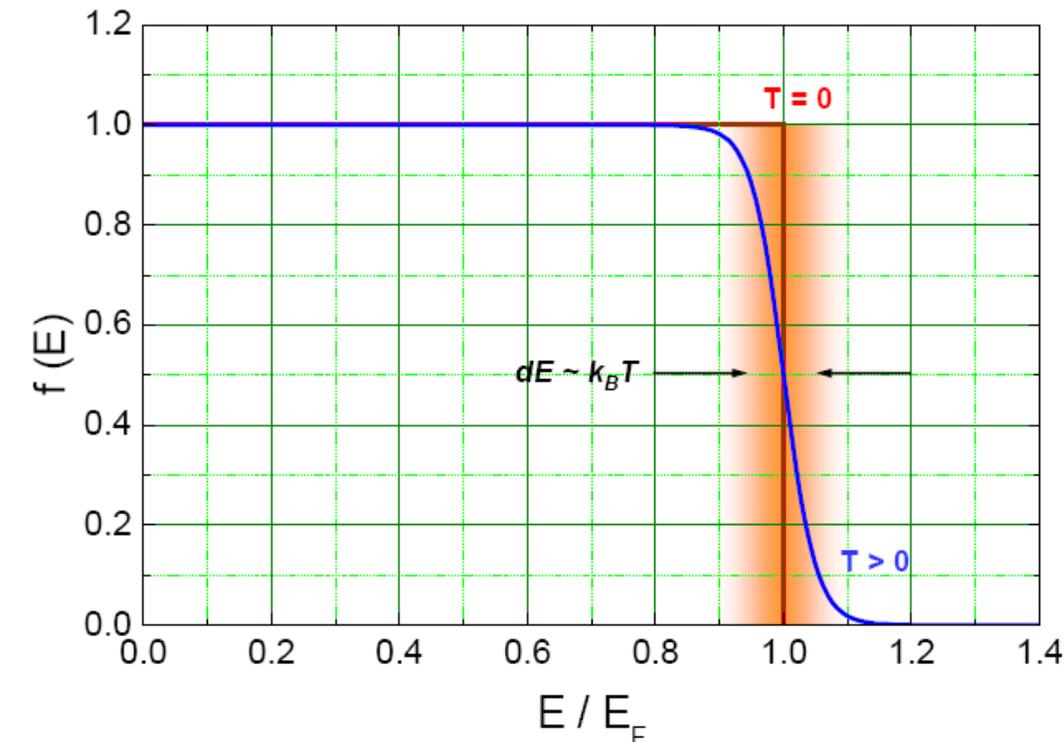
# Spezifische Wärme der Elektronen

Innere Energie:  $U = U(T = 0) + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} D(E_F)$

$D(E_F)$ : Zustandsdichte

Wärmekapazität:  $C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} = \gamma T$       $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(E_F)$

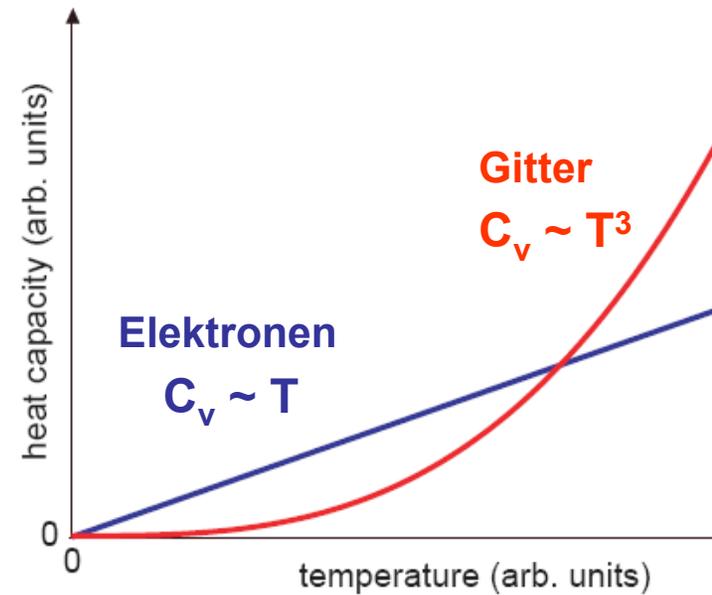
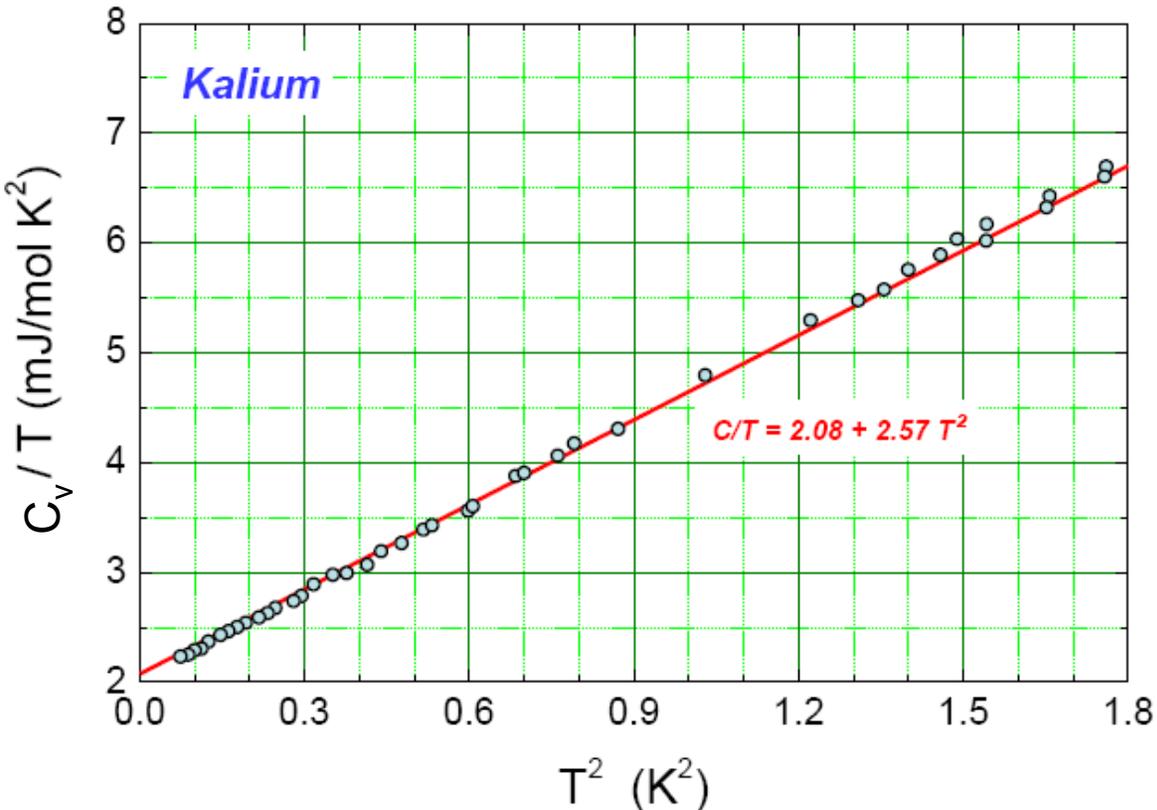
Nur ein kleiner Bruchteil aller Elektronen kann thermische Energie aufnehmen und damit zur spezifischen Wärme beitragen



# Gesamte Spezifische Wärme eines Metalls

$$C_v = C_v(\text{Gitter}) + C_v(\text{Elektronen}) = \beta \cdot T^3 + \gamma \cdot T$$

Beispiel: Kalium



Geplottet ist  $C_v / T$  gegen  $T^2$

Steigung:  $\beta$

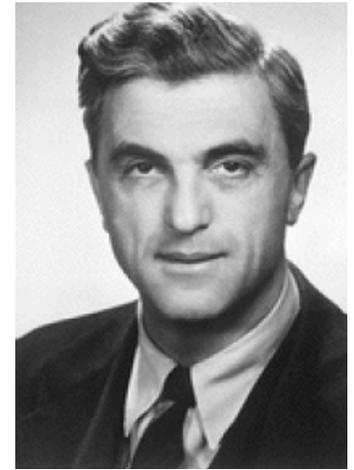
Achsenabschnitt:  $\gamma$

Spezifische Wärme von Kalium bei tiefen Temperaturen

# Elektronen im periodischen Potential

## Blochfunktionen / Blochelektronen

- Elektronenwellen unterscheiden sich von ebenen Wellen durch eine gitterperiodische Modulation.
- Diese Bloch-Wellen werden in einem perfekt periodischen Festkörper nicht gestreut.
- Nur Abweichungen von der strengen Periodizität führen zu Streuprozessen



Felix Bloch (1905 – 1983)  
Nobelpreis f. Physik 1952

**Bloch-Wellen:**

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

Modulationsfunktion: Besitzt die Periodizität des Gitters

$$\text{mit } u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

**Bloch-Theorem:**

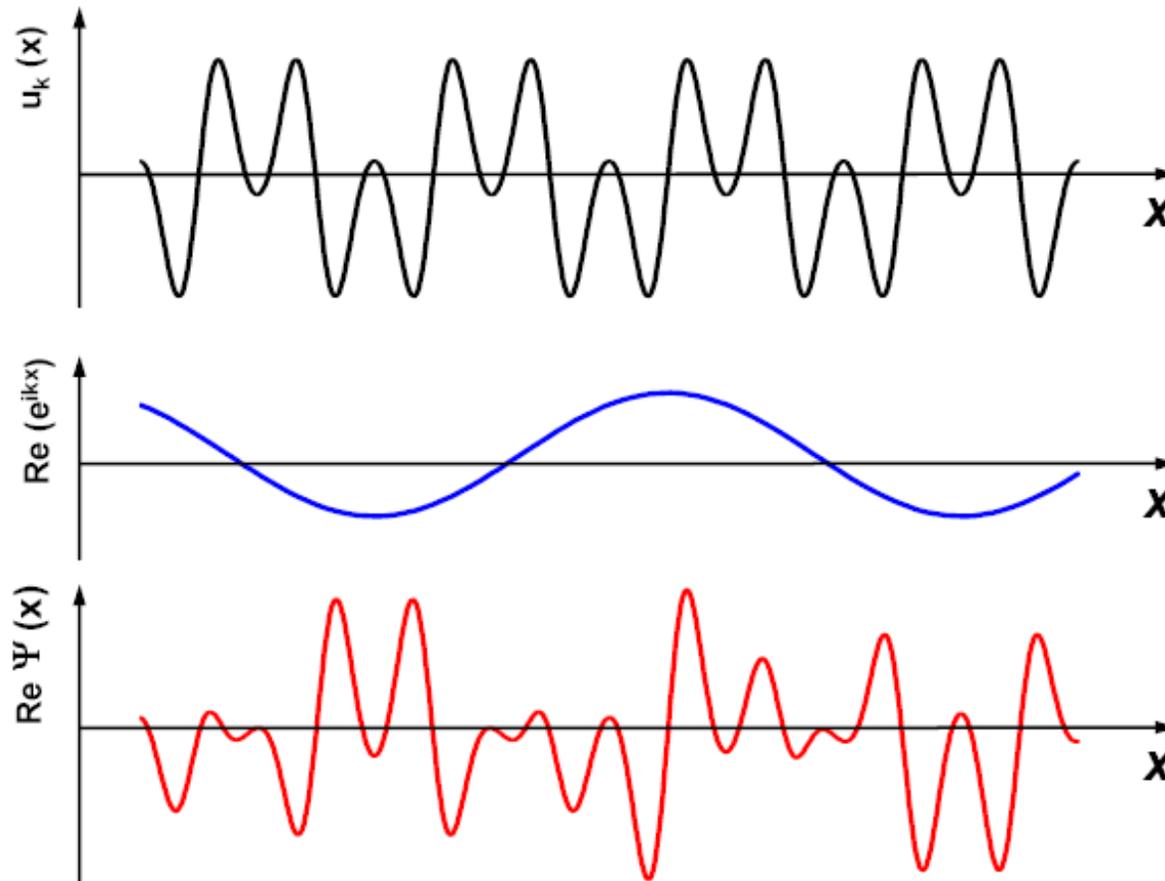
Die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung für ein periodisches Potential sind durch das Produkt von ebenen Wellen  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  mit einer gitterperiodischen Funktion  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  gegeben.

Bloch-Wellen, deren Wellenvektoren sich um einen reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  unterscheiden, sind identisch

$$\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

# Bloch-Welle

Die Konstruktion einer Bloch-Welle aus einer ebenen Welle, die durch eine gitterperiodische Funktion moduliert wird



Konstruktion einer Blochwelle  $\Psi_k(x) = u_k(x) e^{ikx}$  für ein eindimensionales Gitter aus einer ebenen Welle  $e^{ikx}$ , die mit einer gitterperiodischen Funktion  $u_k(x)$  moduliert ist.

# Dispersionsrelation und Bandstruktur

Energieeigenwerte  $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G})$

- Die Energieeigenwerte  $E(\mathbf{k})$  sind **periodische Funktionen der Quantenzahlen  $\mathbf{k}$** , also der Wellenvektoren der Bloch-Wellen.
- Die Funktion  $E(\mathbf{k})$  ist beschränkt. Die Energien eines Bandes überdecken also nur einen endlichen Bereich, man spricht von einer endlichen **Bandbreite**.
- Die verschiedenen Bänder sind durch verbotene Bereiche, die **Bandlücken** voneinander getrennt (es kann aber auch ein Überlapp der Energiebänder auftreten).

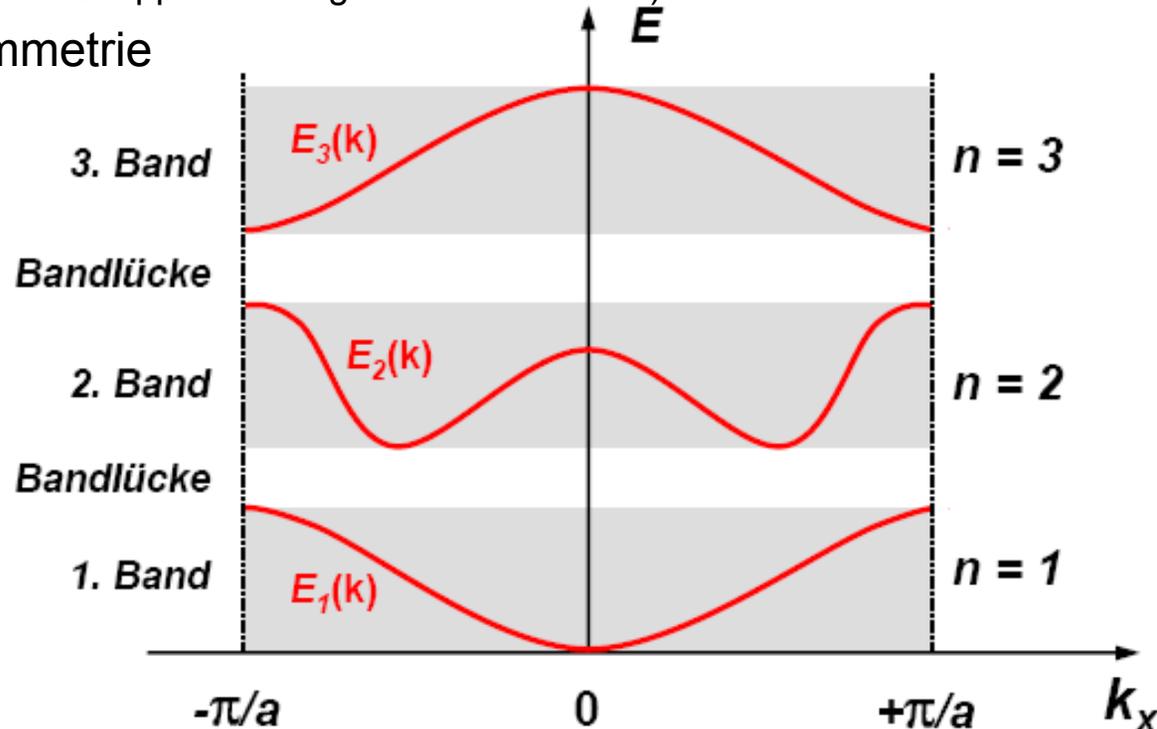
• Falls das Potential Inversionssymmetrie besitzt, d.h.  $V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$ , so gilt:

$$E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k} \right|_{\mathbf{k}=0} = 0$$

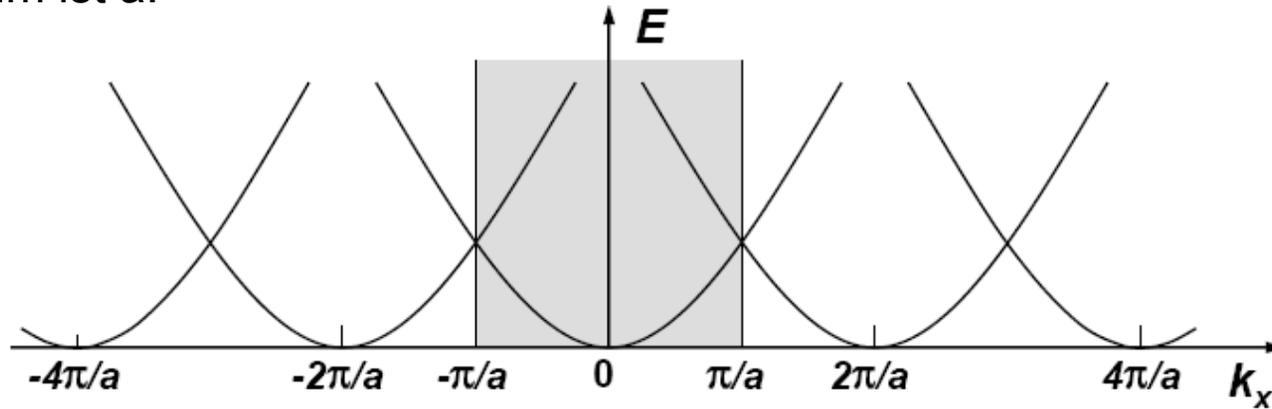
falls  $E(\mathbf{k})$  bei  $\mathbf{k}=0$  differenzierbar ist

Es wird für jede Richtung von  $\mathbf{k}$  ein Minimum oder Maximum erhalten



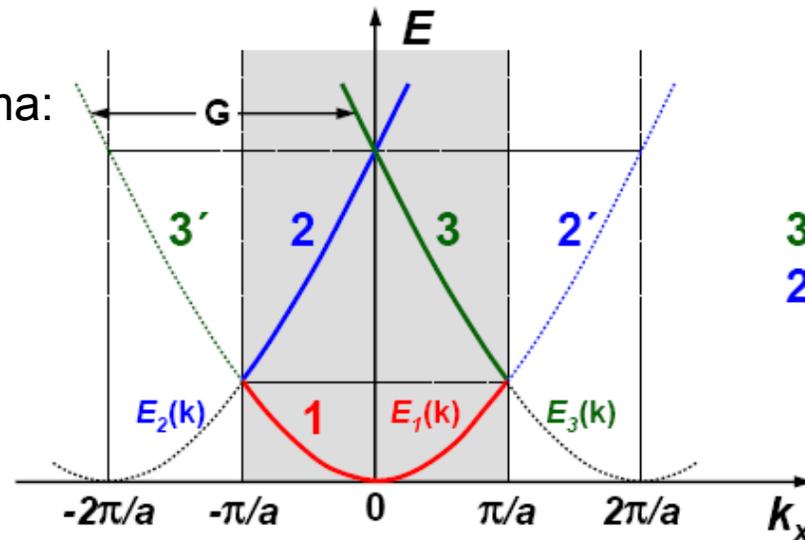
# Reduziertes Zonenschema

Parabolische Energiebänder für ein freies Elektron in einer Dimension. Die Gitterperiode im realen Raum ist  $a$ .



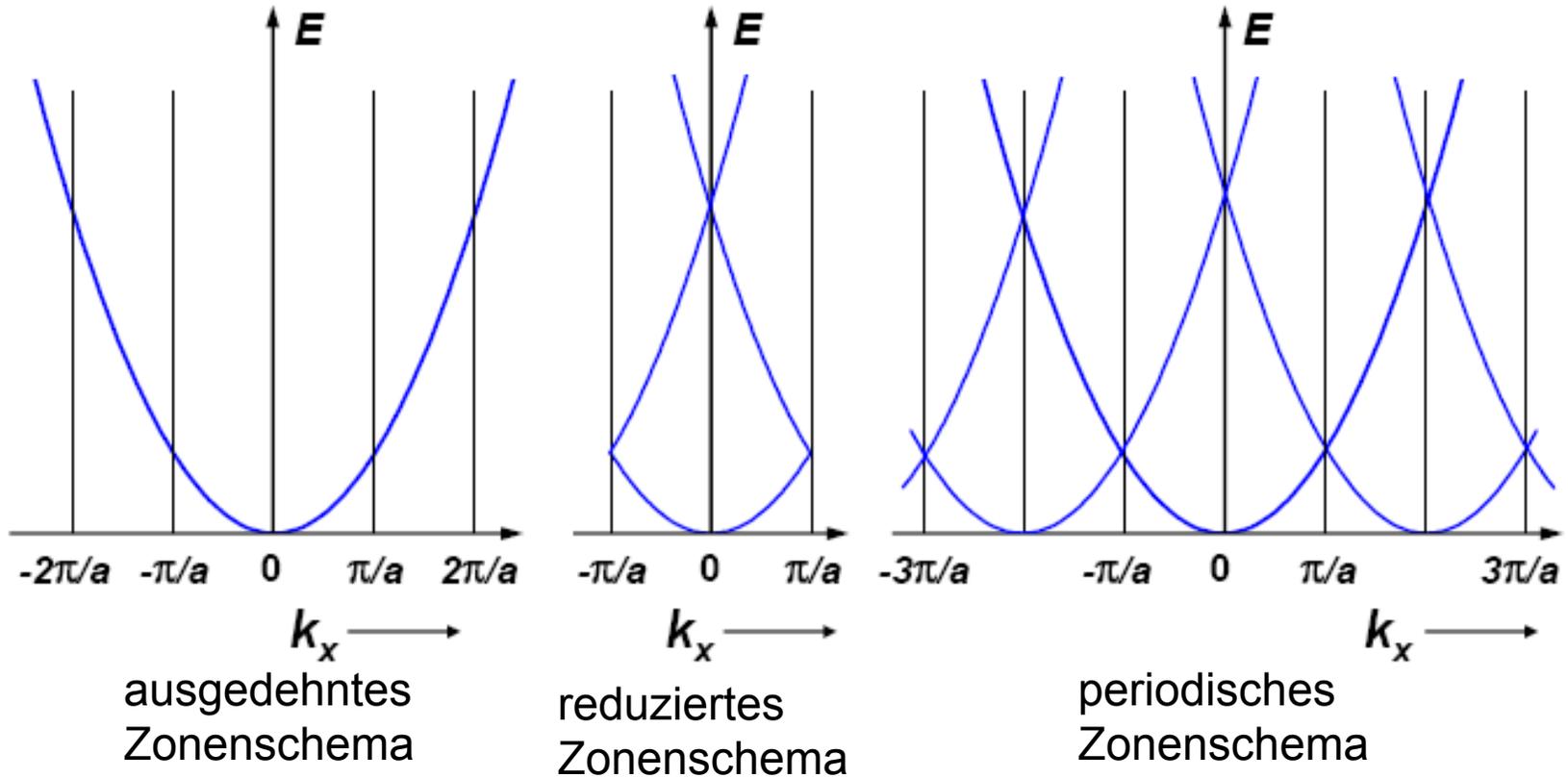
Die 1. Brillouin-Zone ist grau hinterlegt

Reduziertes Zonenschema:



$3' \rightarrow 3$   
 $2' \rightarrow 2$

# Zonenschema



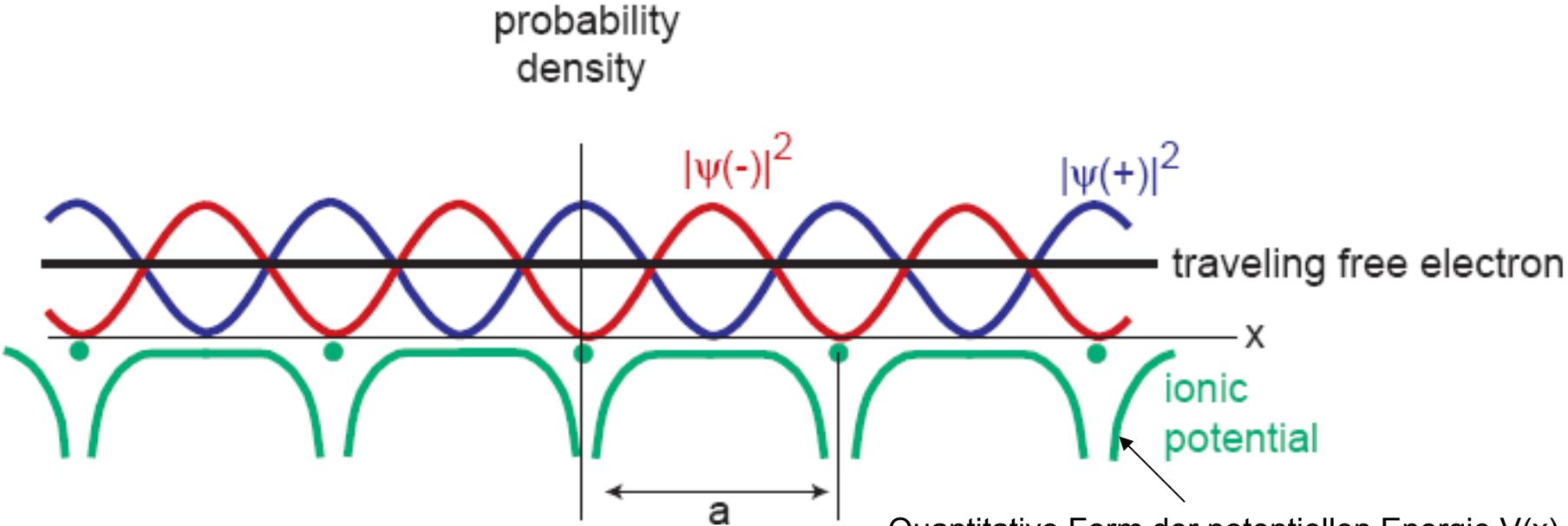
freier Elektronen in einer Dimension

# Näherung fast freier Elektronen

$$\Psi_+ \propto \left( e^{iGx/2} + e^{-iGx/2} \right) \propto \cos\left(\pi \frac{x}{a}\right) \quad |\Psi_+|^2 \propto \cos^2\left(\pi \frac{x}{a}\right)$$

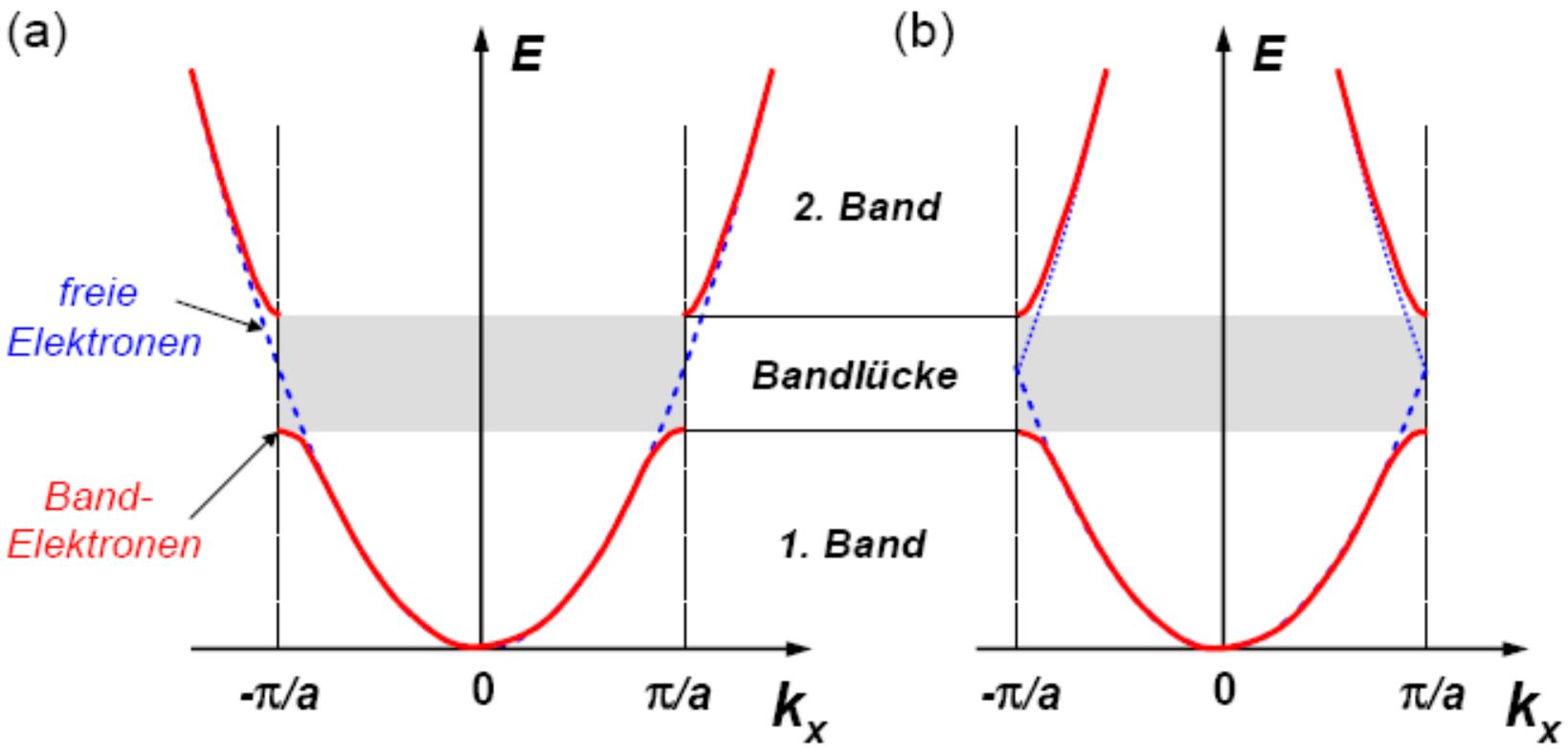
$$\Psi_- \propto \left( e^{iGx/2} - e^{-iGx/2} \right) \propto \sin\left(\pi \frac{x}{a}\right) \quad |\Psi_-|^2 \propto \sin^2\left(\pi \frac{x}{a}\right)$$

Wahrscheinlichkeitsdichte für zwei stehende Elektronenwellen:



Quantitative Form der potentiellen Energie  $V(x)$  eines Elektrons in einem 1-D Gitter

# Energielücke am Zonenrand



Zur Entstehung der Energielücke am Zonenrand durch stehende Elektronenwellen. (a) ausgedehntes Zonenschema, (b) reduziertes Zonenschema. Die  $E(k)$ -Beziehung für freie Elektronen ist gestrichelt eingezeichnet.

# Energielücke am Zonenrand

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

$$E_g = E^+ - E^- = 2|V_{\mathbf{G}}|$$

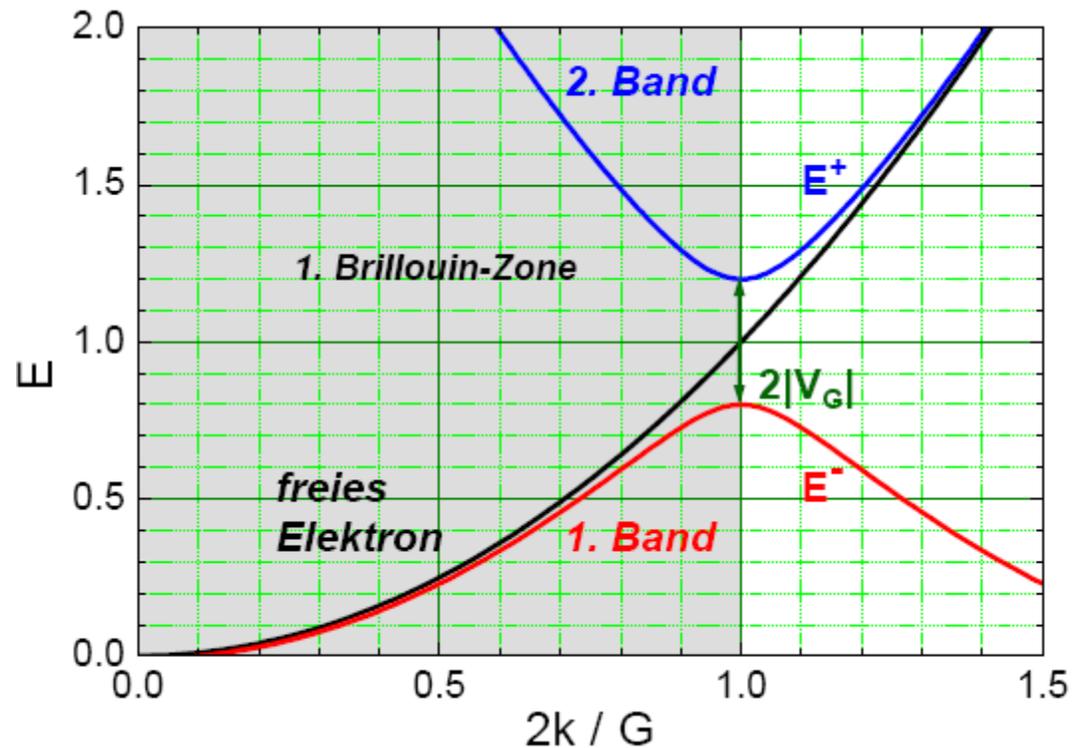
$V_{\mathbf{G}}$ : Fourierkomponente des Gitterpotentials

- Die Energielücke ist eine Folge der Gitterperiodizität. Je kleiner die räumliche Periode ist, desto größer wird die Energielücke, die deshalb auch für verschiedene Richtungen der Elektronenwelle im Kristall verschieden groß sein kann.

Energie der freien Elektronen:

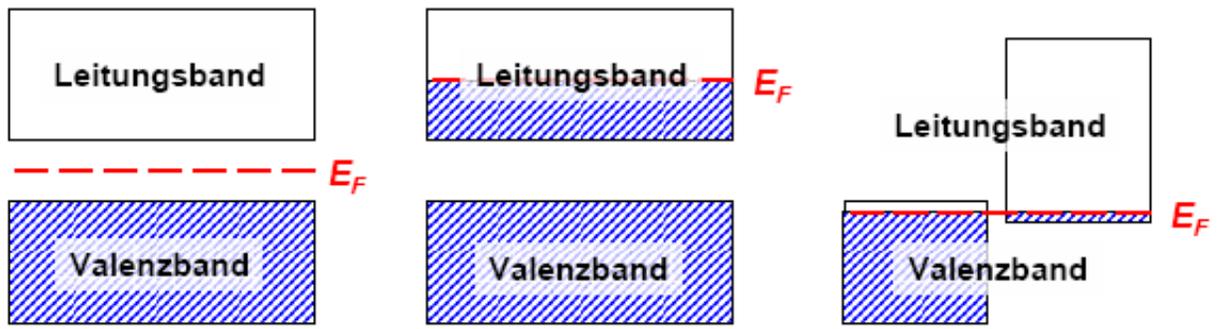
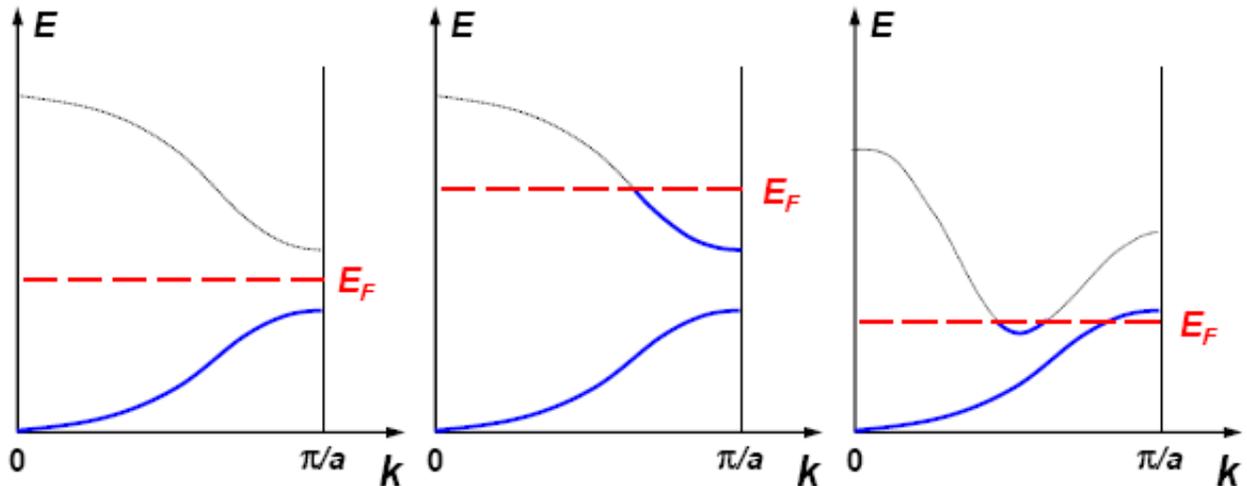
$$E_{\mathbf{k}}^0 = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

$$E_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2$$



- An den Rändern  $k = m\pi/a$  der Brillouin-zonen im ausgedehnten Zonenschema wird die Steigung  $dE_n/dk$  der Energiekurven  $E_n(k)$  gleich Null, d.h. die Kurven verlaufen am Zonenrand horizontal.

# Metalle, Halbmetalle, Halbleiter, Isolatoren

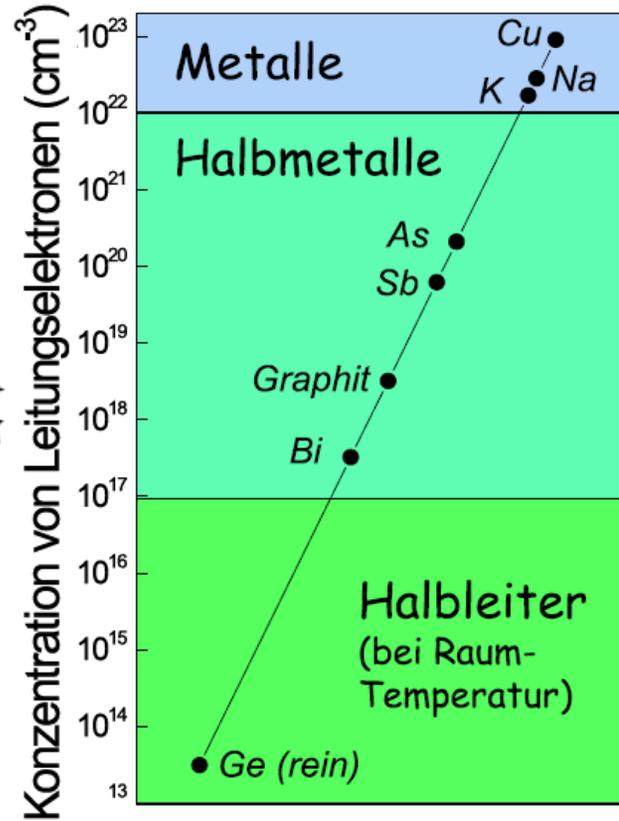


**Isolator  
Halbleiter**

**Metall**

**Halbmetall**

Lage des Fermi-Niveaus im Bänderschema für Isolatoren, Halbleiter, Metalle und Halbmetalle



Ladungsträgerkonzentration:  
Halbleiter, Halbmetalle, Metalle

# Anzahl der Zustände pro Band

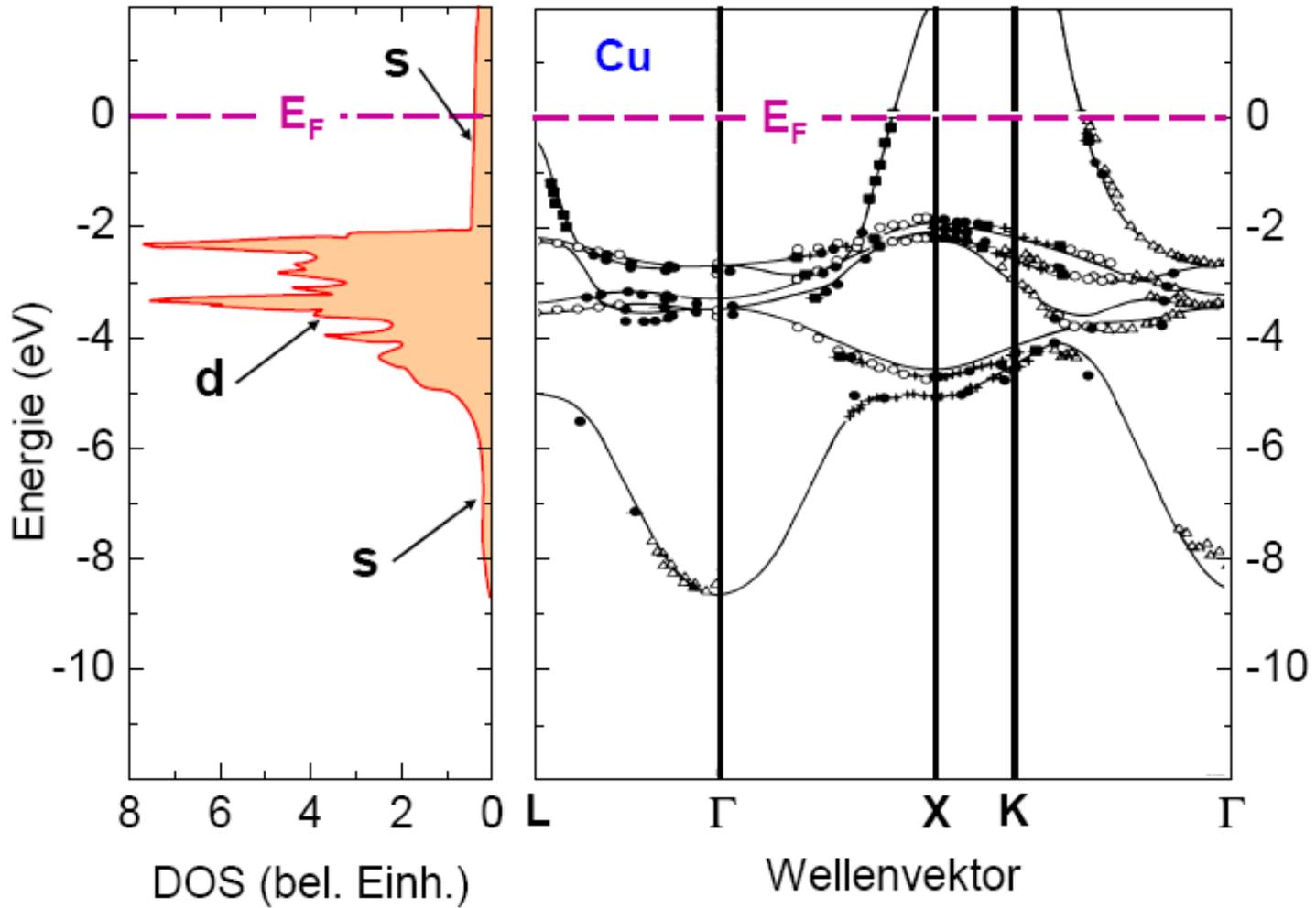
Bei  $N$  Atomen im Kristall, gibt es für jedes Band  $N$  erlaubte Energieniveaus, die man maximal mit  $2N$  Elektronen besetzen kann.

Schlussfolgerung:

- Kristalle mit einer *ungeraden Zahl von Elektronen* pro Einheitszelle sind *Metalle*. In das oberste Band müssen  $N$  Elektronen in die  $2N$  verfügbaren Zustände eingefüllt werden, so dass dieses nur halb gefüllt ist.
- Kristalle mit einer *geraden Zahl von Elektronen* pro Einheitszelle sind *Isolatoren* bzw. *Halbleiter*, falls eine Bandlücke zwischen dem obersten gefüllten und untersten nicht gefüllten Band existiert, oder *Halbmetalle*, falls in diesem Bereich eine Bandüberlappung existiert.

# Bandstruktur von Kupfer

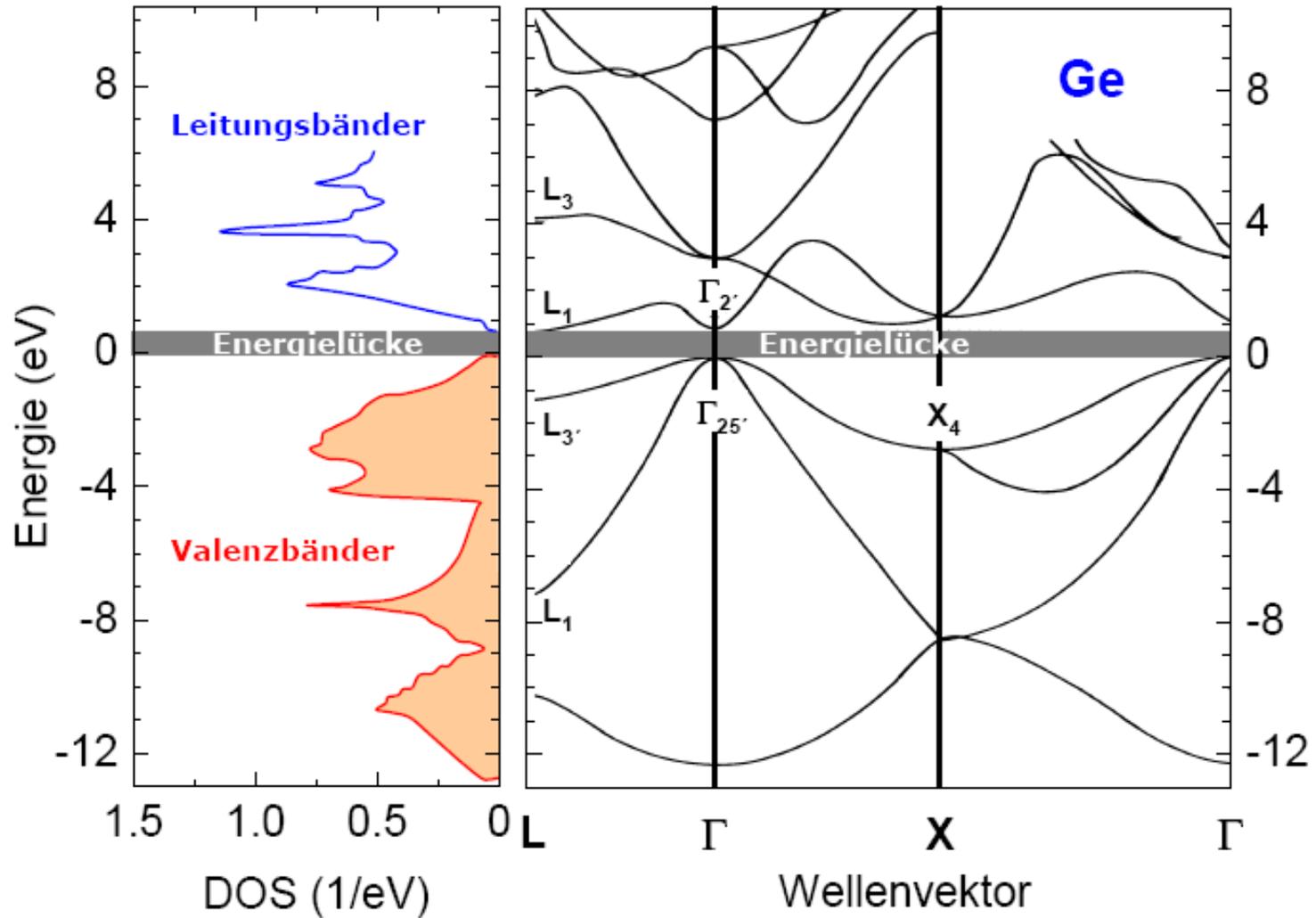
Elektronenkonfiguration: [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>



R. Courths und S. Hufner, Phys. Rep. **112**, 55 (1984)

# Bandstruktur von Germanium

Elektronenkonfiguration:  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^2$

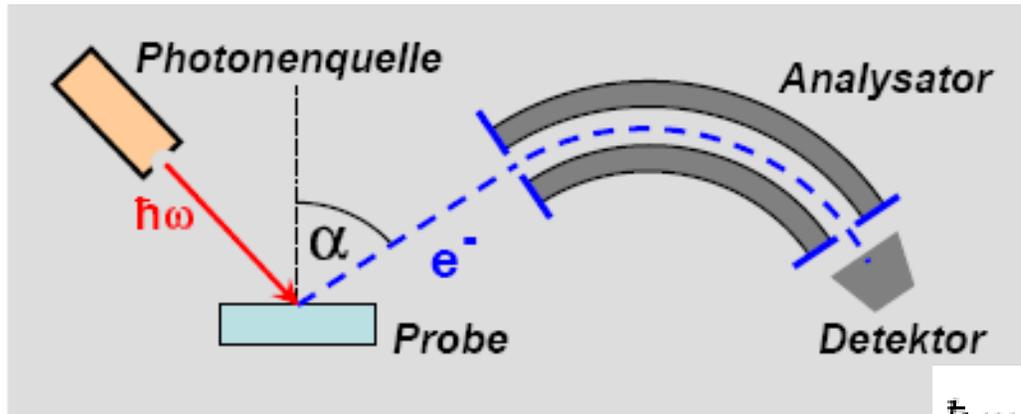


nach F. Hermann, R.L. Kortum, C.D. Kuglin, J.L. Shay, in *Semiconducting Compounds*, D.G. Thomas ed., Benjamin, New York (1967).

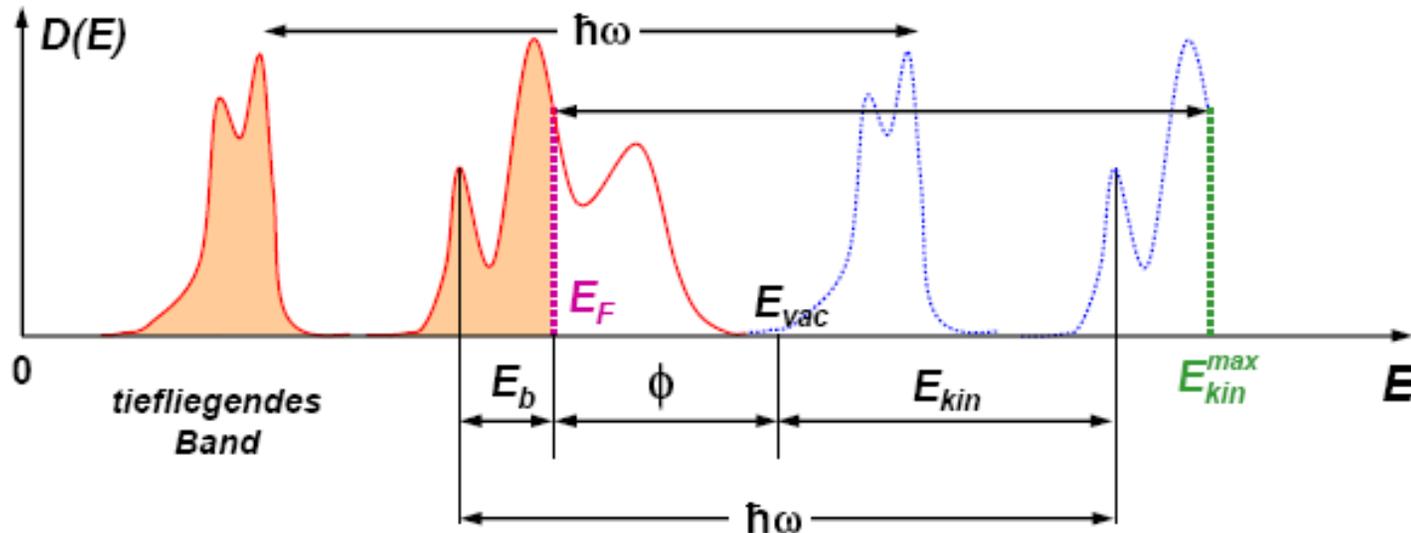
# Experimentelle Bestimmung von Bandstrukturen

- Eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der kompletten Bandstruktur stellt die **Photoelektronenspektroskopie** (PES) dar.
- Informationen über die  $k$ -Abhängigkeit erhält man durch winkelaufgelöste Experimente: ARPES (Angle Resolved PhotoElectron Spectroscopy)

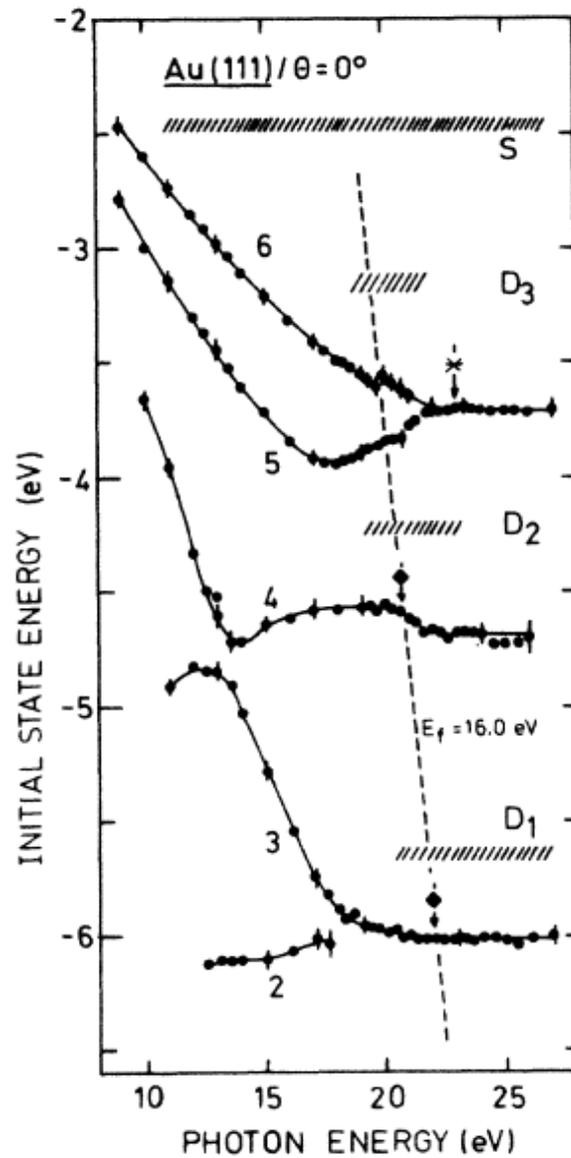
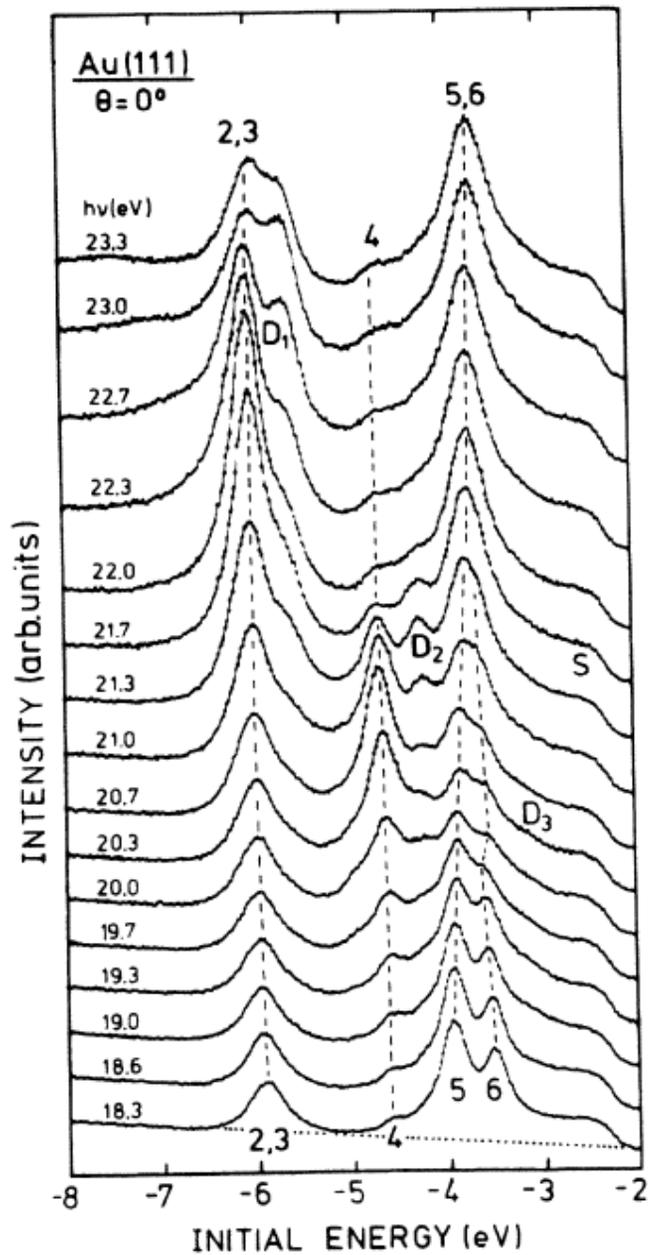
Experimenteller Aufbau:



$$\hbar\omega = \phi + E_{\text{kin}} + E_b$$



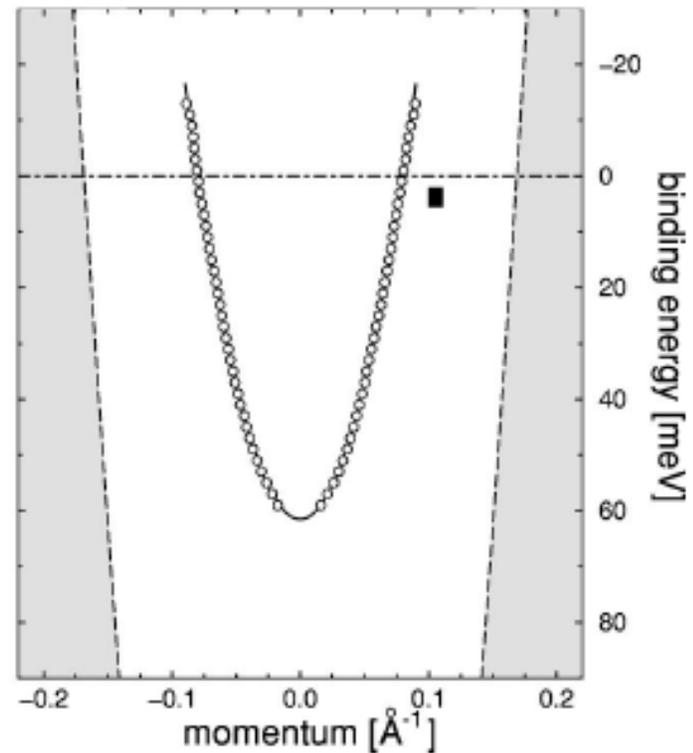
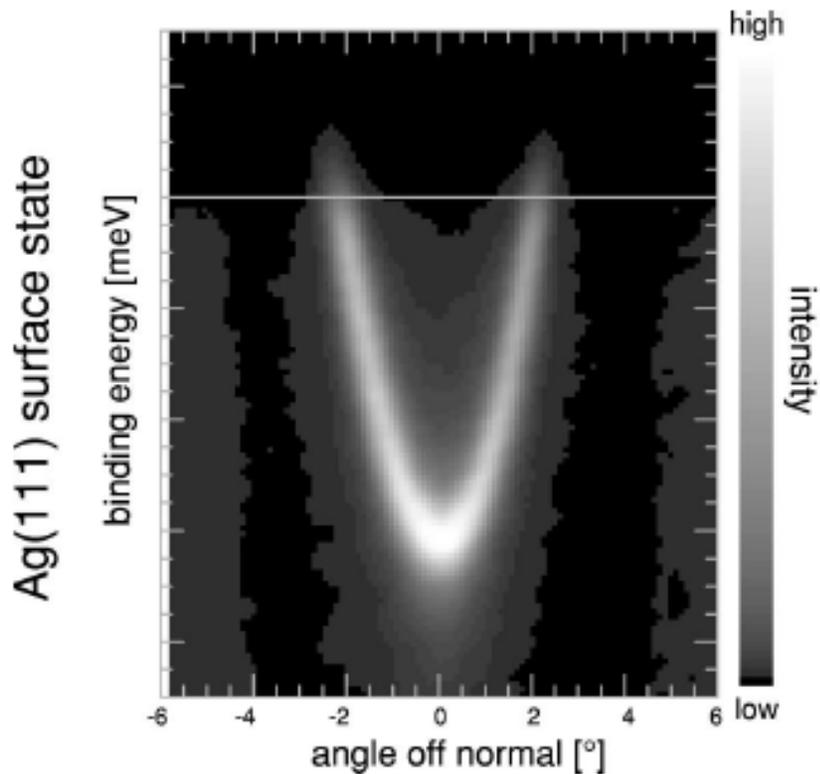
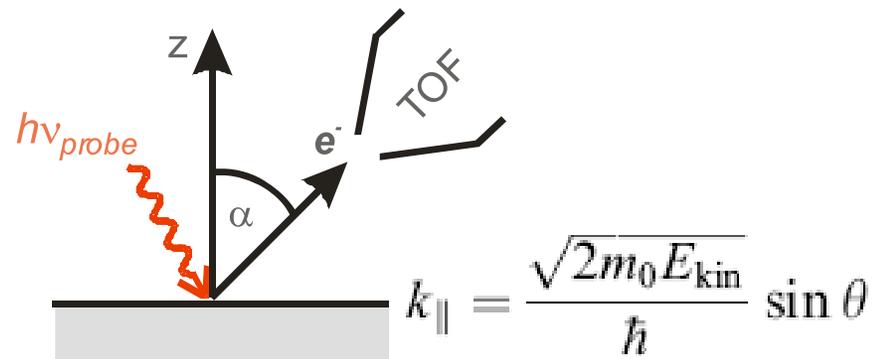
# PES-Untersuchung von Au(111)



# Winkelaufgelöste-Photoemission

## Dispersion von elektronischen Zuständen

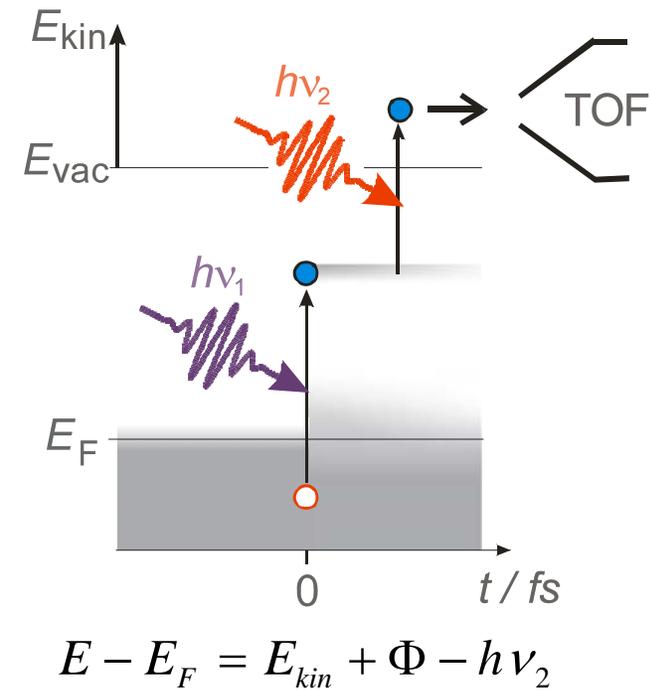
Dispersion des Ag(111)  
Oberflächenzustandes



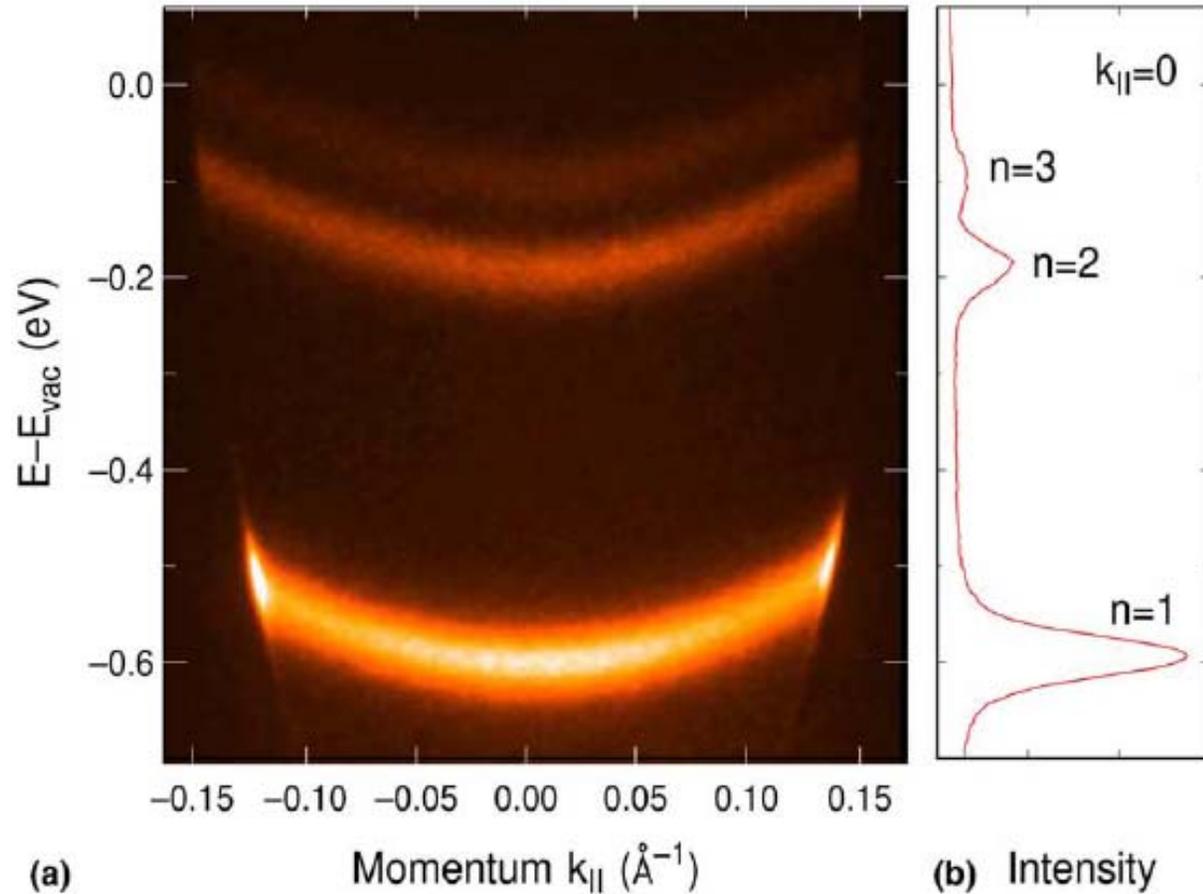
F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, Physical Review B, 63, (2001) 115415

# Zwei-Photonen-Photoemission

## Unbesetzte elektronische Zustände



## Bildladungszustände von Cu(111)



## • Inverse Photoemission

J. Güdde, U. Höfer, Progress in Surface Science 80 (2005) 49–91