

2. Da wir frei in der Wahl des Potential-Nullpunktes sind, legen wir dieses konstante Potential aus Punkt 1 als Nullpunkt fest.
3. Die Potentialbarriere an den Kristallgrenzen soll unendlich hoch sein. Für das Potentialfeld, in dem sich das Elektron bewegt, gilt dann

$$W_{pot}(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L, \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.64)$$

4. Wir betrachten nur ein freies Elektron und unterstellen, dass die dafür erhaltenen Ergebnisse auf eine beliebige Anzahl Elektronen übertragbar ist (keine Wechselwirkung).
5. Wir suchen stationäre Lösungen, also Lösungen, die nicht von der Zeit abhängen.
6. Die Lösungen sollen für Halbleiterkristalle mit beliebiger Größe gelten. Als Variable für die Größe nehmen wir einen Würfel mit der Kantenlänge L an, wobei L beliebig wählbar ist.

Wir machen ein kleines Gedankenexperiment, um eine wichtige Randbedingung für die Lösung der Schrödingergleichung zu erhalten:

- a) Wenn die Lösung für beliebige Kantenlänge L gilt (vgl. 6.), dann muss sie auch für $L \rightarrow \infty$ gelten.
- b) Für $L \rightarrow \infty$ läßt sich der Kristall zu einem Kreis (mit unendlich großem Radius) biegen (Gedankenmodell), dessen Anfang und Ende sich berühren.
- c) In dieser Vorstellung läuft das Elektron im Kreis (eindimensional) bzw. in der Kugel (dreidimensional), da Kristall-Anfang und -Ende aufeinander gebogen sind (vgl. Abb. 1.23). Die Potentialschwelle entfällt in dieser Vorstellung, da das Elektron in dem Kasten mit $L \rightarrow \infty$ unendlich lange läuft, um an die Kristallgrenzen zu gelangen.
- d) Abb. 1.23 zeigt das „Biegen“ in einer Dimension zu einem Kreis. Dadurch fallen Anfang ($x = 0$) und Ende ($x = L$) in einem Punkt zusammen. Da das Elektron (die Elektron-Welle ψ) unendlich lange läuft, bedeutet dies auf der Kreisbahn, daß nur Lösungen existieren, die eine

... Kastenmodell

6. periodische
Randbed.:

- Lösung für
beliebige L

- $L \rightarrow \infty$

- GEDANKEN-
MODELL:

„biede“ Kristall
zu Kreis/Kugel

- Elektron läuft
im Kreis
($\hat{=} L \rightarrow \infty$)

- $x = L, x = 0$
fallen zusammen

↓

für stetige
Fortsetzung:

$$\psi(x) = \psi(x+L)$$

stetige und periodische Fortsetzung mit der Periode L besitzen. Für Periodizität im Eindimensionalen gilt

$$\psi(x) = \psi(x + L) \quad \text{1-D} \quad (1.65)$$

Da alle drei Dimensionen gleichberechtigt sind, muss für den Würfel

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y + L, z + L) \quad \text{3-D} \quad (1.66)$$

Periodische Randbed.

gelten. Wir nennen diese Randbedingung: „periodische Randbedingung“.

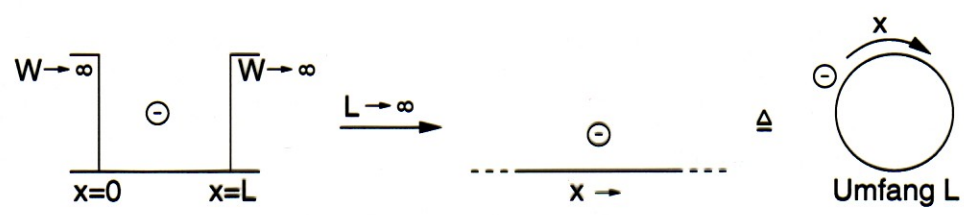
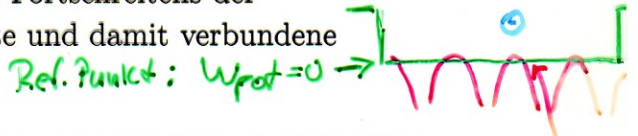


Abb. 1.23: Biegen (gedanklich) einer Kristalldimension (hier x) zu einem Kreis, um einen unendlich ausgedehnten Kristall zu beschreiben. Beachten: Da es sich nicht um die tatsächliche physikalische Anordnung, sondern nur um ein Gedankenexperiment bezüglich des Fortschreitens der Wellenfunktion handelt, treten keine Radialkräfte und damit verbundene Energien auf.



1.20 Lösungen der Schrödingergleichung für "freie" Elektronen

keine oder schwache

Wir suchen stationäre Lösungen der Wellenfunktion und können daher die zeitunabhängige Schrödingergleichung Gl. (1.20) verwenden. Mit dem statischen Potential $W_{pot} = 0$ in unserem Modell für freie Elektronen lautet sie

zu lösen
$$-\frac{\hbar}{2m_e} \Delta \psi(x, y, z) = W \psi(x, y, z) \quad (1.67)$$

Störung durch periodisches Potential der Atomrümpfe

Da das Elektron sich in keinem Potentialfeld bewegt, stellt W die rein kinetische Energie des freien Elektrons dar.

1) $W_{pot} = 0$
(nur kinetische Energie)

2) $\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$

(nur stationäre Lösungen gesucht)

Die Schrödingergleichung (1.67) besitzt die gleiche Form wie die in der Hochfrequenztechnik bekannte homogene Helmholtz-Gleichung, die die Wellenausbreitung in (quell-)freien Raum beschreibt. Sie hat als Lösungen ebene Wellen der Gestalt

zu lösen:

$$\psi = a e^{j\vec{k}\vec{r}} \quad \text{Lösungs- (ebene Welle) funktion (1.68)}$$

Helmholtz-Gl. (Wellenausbreitung im quellfreien Raum)

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi = W \psi \quad \text{mit } \vec{k} = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z, \quad (k_x, k_y, k_z = \text{const.}) \quad (1.69)$$

$$\text{und } \vec{r} = x \vec{e}_x + y \vec{e}_y + z \vec{e}_z. \quad (1.70)$$

Gl. (1.68) in die Schrödingergleichung (1.67) eingesetzt ergibt unmittelbar die kinetische Energie des Elektrons

$$W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad \text{mit } k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2. \quad (1.71)$$

(kinetische) Energien des freien Elektrons (UNABHÄNGIG) VON L

Sie ist unabhängig von der Kantenlänge L unseres Kristalls.

Die Amplitude a von ψ ergibt sich aus der Normierungsbedingung (1.55) zu $a = L^{-\frac{3}{2}}$, wodurch die Wellenfunktion aus (1.68) lautet

$$\psi = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} e^{j\vec{k}\vec{r}} \quad (1.72)$$

a aus Normierungsbedingung $\iiint |\psi|^2 dV = 1$

Rechnen Sie zur Übung doch einmal Gl. (1.71) und (1.72) nach (leicht).

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an einem beliebigen Ort \vec{r} im Kristall ist

$$|\psi(\vec{r})|^2 = \left| \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} e^{j\vec{k}\vec{r}} \right|^2 = \frac{1}{L^3}. \quad (1.73)$$

Elektron ist an jedem Ort mit gleicher Wahrscheinlichkeit („ausgeschmiert“)

Das freie Elektron befindet sich also überall im Kristall mit der gleichen Wahrscheinlichkeit. Man sagt, das Elektron ist über den Kristall „ausgeschmiert“.

Der Wellenvektor \vec{k} der Wellenfunktion muß unserer Randbedingung für Periodizität genügen. Dies ist erfüllt für Komponenten des Wellenvektors

$$k_x = \pm \frac{n_x 2\pi}{L}, \quad k_y = \pm \frac{n_y 2\pi}{L}, \quad k_z = \pm \frac{n_z 2\pi}{L} \quad (1.74)$$

? periodische R.B.

mit den natürlichen Zahlen

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (1.75)$$

Damit existieren unendlich viele Lösungen für den Wellenvektor \vec{k} , die sich aus der Wahl und Kombination der n_x, n_y, n_z ergeben. Da über die \vec{k} -Richtung und Wellenlänge der Wellenfunktionen unterschieden werden, stellt

Bspl:

$$a e^{j\vec{k}\vec{r}} \rightarrow \vec{k} \cdot \vec{r} = n_x \cdot 2\pi \frac{x}{L} \leftarrow = \vec{e}_x \cdot \frac{n_x 2\pi}{L}$$

MOTIVATION:

Mehr Info über LB, VB

Anderer Ansatz zur Herleitung d. Bänder

über: Modell freier Elektronen

mehrere Atome im Kristallgitter gelöst werden. Das ist analytisch nicht, und numerisch nur mit großem Aufwand möglich.
Eine Näherung, die eine analytische Berechnung erlaubt, ist das Kronig-Penny-Modell, das ein periodisch moduliertes Potential (z.B. rechteck- oder cos-förmig) einer unendlich ausgedehnten Atomkette berücksichtigt.

Die Berechnung lässt sich mit dem Studium vermittelten mathematischen Kenntnissen leicht durchführen. Sie erfordert jedoch in der kompletten Herleitung einen gehörigen Aufwand, liefert aber verglichen mit dem viel einfacheren Modell für freie Elektronen (unter Einbeziehung der später hergeleiteten Bragg-Bedingung) keine für diese Vorlesung benötigten zusätzlichen Informationen. Im übrigen liefern beide Modelle eher qualitative Ergebnisse und sind nicht in der Lage, die tatsächliche, relativ komplizierte Bandstruktur von Halbleitern quantitativ zu beschreiben.

Das Modell freier Elektronen geht von Elektronen aus, die nur schwach oder gar nicht an die Atome im Kristallgitter gebunden sind. Elektronen, die dieser Bedingung genügen, befinden sich also in etwa in dem in Abb. 1.22 schraffierten Bereich oberhalb des periodischen Potentialverlaufs.

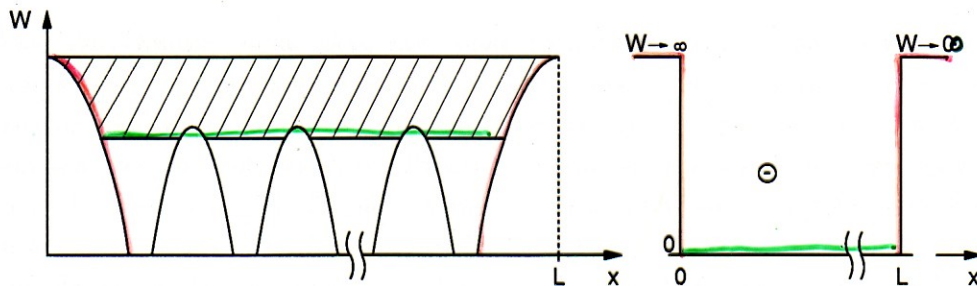


Abb. 1.22: Links: Energiebereich für schwach gebundene und freie Elektronen. Der Kristall soll einer Kantenlänge L haben. Rechts: vereinfachtes Kastenmodell mit einem Elektron innerhalb einer unendlich großen Energiebarriere.

Wir gehen in dem Modell für freie Elektronen von folgenden vereinfachenden Annahmen aus:

- 1. Der Atomkern und innere Elektronen werden nur ortsunabhängig (keine Modulation) durch ein konstantes Potential berücksichtigt.

a) Berechne mit periodischem Potential der Atomkette (z.B. Kronig-Penny-Modell)

relativ einfach aber hier nicht nötig

wir wollen qualitative Aussagen

vereinfachende Annahmen;

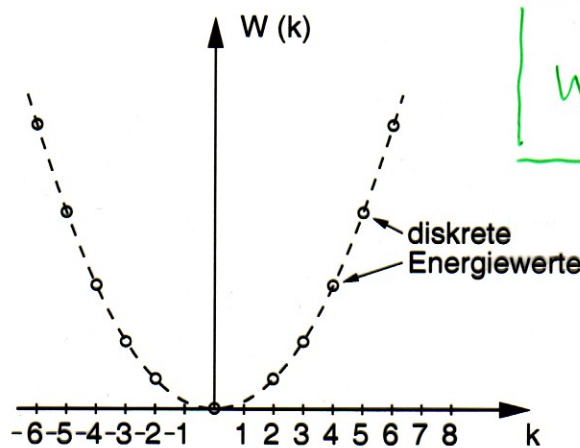
Kastenmodell

Annahmen:

- 1. Konstantes Potential (keine Modulation)
- 2. Wähle const. Potential als Nullpunkt
- 3. Pot. Barrieren ∞
- 4. beobachten nur ein Elektron
- 5. stationäre Lösungen $\left\{ \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \right\}$

6...

jeder \vec{k} -Vektor einen möglichen Zustand des Elektrons dar. Wie zuvor für das Elektron des Wasserstoffatoms haben wir auch für das freie Elektron einzelne Zustände der Wellenfunktion gefunden. Hier sind diese über Gl. (1.71) mit der Energie des Elektrons verknüpft. Abb. 1.24 zeigt die diskreten Energien des Elektrons in Abhängigkeit des Betrags seines Wellenvektors. Wir nennen eine solche Darstellung in Abhängigkeit des Betrags eines Wellenvektors auch als Darstellung im k-Raum (auch Zustands- oder Phasenraum). Wir stellen uns dabei vor, daß die Komponenten k_x, k_y, k_z des Wellenvektors ihren eigenen Raum, den k-Raum, aufspannen.



$$W(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

"freie Elektronen Parabel"

$$k = \left(\frac{2\pi}{L}\right) \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

Abb. 1.24: Diskrete Energien (entartet) für die verschiedenen Zustände des freien Elektrons in einem Kristall.

Durch Einsetzen von Gl. (1.74) in (1.71) wird unmittelbar klar, daß die Zustände des Elektrons bezüglich der Energie entartet sind:

$$W(k) = W_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (1.76)$$

Wir können in Analogie an die Lösungen des Wasserstoffatoms die n_x, n_y, n_z als Quantenzahlen interpretieren.

Gleichbedeutend mit den Quantenzahlen kann jedoch auch der Wellenvektor \vec{k} verwendet werden, wovon wir im Folgenden Gebrauch machen werden.

n_x, n_y, n_z
"Quantenzahlen"
= Zustände des freien Elektr.

Wir merken uns folgende Eigenschaften der Wellenfunktion des freien Elektrons:

- Das Elektron nimmt nur diskrete Energien $W(k(n_x, n_y, n_z))$ an.

Freies Elektronengas; Zusammenfassung:

Ergebnis:

- Das Elektron nimmt nur diskrete Energien $W(n_x, n_y, n_z)$ an
- Die Energien werden durch den Betrag k des Wellenvektors bestimmt.
- Die Energie steigt quadratisch mit k .
- Zu jedem k ^(Energie) existieren mehrere ~~Zustände~~ Zustände (Sätze von Quantenzahlen n_x, n_y, n_z) \rightarrow Entartet
- Jedes \vec{k} beschreibt einen Zustand (eindeutig).
- Jeder Zustand kann wegen des Pauli-Prinzips mit maximal zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt werden.

Ein Zustand:
2 Elektr. $\downarrow \uparrow$
(Spin up, down)

Für einen Wellenvektor

$$k^2(n_x, n_y, n_z) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 N \quad (1.77)$$

Entartet: $N \leftrightarrow (n_x, n_y, n_z)$

ergeben sich für $N_z = 1$ sechs Zustände, die durch 12 Elektronen besetzt werden können. Für $N_z = 2$ ergeben sich 12 Zustände, für $N_z = 3$ bzw. 4 aber nur 8 bzw. 6 Zustände. Überprüfen Sie das zur Übung doch einmal. Für große N_z wird die Berechnung von Hand schnell aufwendig. Wollen wir 10^{23} Elektronen unterbringen, benötigen wir $\frac{1}{2} \cdot 10^{23}$ Zustände, die sich auf Kombinationen der n_x, n_y, n_z verteilen.

Bspl:

N	N_z	Elektr. $N \cdot 2$
1	6	12
2	12	24
3	8	16
4	6	12
...
2	$\frac{1}{2} 10^{23}$	10^{23}

Wir führen im nächsten Kapitel eine einfache Systematik zur Abschätzung der Abschätzung der Zustände ein.

Aus der Vielzahl der Zustände wird deutlich, daß die diskreten Energiewerte so häufig und dicht aufeinander folgen, so daß man die Parabel im k -Raum als kontinuierlichen Verlauf ansehen kann.

\hookrightarrow unklar, welches $N \sim x^2$ nötig
 \Rightarrow brauche Methode zum Abzählen

Zum Abschluß dieses Kapitels berechnen wir noch aus der Lösung der Wellenfunktion einige Größen der Teilchennatur des Elektrons:

Die Energie des freien Elektrons ist rein kinetisch, daher gilt mit Gl. (1.71)

$$W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{p^2}{2m_e} \quad (1.77 \text{ b})$$

woraus durch Vergleich

$$\vec{p} = \hbar^2 \vec{k} = \hbar^2 \frac{2\pi}{\lambda} \vec{e}_k \quad (1.77 \text{ c})$$

und

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m_e} = \frac{\hbar}{m} \vec{k} \quad (1.77 \text{ d})$$

folgt.

Teilchennatur des freien Elektrons i. d. Übung

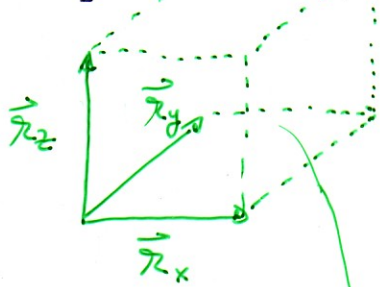
1.21 Zustandsdichte freier Kristallelektronen

Abzählen der Zustände im k -Raum

Wir haben im letzten Kapitel den Begriff des k -Raumes eingeführt. Wir stellen uns dabei vor, daß die drei Komponenten k_x , k_y und k_z der möglichen Wellenzahlen $\vec{k}(n_x, n_y, n_z)$ einen dreidimensionalen Raum aufspannen.

Wir benutzen diese Vorstellung, um die Vielzahl der möglichen Wellenzahlvektoren räumlich darzustellen.

Da sich sämtliche Wellenzahlen in allen Raumrichtungen aus Vielfachen von $\frac{2\pi}{L}$ zusammensetzen, definieren wir eine Einheitszelle aus den drei Vektoren



$$\begin{aligned} \vec{k}_x &= \left(\frac{2\pi}{L}, 0, 0\right)^T \\ \vec{k}_y &= \left(0, \frac{2\pi}{L}, 0\right)^T \\ \vec{k}_z &= \left(0, 0, \frac{2\pi}{L}\right)^T \end{aligned}$$

Definiere Einheitszelle (EZ) im 3-D Raum

(1.78)

mit dem Volumen

$$V_{EZ} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

Volumen der Einheitszelle (1.79)

Diese Einheitszelle kann in allen drei Raumrichtungen durch Addition eines Translationsvektors

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)^T$$

Translationsvektor (TV) (1.80)

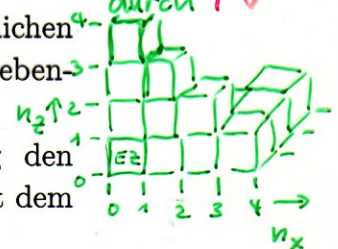
Verschieben (stapeln) der EZ im 3-D Raum durch TV

verschoben werden.

Jeder Endpunkt im dreidimensionalen Raum stellt dann einen möglichen Zustand dar. Abb. 1.25 zeigt die Einheitszelle und den sich daraus ergebenden Gitteraufbau. Jeder Gitterpunkt ist durch ein Kreuz markiert.

Wellenvektoren mit gleichem Betrag haben in dieser Darstellung den gleichen Abstand zum Nullpunkt, liegen also auf einer Kugelschale mit dem Mittelpunkt im Ursprung.

Da über Gl. (1.71) die Energie des Elektrons für einen bestimmten Zustand nur von k abhängt, besitzen sämtliche Zustände, deren k auf der gleichen Kugelfläche liegt, auch die gleiche Energie.

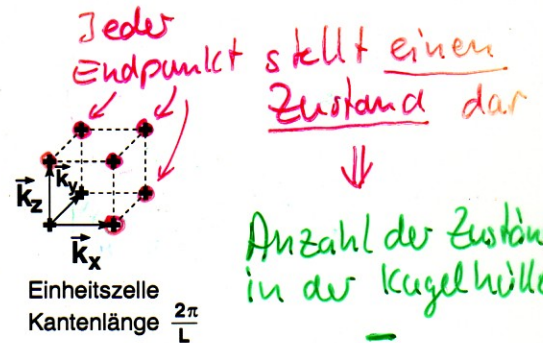
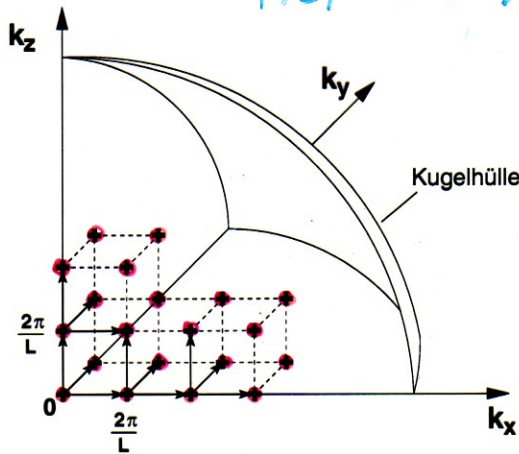


Wir fassen zusammen:

- Kugelschalen im k -Raum sind Flächen mit konstanter Energie.
- Schalen mit kleinerem Radius k gehören zu geringeren Energien.

$$|\vec{k}|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

$$|\vec{k}|^2 = \text{const.} \Rightarrow \text{Kugelhülle}$$



Jeder Endpunkt stellt einen Zustand dar
 ↓
 Anzahl der Zustände in der Kugelhülle
 =
 Anzahl N_Z der Einheitszellen i.d. Kugelhülle

Abb. 1.25: Darstellung der Wellenvektoren sämtlicher Zustände eines freien Elektrons in einem Kristall der Kantenlänge L . Die durch Kreuze markierten Zustände formen eine dreidimensionale Gitterstruktur, die durch Verschiebung der Einheitszelle um $\frac{2\pi}{L}$ in allen Raumrichtungen entsteht.

- Eine Kugel mit dem Radius k beinhaltet demnach nur Zustände mit Energien $W \leq \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$.

Die Anzahl N_Z der Zustände in einer Kugel mit dem Radius k entspricht der Anzahl der, in der Kugel enthaltenen Elementarzellen⁷, Mit dem Volumen der Kugel

$$V_k(k) = \frac{4\pi}{3} k^3 \quad \text{Volumen Kugel mit Radius } k \quad (1.81)$$

ergeben sich mit dem Volumen der Einheitszelle nach Gl. (1.79)

$$N_Z = \frac{V_k(k)}{V_{EZ}} = \frac{\frac{4\pi}{3} k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{L^3 k^3}{6\pi^2} = \frac{V k^3}{6\pi^2} \quad \leftarrow \text{Zustände} \quad (1.82)$$

durch Elektronen besetzbare Zustände. V ist darin das Volumen des Kristalls mit der Kantenlänge L .

Jeder Zustand kann mit zwei Elektronen besetzt werden, wodurch

$$N_{EZ} = 2N_Z = \frac{V k^3}{3\pi^2} \quad \text{ELEKTRONENZUSTÄNDE} \quad (1.83)$$

Jeder Zustand mit 2 Elektronen besetzbar (Spin up/down)

⁷Die Zuordnung Anzahl Elementarzellen zu Zuständen fällt einfach, wenn man sich die Einheitszellen um eine halbe Translationsvektorenlänge verschoben vorstellt. Dann liegen die k -Werte jeweils in der Mitte einer Zelle.

Das Arbeiten mit Zustandsdichten wird uns durch das ganze Skript hindurch begleiten. Daher ist ein Verständnis der Aussage einer Zustandsdichte wichtig. Dabei ist zu merken, daß es sich um die Anzahl der Elektronenzustände in einem Volumen (Dichte) in einem Energieintervall dW handelt, also genau genommen um die (Energie-) Dichte einer (Volumen-) Dichte.

Dies wird klar, wenn wir die Anzahl der Elektronenzustände dN_{EZ} in einem Energieintervall dW ausrechnen:

Änderung der Anzahl der Elektronenzustände pro Volumen V $= \frac{dN_{EZ}}{V} = D(W) \cdot dW$ (1.87)

Änderung der Anzahl der Elektronenzustände in einem Vol. V bei Änderung der Energie um dW $= dN_{EZ} = V \cdot D(W) \cdot dW$ (1.88)

Anwendung

1.22 Fermienergie, Fermikugel

Wir nehmen an, wir haben N_e freie Elektronen in unserem Kristall. Unter der Annahme, daß keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen stattfindet, stehen alle im vorangegangenen Kapitel berechneten Elektronenzustände zur Besetzung durch die N_e Elektronen zur Verfügung. Nach dem Pauli-Prinzip werden beginnend mit der niedrigsten Energie alle Elektronenzustände nacheinander aufgefüllt, bis das letzte Elektron untergebracht ist. Dann wurden genau $N_{EZ} = N_e$ Elektronenzustände besetzt. Den Wellenvektor mit dem Radius der Kugelhülle, die die N_{EZ} Elektronenzustände umschließt, nennen wir Fermiwellenvektor k_F .

Die zu k_F gehörende Kugel nennen wir Fermikugel und die Energie der letzten Zustände auf der Hülle nennen wir Fermienergie W_F :

$\frac{N_{EZ}}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e W}{\hbar^2} \right)^{3/2} \Rightarrow W_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_F^2 \stackrel{\text{Gl. (1.83)}}{=} \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(3\pi^2 \frac{N_e}{V} \right)^{2/3}$ (1.89)

Elektronendichte

*Ich habe N_e Elektr.
↓
wie "groß" muß die Kugel sein um alle N_e Elektronen unterzubringen
↓
 $N_{EZ} = N_e$*

Die Fermienergie ist also eine Funktion der Volumendichte $\frac{N_e}{V}$ der freien Elektronen in dem Kristall.

Ist die Anzahl der freien Elektronen pro Volumen eines Kristalls bekannt, so kann mit Gl. (1.89) dessen Fermienergie abgeschätzt werden.

*Zu N_{EZ} gehört Energie $W = W_F$
 $W_F := \text{FERMIENERGIE}$*

Elektronen auf den Zuständen in einer Kugel mit dem Radius k untergebracht werden können. Wir bezeichnen N_{EZ} im Folgenden als Anzahl der Elektronenzustände. Die Energie der Elektronen steigt entsprechend Gl. (1.71) von den inneren Kugelschalen mit wachsenden k -Werten kontinuierlich an und erreicht auf der Kugelhülle ihr Maximum.

Da nach Gl. (1.71) jedem k -Wert eine Energie zugeordnet ist, können wir die Anzahl der Elektronen auch über die maximale Energie $W(k)$ auf der Kugelhülle ausdrücken:

$$N_{EZ} = \frac{V}{3\pi^2} \cdot 2^3 \cdot \left(\frac{2m_e W}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.84)$$

$W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$

Dichte N_{EZ} durch $W(k)$ aus

Darin hängt die Anzahl der Elektronenzustände von dem Volumen V des betrachteten Kristalls ab. Wir möchten für die weitere Berechnung lieber mit Größen arbeiten, die unabhängig von den Abmessungen eines Kristalls sind. Wie immer in einem solchen Fall bildet man eine spezifische Größe, indem man das Ergebnis auf die Abmessung bezieht. Da in unserem Fall die Abmessung ein Volumen ist, stellt die spezifische Größe eine Dichte dar. Wir erhalten für die spezifische Anzahl der Elektronenzustände die Dichte

$$\frac{N_{EZ}}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e W}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.85)$$

"spezifische Anzahl d. Elektronenzust. auf Vol. V bezogen"

Bei Änderung der Energie W der Kugelhülle ändert sich die Dichte der Elektronenzustände, da sich über $k(W)$ das Volumen V_k der Kugel im k -Raum ändert, die die möglichen Zustände einschließt.

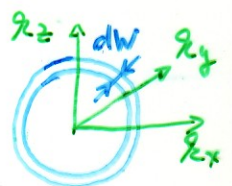
Durch Ableitung von Gl. (1.85) ergibt sich die Änderung

$$D(W) := \frac{d}{dW} \frac{N_{EZ}}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{3}{2} W^{1/2} = \frac{(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} W^{1/2} = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} m_e^{3/2} \sqrt{W} \quad (1.86)$$

ZUSTANDS-DICHTE = Änderung der $\frac{N_{EZ}}{V}$ bei Änderung von W um dW

$D(W)$ gibt die Änderung der spezifischen Anzahl der eingeschlossenen Elektronenzustände an, für eine Änderung um dW der Energie ($\hat{=}$ Radius) der Kugelhülle bei einem Wert W . $D(W)$ ist eine wichtige Größe. Wir bezeichnen sie als Zustandsdichte.

Da Gl. (1.86) für das Modell der freien Kristallelektronen hergeleitet wurde, beschreibt sie die Zustandsdichte freier Kristallelektronen (bzw. des Elektronengases).



$$D(W) = \frac{d}{dW} \frac{N_{EZ}}{V}$$

} Dichte einer Dichte

} Energie dichte

} volumendichte

Beispiel: Für das Beispiel des Na-Kristalls steht ein freies $3s^1$ Elektron pro Atom zur Verfügung. Na kristallisiert in einer kubisch-raumzentrierten Struktur ($bcc = \text{body-centered-cubic}$). Abb. 1.26 zeigt die Anordnung der Atome in einer Elementarzelle, das bcc -Raumgitter sowie zwei weitere Kristallgitter, das einfache kubische Gitter ($sc = \text{simple cubic}$) und das kubisch flächenzentrierte Gitter ($fcc = \text{face-centred-cubic}$).

Jede Elementarzelle teilt sich die Atome auf ihren Ecken mit den benachbarten Elementarzellen.

Im Fall der bcc -Struktur entfallen auf eine Elementarzelle zwei Atome, also auch zwei freie Elektronen.

Die Gitterkonstante (Abstand der auf den Ecken sitzenden Atome) beträgt bei Na $4,225 \text{ \AA} = 0,4225 \text{ nm}$.

Daher beträgt die Elektronendichte

$$\frac{N_e}{V} = \frac{2}{(0,4225 \cdot 10^{-9})^3 \text{ m}^3} = \frac{2 \cdot 10^{27}}{0,075 \text{ m}^3} = 2,65 \cdot 10^{28} \frac{1}{\text{m}^3}$$

mit der Elektronenmasse $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ und dem Wirkungsquantum $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = \hbar \cdot 2\pi$ sich aus Gl. (1.89)

$$\begin{aligned} W_F &= \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(3\pi^2 \frac{N_e}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{\left(\frac{1}{2\pi} 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \right)^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} \left(3\pi^2 \cdot 2,65 \cdot 10^{28} \frac{1}{\text{m}^3} \right)^{\frac{2}{3}} \\ &= 6,1 \cdot 10^{-39} \frac{\text{J}^2 \text{s}^2}{\text{kg}} \cdot 8,5 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{m}^2} \\ &= 5,2 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 3,2 \text{ eV} \quad (1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}) \end{aligned}$$

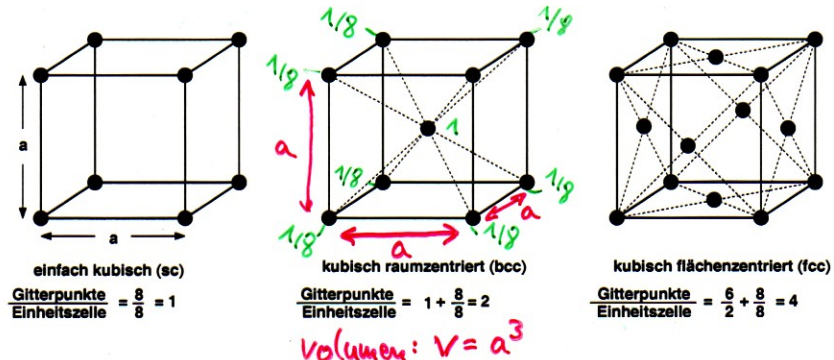


Abb. 1.26: Elementarzellen (Einheitszellen) für die drei einfachsten Kristallgitterstrukturen. a ist die Gitterkonstante

Beispiel:

Na: freies $3s^1$ Elektron.

Na: bcc Kristall

(kubisch raum-zentriert)



Elektr. auf den Ecken werden von 8 benachb. Elementarzellen geteilt $\rightarrow 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

+ 1 Elektr. i.d. Mitte

\Rightarrow 2 freie Elektr. pro Elementarz.

Gitterkonstante $a = 0,4225 \text{ nm}$



$$V = a^3$$



Elektronendichte

$$\frac{N_e}{V} = 2,65 \cdot 10^{28} \frac{1}{\text{m}^3}$$



Fermienergie

$$W_F = 3,2 \text{ eV}$$

Bisher: - freie Elektronen (frei beweglich, keine Störung),
- freie Elektronenparabel (Energiekontinuum)
(Elektronen sehen das Kristallgitter nicht)

FRAGE: Was passiert, wenn Elektronen das periodische Gitterpotential sehen?

1.23 Streuung am Kristallgitter

(Ursache der Bandlücke)

Bisher haben wir angenommen, dass sich die nicht oder nur schwach an die Atome im Kristallgitter gebundenen Elektronen frei bewegen können. Als Ergebnis bekamen wir Wellenfunktionen, die zeigen, dass in diesem Fall die Elektronen über den Kristall ausgeschmiert sind. Es ergab sich ein quasi-kontinuierlicher parabelförmiger Verlauf der kinetischen Energien der Elektronen in Abhängigkeit des Betrags des Wellenvektors.

Die Struktur der realen Verläufe von Valenz- und Leitungsband eines Halbleiters werden wesentlich durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen im Kristallgitter bestimmt. Um den qualitativen Einfluss des Gitters zu verstehen, führen wir im folgenden einige sehr einfache Überlegungen durch.

Wir definieren zunächst einige nützliche Größen des Kristallgitters.

1.24 Definition von Richtungen und Flächen in Kristallgittern

Handwerkszeug zur Beschreibung von Kristallen

In Abb. 1.26 haben wir drei Elementarzellen kennengelernt, aus denen sich Kristallgitter aufbauen lassen. Sie gehören zu dem kubischen Kristallsystem, das gleiche Kantenlängen und Winkel von 90° aufweist. Das kubische Kristallsystem ist eines von 14 möglichen Kristallsystemen (Bravais-Gitter), aus denen sich alle Kristalle aufbauen lassen. Der Aufbau geschieht durch räumlich identische Fortsetzung der Elementarzelle. Die Fortsetzung erfolgt über Translationsvektoren $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, die mit den drei Achsen der Elementarzelle identisch sind (vgl. Abb. 1.27).

14 Kristallsysteme (Bravais-Gitter)

↓ eines davon

Kubisches Kristallsyst.
- gleiche Kantenlängen

- $\neq 90^\circ$

- Elementarzelle $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$

Über einen Vektor

$$\vec{r}_n = (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c})$$

läßt sich jeder Gitterpunkt erreichen.

Eine Richtung wird durch Angabe der $[n_1, n_2, n_3]$ beschrieben. So ist z. B. $[1, 0, 0]$ die mit \vec{a} in Abb. 1.27 zusammenfallende Richtung. $[2, 1, 1]$ ist die Richtung des Vektors \vec{u} in Abb. 1.27.

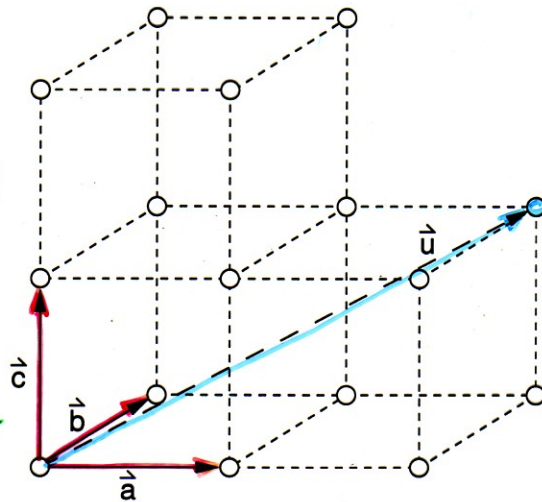
Eine Fläche wird über Achsenabschnitte mit Hilfe der Miller-Indizierung

Über
Translationsvektor

$$\vec{r}_n = (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c})$$

wird jeder Gitterpunkt erreicht

Elementarzelle
($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$)



Bezeichnung einer
Richtung durch
Angabe der
[n_1, n_2, n_3]
Bspl: [2,1,1]

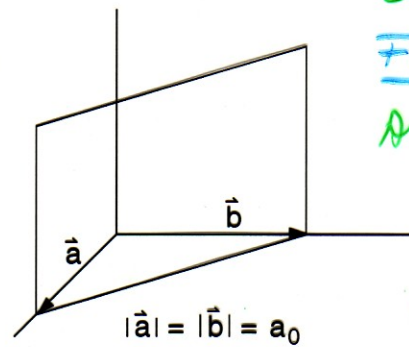
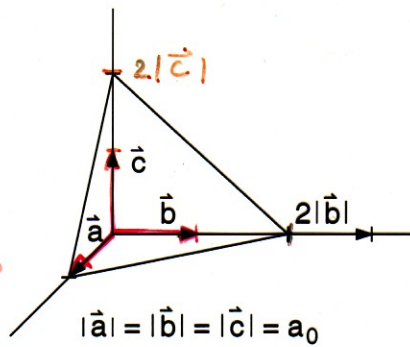
Abb. 1.27: Translationsvektoren einer Elementarzelle. Eingezeichnet ist auch ein Beispielvektor \vec{u} für die Richtung [2,1,1].

angegeben. Abb. 1.28 zeigt ein Beispiel.

Bspl:

- Achsenabschnitte $a_0, 2a_0, 2a_0$
 - Kehrwerte $\frac{1}{a_0}, \frac{1}{2a_0}, \frac{1}{2a_0}$
 - ganzzahlig: $\times 2a_0$
- 2, 1, 1

Miller Indizes
(2,1,1)



Bezeichnung einer
Fläche durch
Angabe der
Miller-Indizes

(ganzzahlige Kehrwerte der Achsenabschnitte)

Abb. 1.28: Beispiele für die Miller-Indizierung von Flächen. Links: Schnittpunkte bei den Achsenabschnitten $a_0, 2a_0, 2a_0$ mit den Kehrwerten $\frac{1}{a_0}, \frac{1}{2a_0}, \frac{1}{2a_0}$, woraus sich die Miller-Indizes (2,1,1) ergeben. Rechts: Achsenabschnitte bei a_0, a_0, ∞ mit Miller-Indizes (1,1,0).

Die Vorgehensweise bei der Miller-Indizierung:

1. Bestimmung der kleinsten ganzzahligen Achsenabschnitte in Einheiten von

$$|\vec{a}|, |\vec{b}|, |\vec{c}| \Rightarrow u, v, w$$

2. Verwendung der Kehrwerte

$$\frac{1}{u}, \frac{1}{v}, \frac{1}{w}$$

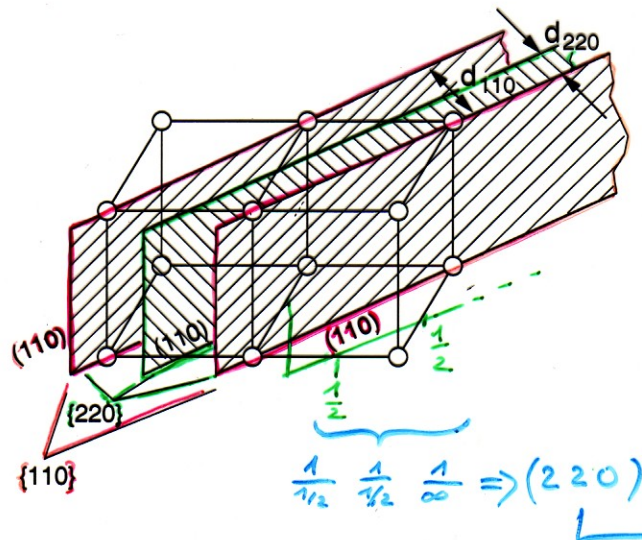
3. Multiplikation der Kehrwerte mit q als dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen von u, v, w , falls eine der Zahlen $\frac{1}{u}, \frac{1}{v}, \frac{1}{w}$ ein Bruch ist, ergibt die Miller-Indizes (h, k, l) .

$$\frac{q}{u}, \frac{q}{v}, \frac{q}{w} \Rightarrow (h, k, l)$$

planparallele Flächen haben gleiche Miller-Indizes

Zwei planparallele Flächen haben also die gleichen Miller-Indizes. Man verwendet geschweifte Klammern h, k, l , um die Gesamtheit aller gleichwertigen Ebenen zu bezeichnen.

Den Abstand zwischen zwei planparallelen Flächen bezeichnen wir mit $d_{h,k,l}$, wobei auch Teile davon erlaubt sind. So bezeichnet z. B. d_{110} in Abb. 1.29



Angabe von Abständen von Ebenen durch Angabe der Miller-Indizes: d_{hkl} ist Abstand zwischen zwei h, k, l Ebenen

Abb. 1.29: Beispiel zur Definition eines Abstandes zwischen benachbarten planparallelen Flächen.

Zwischen-ebenen erlaubt

den Abstand zweier benachbarter (110)-Ebenen und d_{220} den halben Abstand zwischen den (110)-Ebenen.

1.25 Bragg-Reflektion

$$\frac{d_{hkl}}{n} = d_{nh, nk, nl}$$

Die Wellenfunktion der freien Elektronen sind ebene Wellen, die durch Gl. (1.68) beschrieben werden:

$$\psi = ae^{j\vec{k}\vec{r}} \tag{1.68}$$

Sie unterscheiden sich durch verschiedene Wellenvektoren $\vec{k} = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y + k_z \vec{e}_z$, die aufgrund der Abhängigkeit der k_x, k_y, k_z von n_x, n_y, n_z (vgl. Gl. (1.74)) in (nahezu) beliebige Raumrichtungen zeigen und mit Ausnahme der entarteten Zustände auch unterschiedliche Beträge besitzen.
Wir betrachten eine solche ebene Welle, die nach Abb. 1.30 unter einem beliebigen Winkel ϕ auf eine Kristallebenenschar mit einer Orientierung (h,k,l) fällt.

- freie Ebene = ebene Welle $\psi = a e^{j\vec{k}\vec{r}}$
- Ausbreitungsrichtung \vec{k}
- fällt auf Ebenenschar unter Winkel ϕ
- wird reflektiert wenn ϕ Beding. für Bragg-reflektion erfüllt

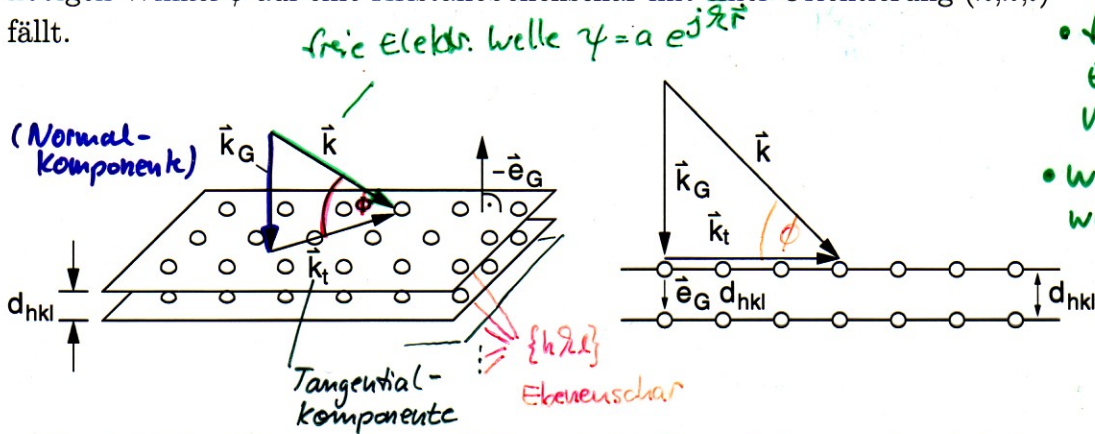


Abb. 1.30: Einfall einer ebenen Welle auf eine Kristallebenenschar (h,k,l) .
Links: Zerlegung des Wellenvektors in eine Normal- und eine Tangentialkomponente. Rechts: Zweidimensionale Darstellung der Zerlegung mit Blick auf die durch \vec{k}_G, \vec{k} und \vec{k}_t aufgespannte Fläche.

Der Wellenvektor lässt sich immer in zwei Komponenten aufteilen: Die Komponente \vec{k}_G steht senkrecht auf der Kristallebene (h,k,l) in Richtung der Flächennormalen \vec{e}_G . Die Tangentialkomponente \vec{k}_t liegt in der Kristallebene. Abb. 1.30 rechts zeigt eine zweidimensionale Darstellung der Zerlegung mit Blick auf die, durch die Vektoren aufgespannte Fläche.
Für die Aufteilung gilt

$$\vec{k} = \vec{k}_G + \vec{k}_t$$

Aufteilung

Normal-Komponente (1.90)
Tangential-Komponente

Der Wellenvektor in Richtung der Flächennormalen

$$\vec{k} \cdot \vec{e}_G = k_G = |\vec{k}| \sin \phi = k \sin \phi$$

Betrag der Normal-Komponente k_G

beschreibt eine ebene Welle, deren Phasenflächen parallel zu den Flächen (h,k,l) sind. Gemäß dem Huygens-Fresnelschen Prinzip entsteht an jeder der Flächen eine Reflektion⁸, die in entgegengesetzter Richtung zu \vec{k}_G läuft. Die

Ermittle Bragg-Beding.:

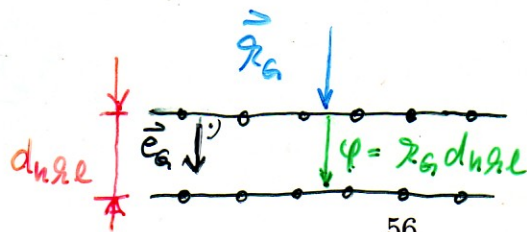
Phasenflächen \parallel Ebenen $\{h,k,l\}$ (sieht die Ebene)

Phasenflächen \perp Ebenen $\{h,k,l\}$ (Ebene transparent)

Welle $\psi = a e^{j\vec{k}\vec{r}}$ wird reflektiert (Huygens-Fresnelsches Prinzip)

⁸Genauer müsste man sagen, dass von der, durch die einfallende Welle stimulierten Elektronenverteilung der Gitteratome Elementarwellen (Kugelwellen) ausgehen, die sich im Fernfeld zu einer ebenen Welle – der Reflektion – überlagern.

$$\psi_G = a_G e^{i\vec{k}_G \cdot \vec{r}} : \text{Richtung } \vec{e}_G$$



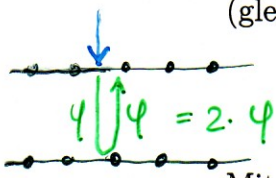
Reflektionen addieren sich entsprechend ihrer Phasenbeziehung.

Die Phasendrehung, die die einfallende Normalkomponente auf der Strecke $d_{h,k,l}$ von einer Ebene bis zur nächsten erfährt, ist

$$\psi = \vec{k}_G d_{h,k,l} \vec{e}_G = k_G d_{h,k,l}$$

Phasendrehung der Normalwelle von einer hkl -Ebene zur nächsten

Sie wird dort reflektiert und erfährt nochmals die gleiche Phasendrehung, bis sie wieder an der davor liegenden Ebene ist. Dort überlagert sie sich mit einer von dieser Ebene reflektierten Welle. Die Überlagerung erfolgt konstruktiv (gleichphasig) unter der Bedingung



$$2 k_G d_{h,k,l} = n \cdot 2\pi \Rightarrow k_G = \frac{n\pi}{d_{h,k,l}}$$

Bedingung für konstruktive Überlagerung

Mit der Konvention $\frac{d_{h,k,l}}{n} = d_{nh,nk,nl} = d_{h,k,l}$ ergibt sich

$$\frac{d_{h,k,l}}{n} = d_{nh,nk,nl}$$

$$k_G = \frac{\pi}{d_{h,k,l}} = k \sin \phi$$

BRAGG-Bedingung (1.94)

Diese Reflektionen finden zwischen allen Ebenen der Ebenenschar statt und ergeben, wenn Gl. (1.94) erfüllt ist, eine konstruktive Überlagerung.

Wir bezeichnen Gl. (1.94) nach seinem Entdecker als Bragg-Bedingung und die, in diesem Fall stattfindende Reflektion als Bragg-Reflektion.

Gehen wir davon aus, dass die der Reflektion zugrunde liegende Streuung elastisch ist, so bleibt die Energie erhalten. Die Energie der einfallenden Welle

$$W_G = hf_G = h \frac{c}{\lambda_G} = h \frac{c}{2\pi} k_G = \hbar c k_G \quad (1.95)$$

ist dann gleich der Energie der reflektierten Welle. Deren Wellenvektor muss daher den gleichen Betrag, aber wegen der entgegengesetzten Ausbreitungsrichtung ein entgegengesetztes Vorzeichen haben.

Unter der Annahme, dass die Tangentialkomponente \vec{k}_t der einfallenden Welle aufgrund ihrer Orientierung im Kristall keine Reflektion erfährt, überlagert sie sich unverändert mit der reflektierten Normal-Komponente. Daraus ergibt sich der Wellenvektor der reflektierten Welle

reflektierte Welle

$$\vec{k}' = -\vec{k}_G + \vec{k}_t$$

(1.96)

Abb. 1.31 veranschaulicht die Beziehung zwischen den Wellenvektoren von einfallender und reflektierter Welle.

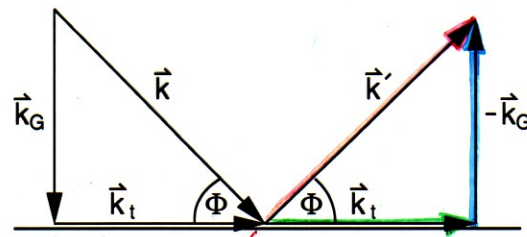
Wie sieht reflektierte Welle \vec{k}' aus?

a) "elastische Streuung" \Rightarrow Energie der Welle bleibt erhalten $\Rightarrow |\vec{k}'| = |\vec{k}|$

b) Normal-Komponenten haben entgegengesetzte Richtungen

c) Tangential-Komponente bleibt unverändert (transparent)

da ohne hin alle hkl gültig



Reflektierte Welle:
 $\vec{k}' = -\vec{k}_G + \vec{k}_t$

Abb. 1.31: Zusammenhang zwischen den Wellenvektoren von ein- und ausfallender Welle bei Annahme von elastischer Streuung.

Aus Abb. 1.31 kann direkt abgelesen werden

$$\vec{k} - \vec{k}' = 2 \vec{k}_G = \frac{2\pi}{d_{h,k,l}} \vec{e}_G$$

Überblick über refl. Wellen:

Eine andere Formulierung der Bragg-Bedingung

Wir definieren mit

$$\vec{G}_{h,k,l} := \frac{2\pi}{d_{h,k,l}} \vec{e}_G$$

Definition: reziproker Gittervektor (1.98)

einen Vektor des reziproken Gitters mit den Eigenschaften

1. $\vec{G}_{h,k,l}$ steht senkrecht auf der Ebenschar (h,k,l) (wegen (1.99) \vec{e}_G)
2. $|\vec{G}_{h,k,l}| = \frac{2\pi}{d_{h,k,l}}$ (1.100)

mit den Eigenschaften

und können damit für Gl. (1.97) schreiben

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}_{h,k,l}$$

Vektorielle Bragg-Bedingung (1.101)

Dies ist eine sehr einfache vektorielle Beziehung, wobei berücksichtigt werden muss, dass diese Gleichung im dreidimensionalen Raum gilt. Abb. 1.32 zeigt Lösungen der Beziehung in einer zweidimensionalen Projektion.

$$\text{einfallender Wellenvektor} - \text{reflektierter Wellenvektor} = \text{reziproker Gittervektor}$$

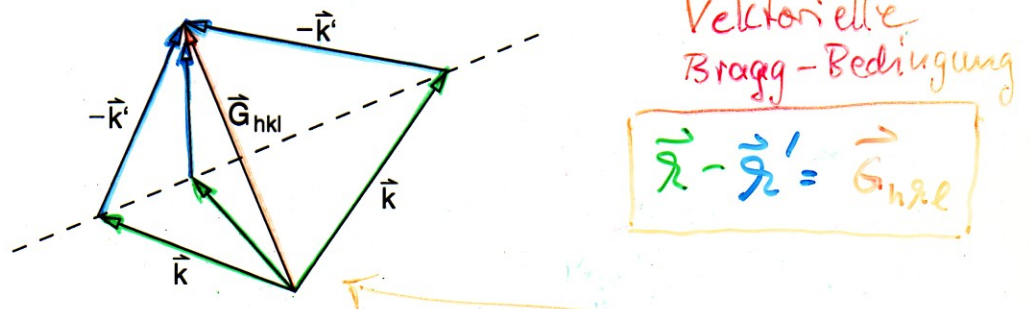
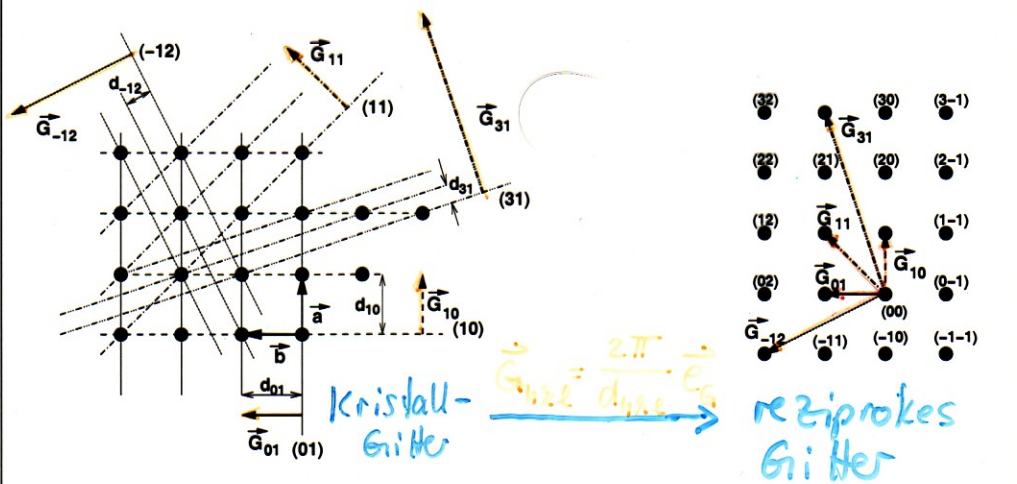


Abb. 1.32: Darstellung der Bragg-Bedingung für (Total-)Reflektion einer Elektronenwelle am Kristallgitter anhand der Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}' der einfallenden und reflektierten Welle. $\vec{G}_{h,k,l}$ wird durch den Aufbau eines Kristallgitters bestimmt. Alle \vec{k} , die auf der Mittelliniierenden von $\vec{G}_{n,k,l}$ liegen, sind Lösungen von Gl. (1.101). Der reflektierte Vektor \vec{k}' besitzt dann automatisch den richtigen Betrag ($|\vec{k}| = |\vec{k}'|$) und Winkel ϕ (vgl. Abb. 1.31).

Beispiel: Wir können anhand der Eigenschaften (1.99) und (1.100) für das zweidimensionale Kristallgitter in Abb. 1.33 links einige Vektoren $\vec{G}_{h,k,l}$ des reziproken Gitters zeichnen. Diese sind rechts ausgehend von einem gemeinsamen Ursprung zusammengefasst.



Bragg-Bedingung am Einheitsgitter darstellbar im reziproken Gitter

Abb. 1.33: Links: Zweidimensionales Kristallgitter mit einigen eingezeichneten Ebenen (Netzebenen) und deren reziproken Gittervektoren $\vec{G}_{h,k}$. Rechts: Jedes $\vec{G}_{h,k}$ zeigt auf einen Punkt im reziproken Gitter.

Beachten: Die Einheit der reziproken Gittervektoren ist m^{-1} . Zur besseren Darstellung ist in Abb. 1.33 daher für die $\vec{G}_{h,k}$ ein anderer Maßstab als für die Kristallgitter gewählt worden. Durch das quadratisch gewählte Gitter erscheint auch das reziproke Gitter quadratisch und hat dieselbe Struktur wie das Kristallgitter. Bei Abweichungen von der quadratischen Kristallgitterform ändert auch das reziproke Gitter seine Form. Diese ist dann aber nicht mehr identisch mit dem Kristallgitter.

Abb. 1.33 rechts zeigt eine wichtige Eigenschaft der reziproken Gittervektoren. Sie bilden ein reziprokes Gitter, das sich aus einer reziproken Elementarzelle mit dem reziproken Translationsvektoren \vec{G}_{01} und \vec{G}_{10} zusammensetzt. Der Index der Gitterpunkte stimmt mit den Miller-Indizes (h,k,l) der jeweiligen Ebenenschar überein.

Allgemeine Konstruktion des reziproken Gitters

Wir führen in Analogie zu den Translationsvektoren $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ des Kristallgitters für das reziproke Gitter die Translationsvektoren $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C})$ ein. Für das zweidimensionale Beispiel (ohne \vec{c}) in Abb. 1.33 rechts gilt dann z. B. eine Zuordnung $\vec{A} = \vec{G}_{01}$, $\vec{B} = \vec{G}_{10}$. Allgemein im Dreidimensionalen ist jeder Gitterpunkt über einen Vektor

$$\vec{G}_{h,k,l} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \quad (1.102)$$

Translationsvektor des reziproken Gitters

erreichbar.

Im Beispiel in Abb. 1.33 wurden die Regeln (1.99) und (1.100) zur Konstruktion einiger reziproker Gittervektoren im Zweidimensionalen angewandt.

Muß Forderungen erfüllen

Um auf einfache Weise die Konstruktion aller reziproker Gittervektoren im Dreidimensionalen zu ermöglichen, ist nach Gl. (1.102) nur die Kenntnis der Translationsvektoren des reziproken Gitters nötig. Diese ergeben sich formal aus der Berechnungsvorschrift⁹

1) $\vec{G}_{hkl} \perp \{hkl\}$
2) $|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V_{EZ}}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V_{EZ}}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V_{EZ}}, \quad (1.103)$$

Forderung 1) erfüllt wegen Kreuzprodukt

wobei $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ die Translationsvektoren des Kristallgitters und $V_{EZ} = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c} = (\vec{b} \times \vec{c}) \cdot \vec{a} = (\vec{c} \times \vec{a}) \cdot \vec{b}$ (Spatprodukt) das Volumen der Elementarzelle ist. Dass Gl. (1.103) unserer Berechnung für reziproke Gittervektoren genügt, zeigt eine einfache Betrachtung:

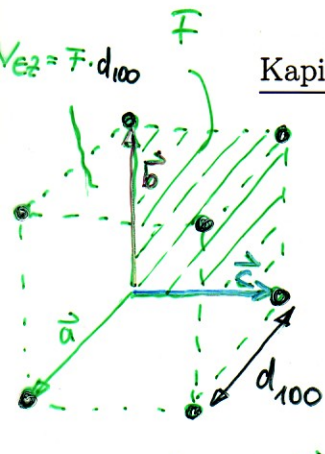
2) erfüllt, da
Zähler = $\vec{b} \times \vec{c}$ = von \vec{b}, \vec{c} aufgespannte Fläche
Nenner = V_{EZ}

- Das Kreuzprodukt im Zähler steht immer senkrecht auf der, durch die beiden Vektoren gebildeten Ebene. Damit ist Forderung (1.99) erfüllt.
- Der Betrag des Kreuzproduktes im Zähler ist gleich der von seinen Vektoren aufgespannten Fläche. Wir nennen sie F und wissen, dass F verschiedene Werte F_{bc} , F_{ca} , F_{ab} annehmen kann. Im Nenner steht

⁹Es läßt sich aufgrund der Periodizität zeigen, dass das reziproke Gitter durch Fourier-Transformation aus dem Kristallgitter (Ortsgitter) hervorgeht.

$$V_{EZ} = F \cdot d_{100}$$

$$\Rightarrow \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V_{EZ}} = \frac{F}{F \cdot d_{100}} = \frac{1}{d_{100}}$$



das Volumen der Elementarzelle. Diese berechnet sich aus dem Produkt von F und der, auf F senkrecht stehenden Komponente des dritten Vektors. Die Länge dieser Komponente ist genau der Abstand ($d = d_{100}, d_{010}, d_{001}$) von zwei benachbarten (100), (010) oder (001)-Flächen. Für das Volumen der Elementarzelle kann man also $V_{EZ} = F \cdot d$ schreiben, wodurch sich F in Zähler und Nenner kürzt und wir die Beträge

z.B. $\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V_{EZ}}$

$$|\vec{A}| = \frac{2\pi}{d_{100}}, |\vec{B}| = \frac{2\pi}{d_{010}}, |\vec{C}| = \frac{2\pi}{d_{001}} \quad (1.104)$$

2. Bedingung erfüllt

für die reziproken Translationsvektoren erhalten. Damit ist auch Forderung (1.100) erfüllt.

Wir stellen fest, dass durch formales Anwenden von Gl. (1.103) auf ein Kristallgitter ein zweites Gitter – das reziproke Gitter – entsteht. Dieses repräsentiert den k -Raum und eignet sich daher mit Gl. (1.102) zur Darstellung von Wellenvektoren entsprechend der Reflektionsbedingung nach Gl. (1.101). Danach erfüllen nur die Kombinationen $\vec{k} - \vec{k}'$ die Reflektionsbedingung, die wie in Abb. 1.32 gezeigt einen reziproken Gittervektor ergeben. Die dort gezeigte Konstruktion der \vec{k} und \vec{k}' mit Hilfe der Mittelhalbierenden läßt sich direkt auf das reziproke Gitter übertragen, da jeder Vektor zwischen Punkten des Gitters ein reziproker Gittervektor ist.

Abb. 1.33 links zeigt die Konstruktion ausgehend von einem (beliebigen) Ursprung des Gitters, für die Gittervektoren, deren Mittelhalbierenden die kleinstmögliche Fläche (hier ein Quadrat) umschließen. Für den realen dreidimensionalen Kristall werden die Mittelhalbierenden zu Flächen und der einbeschriebene Körper zu einem Polyeder (bei dreidimensionaler Fortsetzung von Abb. 1.33 ergibt sich ein Kubus).

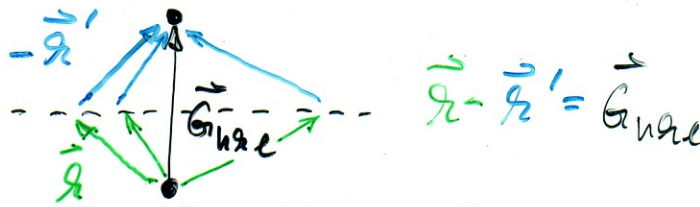
Wir nennen den kleinsten, durch die mittelhalbierenden Flächen eingefassten Polyeder die erste Brillouin-Zone. Die gleiche Bezeichnung verwenden wir für die von den mittelhalbierenden Geraden eingeschlossene Fläche in der zweidimensionalen Darstellung.

Den nächstmöglichen Körper geringsten Flächeninhalts nennen wir die zweite Brillouin-Zone (BZ), den dritten, die dritte BZ u.s.w. Jede Brillouin-Zone hat das Volumen der Elementarzelle. Abb. 1.34 rechts zeigt für das einfache zweidimensionale Beispiel die Konstruktion der zweiten BZ.

In Abb. 1.35 sind für die komplizierten kubisch-flächen- und -raumzentrierten Gitter die Körper der ersten BZ gezeigt.

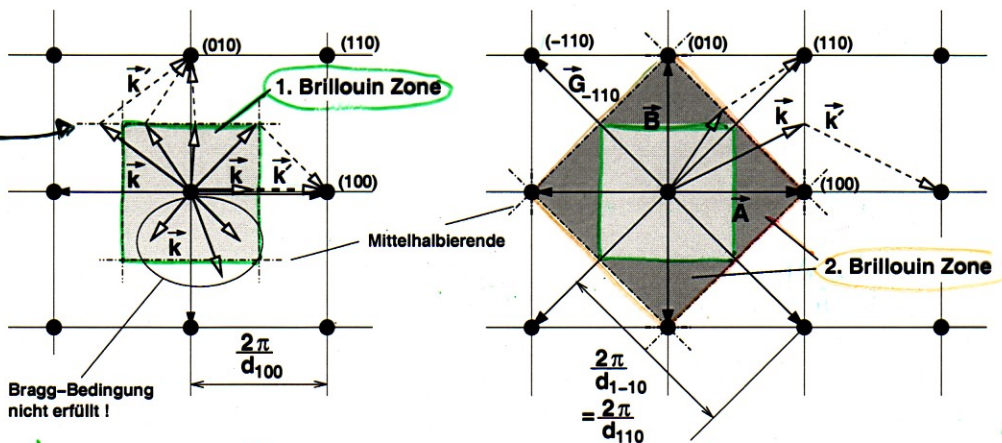
Wir merken uns, dass alle Wellenvektoren \vec{k} , die (ausgehend vom Ursprung)

Mittelhalbierende



(Bragg- Bed.)

Darstellung aller möglichen Vektoren, die Bragg Beding. erfüllen im reziprok. Gitter



1. BZ: Kleinstk., durch Mittelhalbierende eingeschlossene(s) Fläche (Volumen)

Abb. 1.34: Konstruktion der ersten (links) und zweiten (rechts) Brillouin-Zone (BZ) im Zweidimensionalen. Die Flächen ergeben sich als kleinstmögliche, durch die Mittelhalbierenden der reziproken Gittervektoren eingeschriebenen Fläche. Zur Fläche der 2. BZ zählt die der 1. BZ nicht dazu. Zu sehen ist, dass alle \vec{k} die auf einer BZ enden, die Bragg-Bedingung erfüllen.

↑
Polyeder

2. BZ: nächst möglicher Körper kleinsten Flächeninhalts
3. BZ ...

auf einer der Flächen der Brillouin-Zonen liegen, die Bedingung für Bragg-Reflexion nach Gl. (1.101) erfüllen.

1.26 Bandlücke durch Bragg-Reflexion

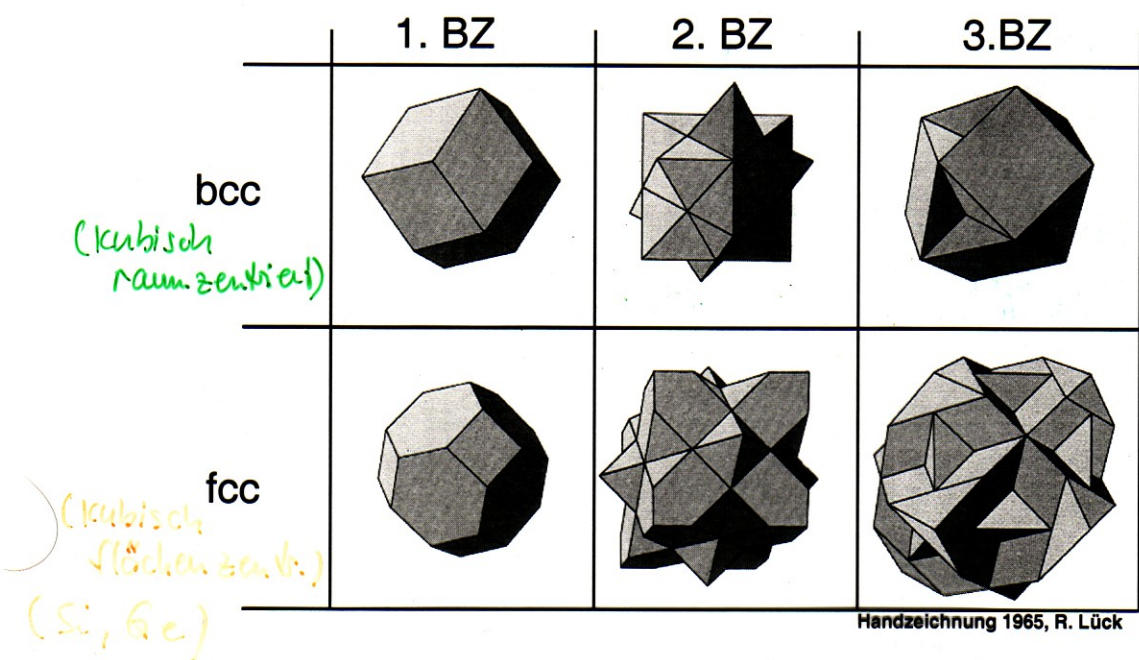
Je weiter ein Wellenvektor der Wellenfunktion eines Elektrons von einer BZ entfernt ist, umso weniger wird die Wellenfunktion reflektiert. Das Elektron erfährt dann keine Auswirkung der Gitterstruktur und verhält sich näherungsweise wie ein freies Elektron.

Wir betrachten die Wellenfunktion ψ eines reflektierten Elektrons. Sie besteht aus einer hinlaufenden und einer, aufgrund der Reflexion zurücklaufenden Wellenfunktion mit den Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}' . Wir können allgemein für die Überlagerung dieser beiden Wellen schreiben:

$$\psi = ae^{j\vec{k}\vec{r}} \pm ae^{j\vec{k}'\vec{r}}$$

Überlagerung von hinlaufender und reflektierter Welle

Aufgrund der als elastisch angenommenen Streuung besitzen beide Wellen die gleiche Amplitude. Da wir über das Vorzeichen der reflektierten Welle



Beispiel von Polyedern der ersten drei BZ für bcc und fcc Kristalle

Abb. 1.35: Die ersten drei Brillouin-Zonen eines kubisch raumzentrierten (bcc) und flächenzentrierten (fcc) Gitters.

keine Aussage machen können, ist sowohl eine Überlagerung mit positivem als auch negativem Vorzeichen möglich. Um diesen Ausdruck interpretieren zu können, zerlegen wir die Wellenvektoren der Wellen wie schon zuvor die Wellenvektoren nach Abb. 1.31 in zwei Komponenten. Eine Komponente \vec{k}_G zeigt in Richtung des reziproken Gittervektors \vec{G} (wir schreiben zur Abkürzung \vec{G} anstatt $\vec{G}_{h,k,l}$). Die andere Komponente, wie nennen sie Transversalkomponente \vec{k}_t , steht senkrecht auf \vec{k}_G . Sie ist für unsere Untersuchung der Reflexion ohne Bedeutung, da sie durch die Reflexion nicht verändert wird (vgl. Abb. 1.31). Mit $\vec{k}' = -\vec{k}_G + \vec{k}_t$ nach Gl. (1.96) gilt:

$$\psi = ae^{j\vec{k}'\vec{r}} \pm ae^{j\vec{k}_G\vec{r}} = \begin{cases} \psi = ae^{j(\vec{k}_G + \vec{k}_t)\vec{r}} \pm ae^{j(-\vec{k}_G + \vec{k}_t)\vec{r}} & (1.106) \\ = ae^{j\vec{k}_t\vec{r}}(e^{j\vec{k}_G\vec{r}} \pm e^{-j\vec{k}_G\vec{r}}) & (1.107) \end{cases}$$

Aufspalten in Normal- und Tangentialkomponente

Betrachten wir mit $\vec{r} = \vec{r}_G$ die Wellenfunktion in Richtung der Reflexion, also in Richtung \vec{k}_G , so gilt wegen $\vec{k}_t \perp \vec{r}_G$ und $\vec{k}_G \parallel \vec{r}_G$:

$$\vec{r} = \vec{r}_G : e^{j\vec{k}_t\vec{r}} = 1 \quad \psi_G = a(e^{jk_G r_G} \pm e^{-jk_G r_G}) \quad (1.108)$$

Betrachte Welle ψ_G in Richtung \vec{r}_G (Normal Richtung)

a ist ein konstanter Faktor, der sich aus der Normierungsbedingung ergibt. Für unsere Betrachtung ist er ohne Bedeutung und wir setzen im Folgenden

$(\vec{r}_G \perp \vec{k}_t)$

$a = 1$.

Um zwischen den beiden Wellenfunktionen unterscheiden zu können, nennen wir

$$\psi_G = e^{jk_G r_G} + e^{-jk_G r_G} \left\{ \begin{array}{l} \psi_G^+ = e^{jk_G r_G} + e^{-jk_G r_G} \\ \psi_G^- = e^{jk_G r_G} - e^{-jk_G r_G} \end{array} \right.$$

Welle in Normalrichtung
besieht aus
zwei Teil-
wellen

(1.109)

(1.110)

Mit diesem Ergebnis läßt sich die Wellenfunktion des reflektierten Elektrons interpretieren. Dazu ermitteln wir die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zu den beiden Lösungen, die sich durch Anwenden der Euler-Umformung nach kurzer Rechnung angeben läßt:

$$|\psi_G^+|^2 = \psi_G^+ (\psi_G^+)^* = \cos^2 k_G r_G = \cos^2 \frac{G}{2} r_G = \underline{\underline{\cos^2}} \frac{2\pi}{2d_{h,k,l}} r_G \quad (1.111)$$

$$|\psi_G^-|^2 = \psi_G^- (\psi_G^-)^* = \sin^2 k_G r_G = \sin^2 \frac{G}{2} r_G = \underline{\underline{\sin^2}} \frac{2\pi}{2d_{h,k,l}} r_G \quad (1.112)$$

Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Teilwellen

In den letzten beiden Umformungen in Gl. (1.111) und (1.112) wurde anstelle k_G der reziproke Gittervektor $G = \frac{2\pi}{d_{h,k,l}}$ nach Gl. (1.100) eingesetzt, durch den die Bragg-Bedingung erfüllt wird. Das war der Ausgangspunkt für den Ansatz in Gl. (1.105).

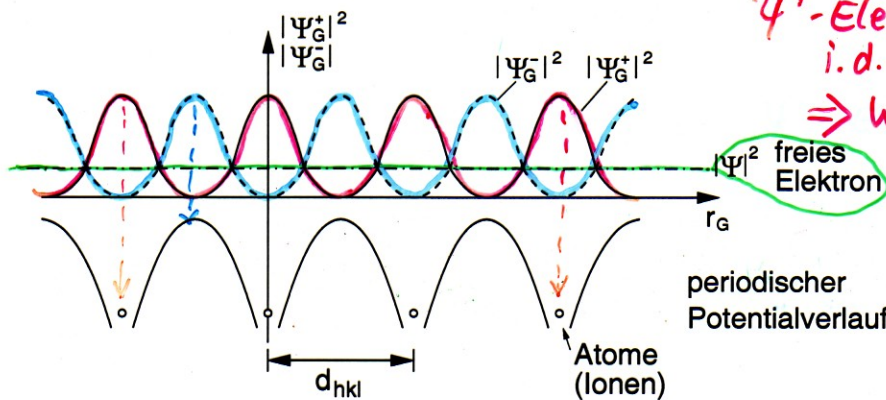
Gl. (1.111) und (1.112) beschreiben zwei mögliche Lösungen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, die vom Gitter, genauer gesagt von Gitterebenen im Abstand $d_{h,k,l}$, reflektiert werden. Wir stellen die beiden Lösungen in Abb. 1.36 grafisch dar. Zusätzlich zeichnen wir die Atome im Abstand $d_{h,k,l}$ des Gitters sowie deren periodischen Verlauf aus der Überlagerung der Potentialtöpfe.

Beide Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sind im Gegensatz zum freien Elektronengas stehende Wellen. Sie sind so zu den Atomen (genauer: Ionenrümpfen) angeordnet, daß sich in jedem der sich periodisch wiederholenden Lösungsräume (der Raum/Abstand zwischen zwei Gitterebenen im Abstand d_{hkl}) identische und stetig fortsetzende Verläufe ergeben.

Aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden Lösungen ergibt sich eine überaus wichtige Schlußfolgerung:

Offensichtlich halten sich die ψ_G^+ -Elektronen bevorzugt in der Nähe des Potentials der Gitterionen auf. Sie besitzen daher eine niedrigere potentielle Energie als freie Elektronen, die sich überall gleich wahrscheinlich aufhalten und daher sich auch in dem bevorzugten Aufenthaltsbereich der

freies Elektron:
überall gleich wahrscheinlich



ψ^+ -Elektron bevorzugt
i.d. Nähe der Gitterionen
 $\Rightarrow W(\psi^+) \text{ niedriger als}$
bei freiem Elektron

ψ^- -Elektron
bevorzugt
zwischen den
Ionen
 $\Rightarrow W(\psi^-) \text{ höher}$
als bei freiem
Elektron

Abb. 1.36: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi_G^+|^2$ und $|\psi_G^-|^2$ Bragg-reflektierter Elektronen zwischen Gitterebenen mit einem Abstand $d_{h,k,l}$. Zum Vergleich ist auch die in allen Punkten gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit freier Elektronen dargestellt.

ψ_G^- -Elektronen befinden. Da sich diese bevorzugt zwischen den Ionenrumpfen aufhalten, besitzen sie eine höhere potentielle Energie als freie Elektronen.

Wir fassen die bisherigen Erkenntnisse zusammen:

- Freie Elektronen mit Wellenvektoren, die die Bragg-Bedingung nicht erfüllen, können sich als Elektronengas ungehindert im Kristall bewegen. Sie sind über den Kristall ausgeschmiert. Die von ihnen einnehmbaren Quantenzustände besitzen Energiewerte nach Gl. (1.76), die quantisiert, aber so eng aufeinanderfolgend sind, so daß sie als eine kontinuierliche Parabel angenommen werden können.
- Freie Elektronen, deren Wellenvektor die Bragg-Bedingung erfüllt, werden durch das Gitter des Kristalls reflektiert. Sie haben Wellenvektoren \vec{k}_{BZ} , die auf den Grenzflächen der Brillouin-Zonen liegen. Zu diesen Wellenvektoren existieren zwei Energiewerte, der eine kleiner, der andere größer als die Energie der freien Elektronen mit dem gleichen Wellenvektor. Wir definieren die Abweichung von der Energie der freien Elektronen mit $\pm \Delta E$, wobei wir eine symmetrische Abweichung unterstellen. Damit können wir allgemein für die Energie eines Elektrons mit

SCHLUSFOLGER.

1) freies Elektron
Elektronenpar.
 W_0

2) Bragg Reflekt
Wenn

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}_{hkl}$$

dann:

AUFSPALTUNG
von W_0 in

$$W(\psi^+) < W_0 < W(\psi^-)$$

d.h. Zwei Energien
die eine unterhalb
die andere oberhalb
des Parabel-verlaufs

$$W(\vec{k}) = W_0(\vec{k}) \pm \Delta W(k) \Leftarrow$$

$\Delta W(k) \rightarrow 0$ für freie Elektronen
(Bragg. Bed. nicht erfüllt)

$k = k_{BZ}$ schreiben:

$$W(k_{BZ}) = \frac{\hbar^2 k_{BZ}^2}{2m_e} \pm \Delta W \quad (1.113)$$

Band lücke

Je mehr sich ein Wellenvektor von der Bragg-Bedingung entfernt, umso mehr wird sich das Elektron wie ein freies Elektron verhalten.

Wir können mit diesen Ergebnissen das Bild der Energie der freien Elektronen aus Abb. 1.24 um die Besonderheiten aufgrund der Bragg-Reflektion an den Grenzen der Brillouin-Zonen erweitern. Es ergibt sich Abb. 1.37.

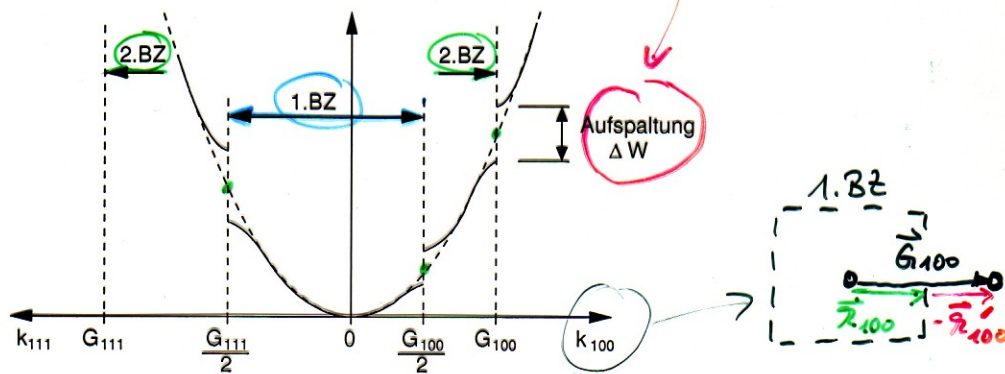


Abb. 1.37: Aufspaltung der Energieniveaus der freien Elektronen-Parabel an den Grenzen der Brillouin-Zonen (BZ). Dargestellt sind zwei Wellenvektoren, die in Richtung der Ebenen (100) und (111) (Abstand d_{100} und d_{111}) reflektiert werden.

Deutlich gezeigt ist die Aufspaltung der Energieniveaus an den Grenzen der Brillouin-Zonen. Aufgrund der räumlichen Gestalt der Brillouin-Zonen ergeben sich die Aufspaltungen abhängig von der Richtung des Wellenvektors bei unterschiedlichen Beträgen. Außerhalb der Grenzen geht der Verlauf in den parabelförmigen Verlauf der freien Elektronen über.

Durch diese Aufspaltung entsteht in der Dispersionskurve einer \vec{k} -Richtung eine Energielücke. Dies muß jedoch nicht zwangsläufig bedeuten, daß kein Elektron im Kristall einen Energiewert in dieser Lücke annehmen kann. Gibt es in einer anderen Richtung von \vec{k} einen kontinuierlichen Verlauf der Dispersionskurve im Bereich der Energielücke, so können diese Energien