

die Fermienergie, die Wellenzahl an der Fermifläche ist  $k_F$ . Unter Einbeziehung von Gleichung 6.6 gilt dann

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

In einer Kugel mit dem Volumen  $V = \frac{4}{3}\pi k_F^3$  ist die Gesamtzahl der erlaubten Zustände durch folgenden Ausdruck gegeben, wenn man berücksichtigt, daß jedem genau ein erlaubter Wellenvektor (d.h. ein bestimmtes Tripel der Quantenzahlen  $k_x$ ,  $k_y$  und  $k_z$ ) auf ein Volumenelement  $(2\pi/L)^3$  des  $k$ -Raumes entfällt:

$$N = 2 \cdot \frac{4\pi k_F^3}{3} \frac{1}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

Der Vorfaktor 2 berücksichtigt hierbei die so genannte Spinnquantenzahl für jeden erlaubten Wert von  $k$ . Daraus folgt:

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

Damit hängt  $k_F$  nur noch von der Teilchenkonzentration ab.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Aus diesem Ausdruck wird die Zustandsdichte abgeleitet. Die Zustandsdichte  $\mathcal{D}(\mathcal{E})$  beschreibt die Anzahl der Zustände im Einheitsenergieintervall. Es gilt:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

mit  $\mathcal{D}(E) = \frac{dN}{dE}$  folgt

$$\mathcal{D}(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}} \quad (6.7)$$

Die Zustandsdichte ist in Abbildung 6.5 als Funktion der Energie aufgetragen.

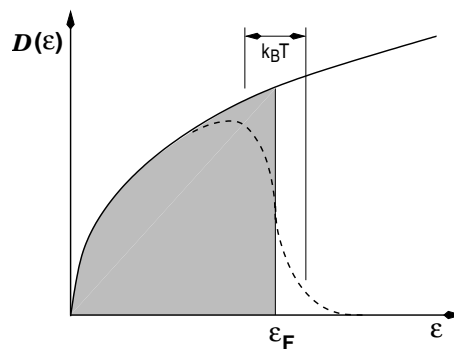


Abbildung 6.5: Zustandsdichte als Funktion der Energie

Bei  $T = 0$  sind alle Zustände unterhalb von  $E_F$  besetzt. Die Kurve  $T \neq 0K$  stellt den Verlauf der Dichte  $f(E, T)\mathcal{D}(E)$  der besetzten Zustände bei endlicher Temperatur dar, für die  $k_B T$  klein gegen  $E_F$  ist. Nur Elektronen innerhalb des Energiebereiches von  $k_B T$  und die Fermienergie können thermisch angeregt werden.

Damit ist der oben gewonnene Ausdruck für  $\mathcal{D}(E)$  nur für freie Elektronen gültig. In wirklichen Materialien ist der Verlauf nicht mehr parabolisch. Wenn man die erlaubten Zustände der Elektronen in einem Festkörper adäquat beschreiben will, braucht man neben den Energien, die man durch die Randbedingungen erhält, auch die Zustandsdichte dieser Zustände. Die Energien, das sei hier noch angemerkt hängen stark vom Gitter ab, so also auch z.B. von der Breite des Potentialtopfes im eindimensionalen Fall. Bleibt anzumerken, daß die Anzahl der möglichen Zustände mit der Energie ansteigt.

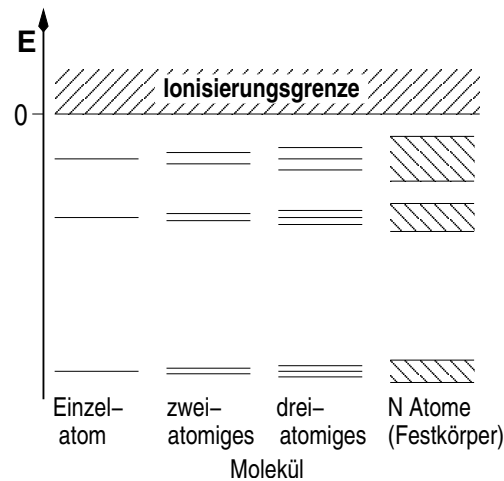
Die klassische Theorie des freien Elektronengases beschreibt eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften, wie z.B. die Leitfähigkeit, exakt. Sie versagt hingegen bei dem Versuch die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen zu beschreiben. Hier versagt nicht das Modell der freien Elektronen, sondern die Maxwell-Boltzmann-Statistik. Auch kann das Modell nicht bei anderen wichtigen Fragen helfen, wie z.B. den Unterschied zwischen Metallen und Isolatoren. Jeder Festkörper enthält Elektronen, wobei es für die elektrische Leitung wichtig ist, zu wissen, wie diese auf ein äußeres Feld reagieren. Im Folgenden ist exemplarisch anhand des Modells gebundener Elektronen dargelegt, wie die Festkörper klassifiziert werden können um daran anschließend das Modell des fast freien Elektronengases zu diskutieren, daß für die physikalischen Eigenschaften dieser Werkstoffe so wichtig ist.

### ZUM NACHDENKEN:

- Was ist die Fermienergie?
- Was ist die Fermifunktion?
- Wie wird die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion von der Temperatur beeinflusst?
- Wie sieht die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion für einen Isolator aus?
- Wie werden die Elektronen in Bezug auf die Verteilungsfunktion durch die Temperatur ungeordnet?

## 6.8 Das Modell gebundener Elektronen

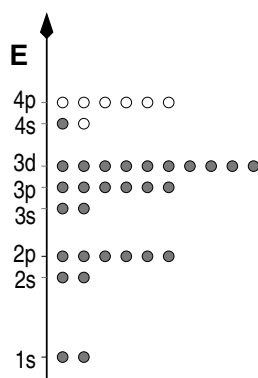
Das Pauliprinzip, genauer das Paulische Ausschließungsprinzip besagt, dass niemals sämtliche Quantenzahlen von zwei Elektronen übereinstimmen können. Das bedeutet, dass jeder Quantenzustand von höchstens einem Elektron besetzt sein kann. Damit halten sich Elektronen, die an isolierte Atome gebunden sind nur auf diskreten Energieniveaus auf. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen um den oder die Kerne wird durch das Quadrat der Wellenfunktion  $|\Psi|^2$  beschrieben. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert für  $\Psi$  räumlich stehende Wellen. Bilden zwei Atome ein Molekül, so überlappen sich die Wellenfunktionen beider Atome. Die Wechselwirkung der beteiligten Elektronen führt dazu, daß ursprünglich gleichartige Energieniveaus der Einzelatome in jeweils zwei eng benachbarte Energieniveaus aufspalten.



**Abbildung 6.6:** Erlaubte Energiezustände der Elektronen in Atom, Molekül (2 Atome) und Festkörper (von links nach rechts).

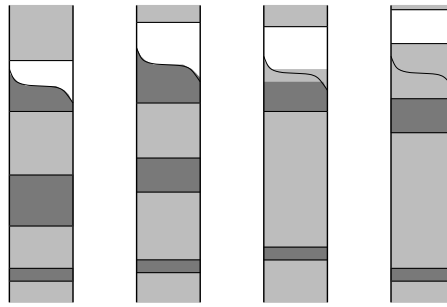
Die Abbildung 6.6 verdeutlicht die Aufspaltung der Energieniveaus in  $n$  eng benachbarte Energieniveaus. In einem Festkörper liegen diese  $n$  Energiezustände so eng beieinander, dass sie nicht mehr getrennt werden können. Man spricht dann von Energiebändern. Die Elektronen halten sich in Festkörpern innerhalb von Energiebändern auf, die durch Zonen getrennt sind, in denen sich kein Elektron aufhalten darf, den so genannten verbotenen Zonen.

Die Frage ob ein Festkörper ein Leiter, oder ein Nichtleiter ist, hängt von der Besetzung der Energiebänder mit Elektronen ab. Ist beispielsweise ein Band vollständig mit Elektronen gefüllt, so können diese Elektronen nicht am Stromtransport teilnehmen. Ein fließender Strom bedeutet nämlich, daß die Elektronen bei der Bewegung durch den Festkörper kinetische Energie aufnehmen, also energetisch auf eine höhere Stufe gehoben werden. In einem vollbesetzten Band ist dies aber nicht möglich, da ja alle möglichen Zustände schon besetzt sind. Damit können nur solche Festkörper elektrische Leiter sein, bei denen ein Energieband nur teilweise besetzt ist. Das oberste, vollständig gefüllte Band heißt Valenzband. Das darüber liegende, entweder teilweise oder gar nicht gefüllte Band, heißt Leitungsband.



**Abbildung 6.7:** Besetzung der Energieniveaus in Kupfer.

Betrachtet man zum Beispiel die Elektronenkonfiguration von Kupfer, so sieht man, daß das  $3d$ -Band das Valenzband ist und das  $4s$ -Band das Leitungsband ist. Dieses Band könnte 2 Elektronen aufnehmen. Auch im Festkörper, der aus nahezu unendlich vielen Kupferatomen besteht bleibt das  $4s$ -Band halb besetzt.



**Abbildung 6.8:** Baenderschemata fuer ein Metall, ein Halbmetall, einen Halbleiter und einen Isolator (von links nach rechts). Die Dunklen bereiche repräsentieren die besetzten Zustände, die hellen die verbotene Zone.

Die Welt ist aber nicht immer so einfach. Andere Metalle (z.B. die Erdalkalimetalle) können zwar ein voll besetztes oberes Energieband aufweisen und dennoch eine gute elektrische Leitfähigkeit aufzeigen, da durch Überlappung dieses Bandes mit einem darüberliegenden leeren Leitungsband letztlich ein teilweise gefülltes Band entsteht. Diese Leiter werden auch als Leiter zweiter Art der Halbmetalle bezeichnet. Bei Halbleitern und Isolatoren ist das leere Leitungsband von dem vollen Valenzband durch eine mehr oder weniger breite verbotene Zone getrennt, wobei die Breite der verbotenen Zone maßgeblich zur Einteilung beiträgt. Substanzen mit einer Breite der Zone von  $E_{Gap} \leq 3eV$  werden als Halbleiter bezeichnet und solche mit breiterer Zone als Isolatoren.

### ZUM NACHDENKEN:

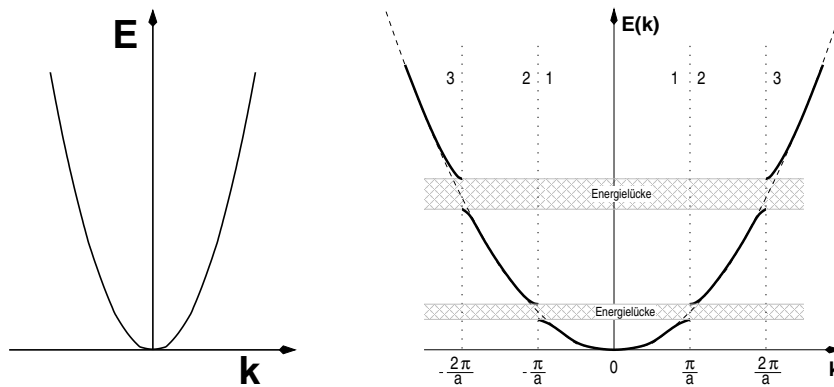
- Was ist die Zustandsdichte?
- Nach welchem Prinzip werden die Elektronen in einem Festkörper besetzt?
- Wie unterscheiden sich Metall, Halbmetall und Isolator?

## 6.9 Das Modell fast freier Elektronen

In der Beschreibung des fast freien Elektrons wird vorausgesetzt, daß die Elektronen in einem Festkörper nur wenig von dem periodischen Potential der Ionenrümpfe gestört werden. Die Bragg-Reflexion ist ein charakteristisches Kennzeichen für die Ausbreitung von Wellen in Kristallen. Genau diese Reflexion von Wellen ist der Ursprung der Energielücke in Kristallen, wie im Folgenden dargelegt wird.

Vom Modell freier Elektronen ist der parabolische Zusammenhang zwischen Energie und dem Wellenvektor  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  bekannt. Weiterhin werden Elektronen zwischen Potentialbarrieren hin und her reflektiert, wenn diese Potentialbarrieren höher sind als die Energie der Elektronen. Die Wellenfunktion dringt zwar noch in diese Barriere ein, ihre Wahrscheinlichkeitsdichte klingt aber sehr schnell ab. Die Elektronen werden in letzter Konsequenz doch zwischen den Potentialbarrieren der Ionenrümpfe festgehalten. Lediglich die Elektronen die eine genügend hohe Energie haben werden nicht gehalten.

Im Folgenden wird der Zusammenhang anhand eines eindimensionalen Beispiels verdeutlicht, der Schritt zu einer dreidimensionalen Darstellung besteht in der Erweiterung der mathematischen Beschreibung, das Prinzip bleibt aber erhalten.



**Abbildung 6.9:** Zonenschema für fast freie Elektronen im energetisch niedrigsten Bereich. Links ist der prinzipielle parabolische Verlauf für freie Elektronen dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt das Zonenschema in erweiterter Form.

In Abbildung 6.9 ist der energetisch niedrigste Bereich des Zonenschemas für freie und fast freie Elektronen gezeigt. Im Fall der fast freien Elektronen treten Energielücken bei  $\pm n\frac{\pi}{a}$ ;  $n \in \mathbb{N}$  auf. Die Braggsche Reflexionsbedingung

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

wird für einen eindimensionalen Festkörper ( $\theta = 90^\circ$ ;  $\sin \theta = 1$ ) zu  $n\lambda = 2a$  mit  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$  folgt

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

genauso folgt dies aus der Reflexionsbedingung im reziproken Raum:  $(k' + G)^2 = k^2$  die im eindimensionalen  $k = \pm \frac{1}{2}G$  lautet.  $G$  ist ein reziproker Gittervektor mit  $G = \frac{2\pi n}{a}$ .

Damit kommt es an den Rändern der Brillouin-Zonen zu Bragg-Reflexionen. Die Brillouin-Zonen teilen den  $k$ -Raum wie folgt auf:

1. Brillouin-Zone:  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$
2. Brillouin Zone:  $-\frac{2\pi}{a} \leq k \leq -\frac{\pi}{a}$  und  $\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a}$
- n. Brillouin Zone:  $-\frac{n\pi}{a} \leq k \leq -\frac{(n-1)\pi}{a}$  und  $\frac{(n-1)\pi}{a} \leq k \leq \frac{n\pi}{a}$

Bei  $k = \pm \frac{n\pi}{a}$  sind die Wellenfunktionen keine laufenden Wellen, wie es für freien Elektronen der Fall ist. Die Lösungen der Wellengleichungen für diese speziellen  $k$ -Werte bestehen zu gleichen Teilen aus nach links und nach rechts laufenden Wellen. Ist die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt, so läuft eine Welle in einer Richtung ein, wird reflektiert und läuft in die andere Richtung zurück. Jede nachfolgende Bragg-Reflexion kehrt die Ausbreitungsrichtung um. Eine weder nach rechts noch nach links laufende Welle ist eine stehende Welle. Durch Überlagerung der laufenden mit der reflektierten Welle entsteht eine stehende Welle! Aus den beiden in beide Richtungen laufenden Wellen  $\exp[\pm i\pi x/a]$  kann man zwei verschiedene stehende Wellen bilden:

$$\Psi_1 = \exp[i\pi x/a] + \exp[-i\pi x/a] = 2 \cdot \cos(\pi x/a)$$

$$\Psi_2 = \exp[i\pi x/a] - \exp[-i\pi x/a] = 2i \cdot \sin(\pi x/a)$$

Diese beiden stehenden Wellen stehen für Elektronen, die sich in verschiedenen Bereichen befinden, daher haben die Wellen unterschiedliche Werte für ihre potentielle Energie. Genau hierin liegt der Ursprung der Energielücke. Die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit  $\rho$  eines Teilchens ist  $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ . Für eine reine laufende Welle  $\exp[ikx]$  gilt  $\rho = \exp[-ikx] \cdot \exp[ikx] = 1$ ,  $\rho$  ist auf der anderen Seite für eine Linearkombination ebener Wellen nicht konstant. z.B. gilt für  $\Psi_1$ :

$$\rho_1 = |\Psi_1|^2 \propto \cos^2(\pi x/a)$$

Diese Funktion häuft Elektronen bei den Ionenrümpfen an, die bei  $x = \pm na$ ,  $n \in i\mathbb{N}^0$  sitzen. Die Ionenrümpfe sind positiv geladen, da die Atome im Metall ionisiert sind, wobei die Valenzelektronen zur Bildung des Leitungsbandes abgeführt worden sind. Die potentielle Energie eines Elektrons im Feld eines positiven Ions ist negativ, sodaß die zwischen ihnen herrschende Kraft anziehend ist. Für die andere stehende Welle  $\Psi_2$  gilt:

$$\rho_2 = |\Psi_2|^2 \propto \sin^2(\pi x/a)$$

Diese Funktion konzentriert die Elektronen möglichst weit weg von den Ionenrümpfen, also genau in der Mitte zwischen ihnen. Die Abbildung 6.10 zeigt das Potential der Ionenrümpfe und die Wahrscheinlichkeitsdichte der beiden stehenden Wellen und zusätzlich  $\rho$  einer laufenden Welle.

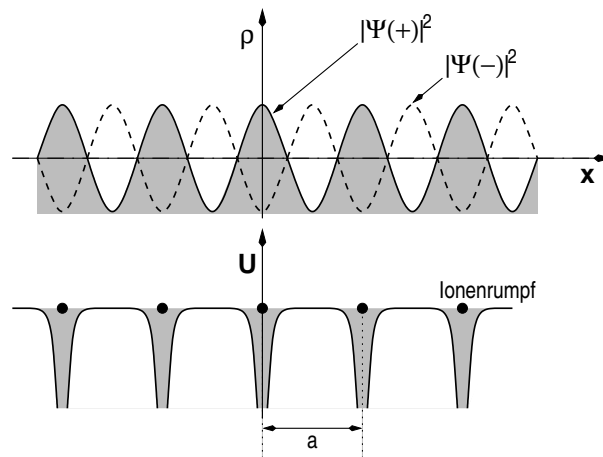


Abbildung 6.10: Potential der Ionenrümpfe und die stehenden Wellen  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$ .

Wird der Erwartungswert der potentiellen Energie dieser drei Wellen berechnet, so wird man feststellen, daß die potentielle Energie von  $\rho_1$  geringer als die der laufenden Welle ist, wohingegen die von  $\rho_2$  größer als die der laufenden Welle ist. Die Breite der Energielücke ist dann gleich dem Unterschied der potentiellen Energien von  $\rho_1$  und  $\rho_2$ . Die Energielücke ist in erster Näherung so groß wie die Fourierkomponente des Kristallpotentials. Dieses sei  $U(x) = U \cdot \cos(2\pi x/a)$ . Dann gilt:

$$\begin{aligned} E_g &= \int_0^1 dx U(x) [|\Psi_1|^2 - |\Psi_2|^2] \\ &= 2 \int dx U \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cdot \left(\cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) - \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right) = U \end{aligned}$$

### 6.9.1 Das reduzierte Zonenschema

Es ist immer möglich den Wellenvektor so zu wählen, daß er in der ersten Brillouin-Zone liegt. Diese Darstellung bezeichnet man als reduziertes Zonenschema. Auch wenn der Wellenvektor  $k'$  außerhalb der

#### ZUM NACHDENKEN:

- Wo ist der Ursprung der Energielücke?
- Wie sieht der prinzipielle Verlauf des Potentials und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in einem linearen Gitter von Ionenrümpfen aus?