

Kapitel 3

Freie Valenzelektronen im idealen Kristallgitter; reduzierte Energieschemata

3.1 Einleitung

Der Titel dieses Abschnittes klingt etwas merkwürdig. Wenn nämlich die Valenzelektronen absolut frei, also keinem Potential unterworfen sind, spielt die konkrete Kristallstruktur des Gitters natürlich keine Rolle. Die Energie – Impuls – Relation lautet in jedem Falle (wie im Sommerfeld – Modell) einfach

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (3.1)$$

und stellt für jede \mathbf{k} -Richtung eine ausgedehnte Parabel dar (Abb. 3.1). Trotzdem können auch für den Fall $V \equiv 0$ die verschiedenen Kristallgitter – Typen bereits berücksichtigt werden, und zwar durch Einführung des *reduzierten* bzw. des *periodischen* Energieschemas.

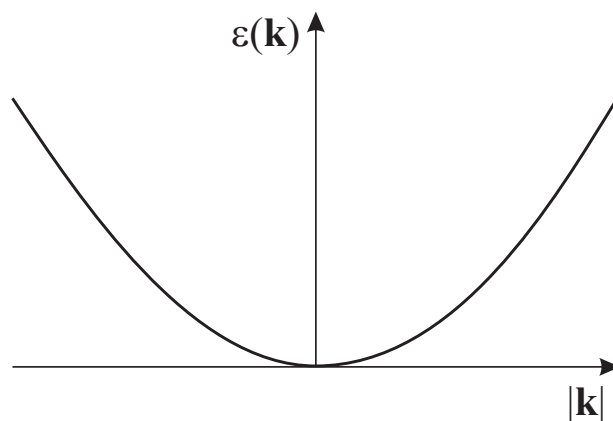


Abbildung 3.1: Das ausgedehnte Energieschema im Modell freier Elektronen

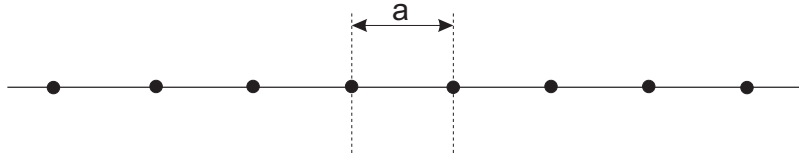


Abbildung 3.2: Die lineare, eindimensionale Kette.

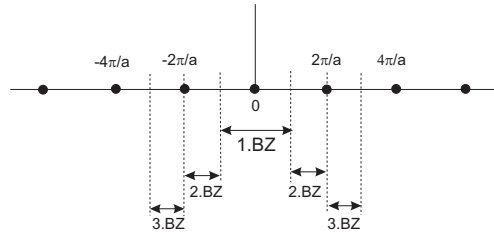


Abbildung 3.3: Brillouin – Zonen im reziproken Gitter der linearen Kette.

Die Idee, die hinter diesen verschiedenen Darstellungen *ein und desselben Sachverhaltes* steht (nämlich die Darstellung der Funktion (3.1)) läßt sich am besten an Hand des einfachsten ‘Gitters’ demonstrieren: der linearen, eindimensionalen Kette (Abb. 3.2).

Sie hat den Basis„vektor“:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

und die Gittervektoren bzw. die Vektoren der primitiven Translationen:

$$\mathbf{R}_n = n \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Die entsprechenden Gittervektoren des reziproken Gitters lauten demnach:

$$\mathbf{K}_m = m \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{a} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

Dieses reziproke Gitter kann (siehe Kapitel 1) durch Einführung von *Brillouin – Zonen* unterteilt werden (Abb. 3.3). Wie man sieht, hat jede BZ dasselbe ‘Volumen’, auch wenn sie aus mehreren unzusammenhängenden Teilen besteht.

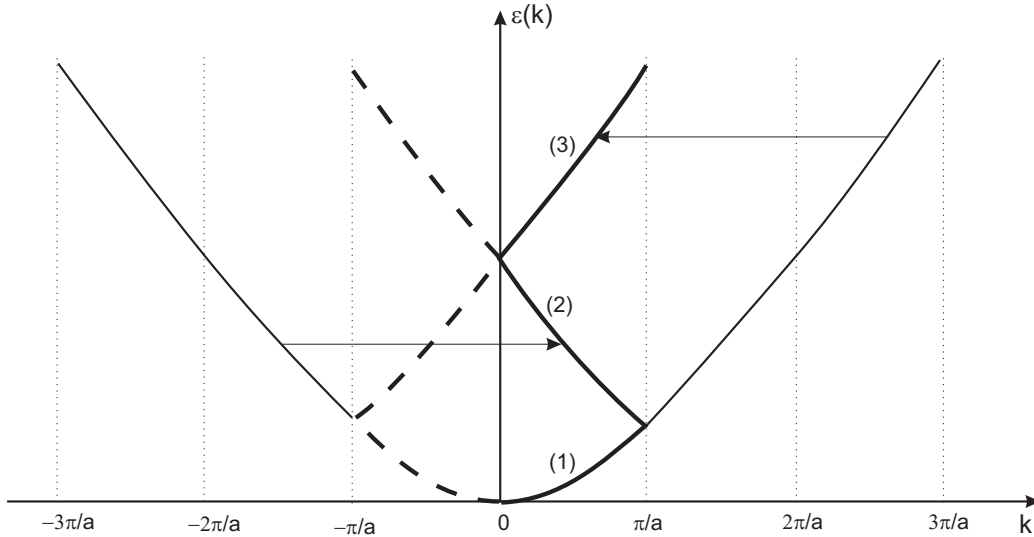


Abbildung 3.4: Das reduzierte Energieschema. (1) $\sim (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{\nu=0})^2$, (2) $\sim (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{\nu=-1})^2$, (3) $\sim (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{\nu=1})^2$, ... Bandindex (ν).

3.2 Das reduzierte Energieschema

ist eine Konsequenz aus den im Kapitel 1 ausführlich erläuterten allgemeinen Eigenschaften der Funktion $\varepsilon(\mathbf{k})$:

- Jeder Punkt im reziproken Raum außerhalb der ersten BZ hat einen äquivalenten Punkt innerhalb der ersten BZ. Es ist also möglich, die außerhalb der ersten BZ liegenden Teile der Funktion $\varepsilon(\mathbf{k})$ *ohne Verlust von Information* in diese hineinzuprojezieren (Abb. 3.4).
- Nach dem im Kapitel 1.11 behandelten Kramer'schen Theorem gilt

$$\varepsilon_{\nu}(-\mathbf{k}) = \varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}),$$

was auch aus Abb. 3.4 hervorgeht.

Auf Grund dieser Symmetrie – Eigenschaft von $\varepsilon(\mathbf{k})$ ist das Energieschema vollständig bestimmt, wenn man (im konkreten Beispiel) nur den Wellenzahlbereich $0 \leq k \leq \pi/a$ betrachtet. Diese Überlegungen bleiben auch dann vollinhaltlich gültig, wenn das Potential ungleich Null ist, weil ja die Symmetrie – Eigenschaften von $\varepsilon(\mathbf{k})$ in Kapitel 1 völlig allgemein abgeleitet wurden!

Im Falle $V = 0$ kann für jeden ‘Ast’ der reduzierten Funktion $\varepsilon(\mathbf{k})$, d.h. für jedes Band, leicht die analytische Form der k -Abhängigkeit angeschrieben werden (Abb. 3.5). Durch geeignete Indizierung der reziproken Gittervektoren ($K_1 = 0; K_2 = -2\pi/a, K_3 = 2\pi/a$, usw.) kann die eindeutige Funktion

$$\varepsilon_{\nu}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}(k + K_{\nu})^2, \quad 0 \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad (3.2)$$

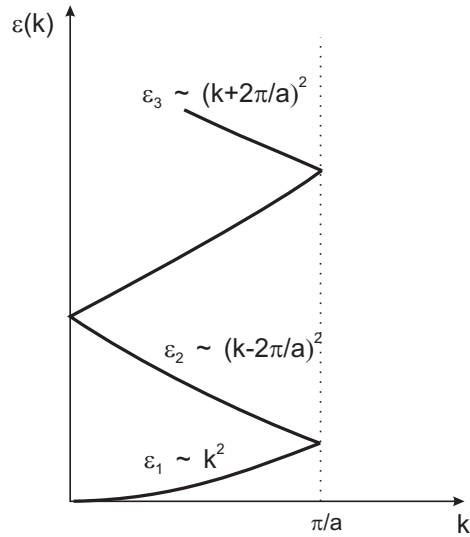


Abbildung 3.5: Bandstruktur der linearen Kette.

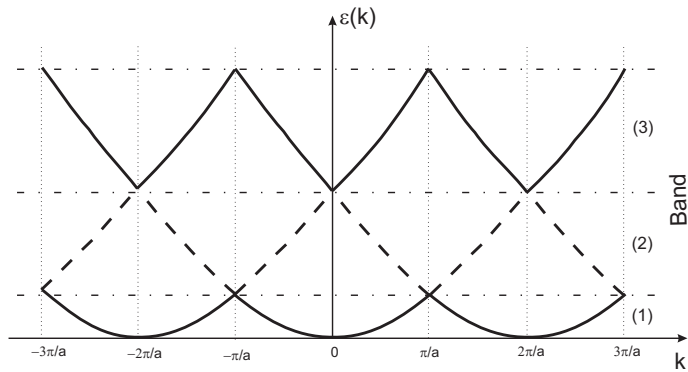


Abbildung 3.6: Das periodische Energieschema.

geschrieben werden. Jedes Band kann also einem reziproken Gittervektor zugeordnet werden. *Diese eindeutige Zuordnung geht für $V \neq 0$ verloren!*

Ein letzter Schritt führt nun zum sogenannten *periodischen Energieschema*. Lässt man nämlich die Bedingung des eingeschränkten Wertebereiches für k in (3.2) fallen, untersucht man also jedes $\varepsilon_\nu(\mathbf{k})$ für den *ganzen* Bereich $-\infty \leq k \leq \infty$, so ergibt sich das in Abb. 3.6 dargestellte Bild. Aus diesem Diagramm werden die Begriffe ‘Bänder’ und ‘Bandstruktur’ schon sehr deutlich.

3.3 Reduzierte Energieschemata von 2D und 3D Gittern

In diesem Kapitel geht es um die Entwicklung reduzierter Energieschemata in höherdimensionalen Gitterstrukturen, wobei die Elektronen weiterhin als

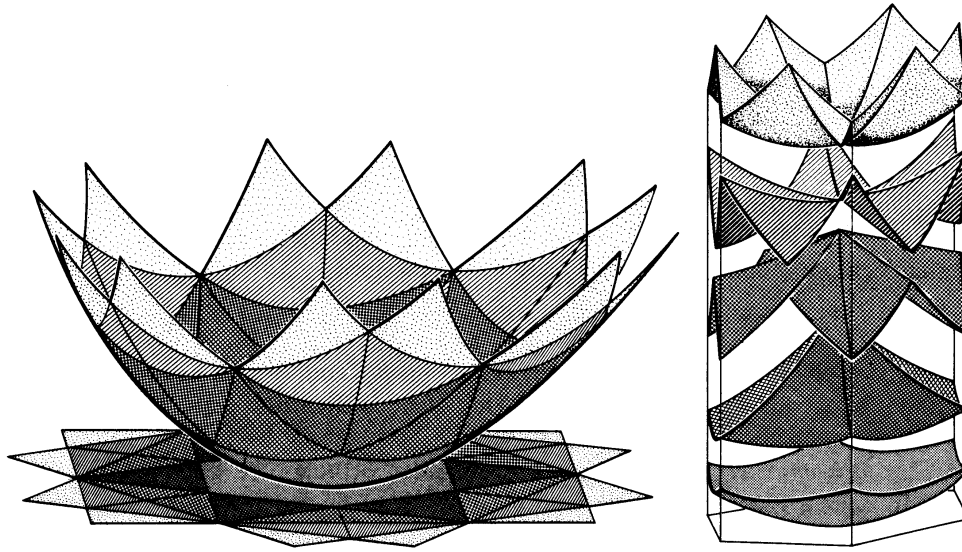


Abbildung 3.7: Ausgedehntes und reduziertes Energieschema für das hexagonale Punktnetz im Modell freier Elektronen.

frei beweglich angenommen werden:

$$V(\mathbf{r}) \equiv 0.$$

Prinzipiell ist die Reduktion der Funktion $\varepsilon(\mathbf{k})$ auf die erste BZ im Falle zwei- bzw. dreidimensionaler Gitterstrukturen um nichts schwieriger als im bereits behandelten eindimensionalen Fall, nur sind die Ergebnisse etwas schwerer zu überblicken. Als wesentliche neue Elemente treten zum bisher Gesagten die Aspekte der *Überlappung* bzw. *Entartung* von Energiebändern auf. Diese Eigenschaften von Energiebändern wurden bereits im Kapitel 1 grundsätzlich behandelt.

Wenn man – als Übergang – ein zweidimensionales Problem betrachtet, so wird die Zunahme der Komplexität aus Abb. 3.7 augenscheinlich.

3.3.1 Das einfach-kubische Gitter

Obwohl diese Gitterstruktur bei Reinmetallen nur selten vorkommt (Mn, Pu), hat es dennoch einige praktische Bedeutung, weil gewisse Legierungen und Verbindungen (CsCl) einfach – kubisch kristallisieren¹.

Die Basisvektoren für dieses Gitter sind Vektoren in Richtung der Koordinatenachsen mit der Länge a (= Gitterkonstante), wie in Abb. 3.8 dargestellt wird.

An dieser Stelle soll eine weitere, in der Kristallphysik oft verwendete Größe definiert werden: die *Koordinationszahl*. Es ist die Anzahl gleichwertiger Nachbarn, von denen ein Atom oder Ion umgeben ist. Aus Abb. 3.8 ist

¹Frage: warum ist das CsCl-Gitter kein bcc-Gitter?

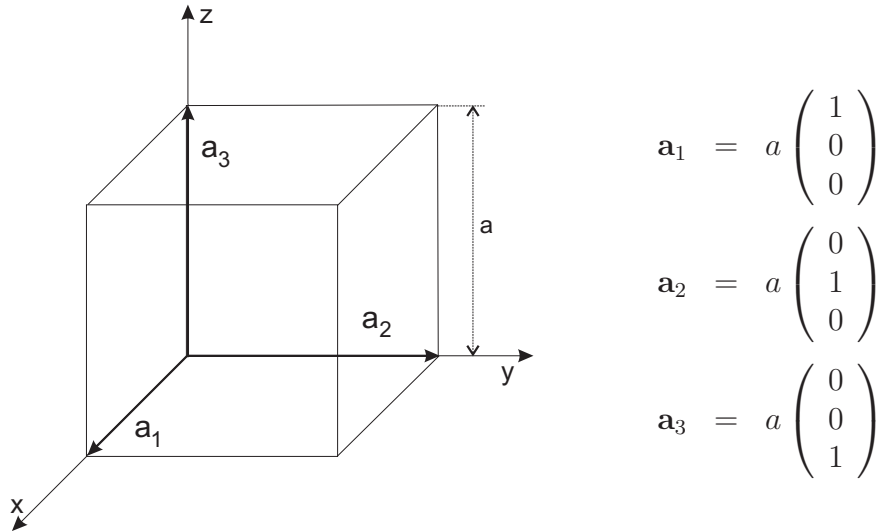


Abbildung 3.8: Die Basisvektoren des einfach-kubischen Gitters.

leicht zu ersehen, daß die (erste) Koordinationszahl für das einfach-kubische Gitter 6 ist.

Die primitiven Translationen lauten:

$$\mathbf{R}_{n_1, n_2, n_3} = a \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad n_i \in \mathbb{Z}_0.$$

Die Basisvektoren bzw. die primitiven Translationen des entsprechenden reziproken Gitters lauten gemäß (1.6):

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

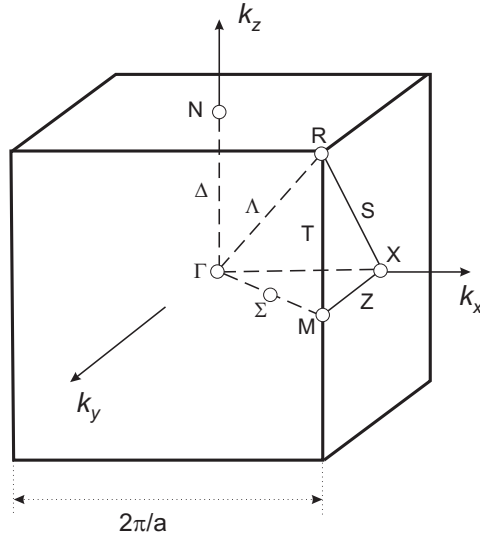
$$\mathbf{K}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix} \quad m_i \in \mathbb{Z}_0.$$

Die Vektoren \mathbf{K} beschreiben also ebenfalls ein einfach – kubisches Punktgitter mit der Gitterkonstanten $2\pi/a$.

Wie bereits im Abschnitt 3.2 ausführlich erläutert wurde, bedeutet die Erstellung eines reduzierten Gitterschemas für das Modell freier Elektronen nichts anderes als die Auswertung der Funktion

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_m|^2 \quad \mathbf{k} \in \text{1.BZ.} \quad (3.4)$$

Die erste BZ ist für das einfach – kubische Gitter ein Würfel mit der Kantenlänge $2\pi/a$ mit dem Koordinatenursprung im Zentrum und mit den Kanten parallel zu den Koordinatenachsen k_x , k_y und k_z . Prinzipiell kann (3.4)



$$\begin{aligned} \Gamma &: \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ X &: \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ R &: \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \\ M &: \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Abbildung 3.9: Die erste Brillouin Zone für das einfach – kubische Gitter.

nun für jeden Punkt der 1. BZ ausgewertet werden. Zumeist beschränkt man sich jedoch auf jene \mathbf{k} – Werte, die auf den Symmetrieachsen der BZ liegen. Die Bezeichnung dieser Achsen und der entsprechenden Symmetriepunkte kann der Abb. 3.9 entnommen werden.

Die Auswertung der Gleichung (3.4) für die Richtung Δ (\mathbf{k} liegt auf der Strecke $\overline{\Gamma X}$) unter Verwendung von (3.3) ergibt:

$$\varepsilon_{m_1, m_2, m_3}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \{ (m_1 + \xi)^2 + m_2^2 + m_3^2 \} \quad m_i \in \mathbb{Z}_0, \quad (3.5)$$

mit

$$\xi = \frac{a}{2\pi} k, \quad 0 \leq \xi \leq 1/2.$$

Im weiteren wird die Energie in Einheiten

$$\hat{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2} = (m_1 + \xi)^2 + m_2^2 + m_3^2$$

angegeben.

Das energetisch tiefstliegende Band erhält man für $m_1 = m_2 = m_3 = 0$. In diesem Fall gilt einfach:

$$\hat{\varepsilon}_{000} = \xi^2.$$

Das nächsthöhere Band wird durch $m_1 = -1, m_2 = m_3 = 0$ charakterisiert (negative m -Werte werden per Konvention als \overline{m} geschrieben):

$$\hat{\varepsilon}_{\overline{1}00} = (\xi - 1)^2.$$

Bisher sieht die Bandstruktur ganz ähnlich aus wie im eindimensionalen Fall (vergl. etwa Abb. 3.5). Das nächsthöhere Band kann jedoch durch *vier* unabhängige Tripel von m_1, m_2, m_3 charakterisiert werden. Wie man sich leicht

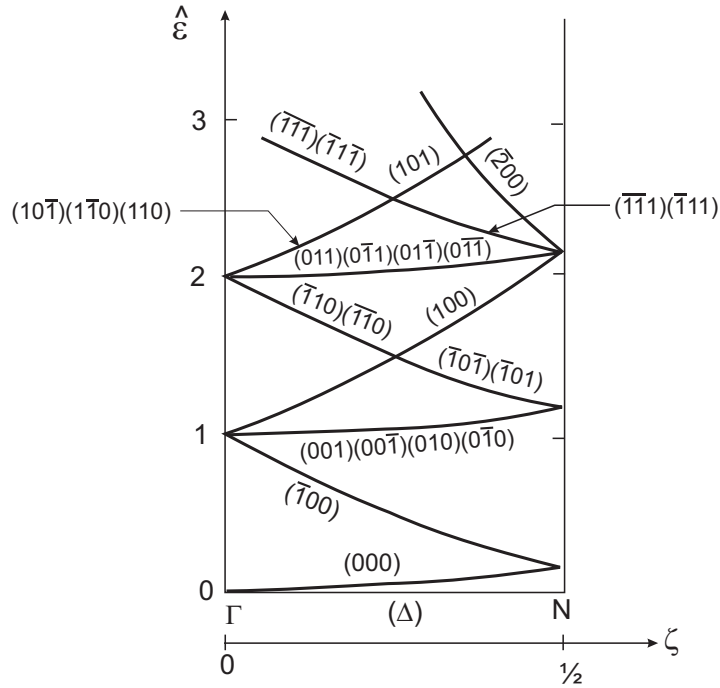


Abbildung 3.10: Reduziertes Energieschema im einfach-kubischen Gitter längs der Δ -Achse.

überzeugen kann, gilt nämlich

$$\hat{\varepsilon}_{001} = \hat{\varepsilon}_{00\bar{1}} = \hat{\varepsilon}_{010} = \hat{\varepsilon}_{0\bar{1}0} = 1 + \xi^2.$$

Dieses Band ist vierfach entartet!

Zusätzlich führt die Tatsache, daß das Band mit $m_1 = 1, m_2 = m_3 = 0$,

$$\hat{\varepsilon}_{100} = (1 + \xi)^2$$

energetisch denselben Startpunkt besitzt wie das vorher behandelte vierfach entartete Band ($\hat{\varepsilon} = 1$ für $\xi = 0$), zu einer *Überlappung* dieser Bänder.

In weiterer Folge kommt es in immer stärkerem Ausmaß zu Bandentartungen und -überlappungen, wie dies in Abb. 3.10 dargestellt ist. Besonders hohe Entartungen treten dort auf, wo Bänder einander schneiden (E_1 5-fach entartet) bzw. wo Bänder an den Rändern zusammentreffen (E_2 10-fach entartet). Diese hohen Entartungsgrade sind typisch für das Modell freier Elektronen. Bei Berücksichtigung eines Potentials ($V(\mathbf{r}) \neq 0$) werden die Entartungen *teilweise* aufgehoben, wie später noch genau zu sehen sein wird.

In ähnlicher Weise wie für die Δ -Achse kann man auch für die übrigen Symmetrieachsen von Abb. 3.8 (Λ, Σ, T, Z und S) das reduzierte Energieschema ermitteln. Abb. 3.11 zeigt das Gesamtergebnis (die Ziffern über den Bändern bedeuten die Entartungsgrade).

In Abb. 3.11 ist auch zu sehen, bis zu welcher Energie die Zustände besetzt sind, wenn angenommen wird, daß pro Elementarzelle ein, zwei oder mehr

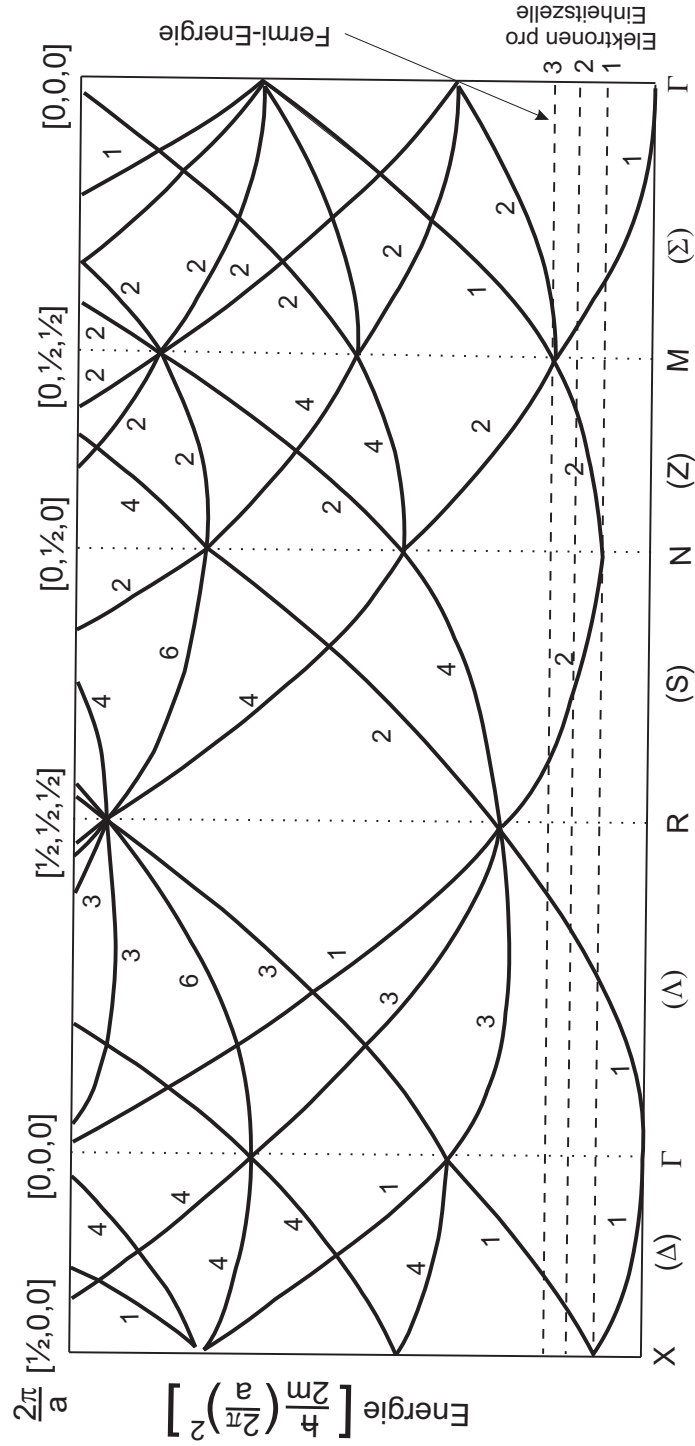


Abbildung 3.11: Reduziertes Energieschema für ein einfach-kubisches Raumgitter im Modell freier Elektronen, *empty lattice band structure*. $\hat{\varepsilon}_N = (0, 1/2, 0)^2 = 0.25$, $\hat{\varepsilon}_M = (0, 1/2, 1/2)^2 = 0.5$. $\varepsilon_{F,1} = 0.2424$, $\varepsilon_{F,2} = 0.3848$ und $\varepsilon_{F,3} = 0.5043$. Der zusätzliche Index an der Fermienergie gibt die Zahl der Elektronen pro Einheitszelle an.

Valenzelektronen vorhanden sind. Zur Berechnung dieser *Fermi – Grenzen* muß auf einige Ergebnisse des Sommerfeld – Modelles (Kapitel 2) zurückgegriffen werden.

Gleichung (2.7) gibt den Zusammenhang zwischen der Fermi – Wellenzahl und der Valenzelektronendichte:

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{\frac{1}{3}} \quad \text{mit} \quad n_e = \frac{N}{\Omega}.$$

Im Modell freier Elektronen ist die Fermi – Grenzenergie einfach $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$, und es gilt somit

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{\gamma}{\Omega_0} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.6)$$

wobei die obige Identität darauf beruht, daß die Elektronendichte n_e einerseits aus der Gesamtzahl N der Valenzelektronen im Kristallvolumen Ω bzw. andererseits aus der Zahl γ der Valenzelektronen im Volumen einer Einheitszelle Ω_0 resultiert.

Im Falle des einfach-kubischen Gitters gilt nun

$$\Omega_0 = a^3, \quad (3.7)$$

sodaß die Kombination der beiden Gleichungen (3.6 und 3.7)

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \left(\frac{3\gamma}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{bzw.} \quad \hat{\varepsilon}_F = \left(\frac{3\gamma}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.8)$$

ergibt.

Aus Abb. 3.11 ist ersichtlich, daß für $\gamma = 1$ (*monovalentes* Metall) nur Elektronenzustände besetzt sind, deren Wellenzahlvektoren innerhalb der ersten BZ liegen. Weiters kann leicht gezeigt werden, daß in diesem Fall die Fermi – Kugel genau das halbe Volumen der ersten BZ beansprucht. Setzt man nämlich unter Verwendung von (3.8) ($\gamma = 1$):

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2,$$

so erhält man

$$k_F = \left(\frac{2\pi}{a} \right) \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Das „Volumen“ der Fermikugel (FK) ist

$$V_{FK} = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 = \frac{1}{2} \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} = \frac{1}{2} V_{BZ},$$

also exakt die Hälfte des Volumens der ersten BZ.

Tabelle 3.1: Elemente mit monoatomarer bcc Kristallstruktur.

Element	a (Å)	Element	a (Å)	Element	a (Å)
Ba	5.02	Li	3.49 (78 K)	Ta	3.31
Cr	2.88	Mo	3.15	Tl	3.88
Cs	6.05 (78 K)	Na	4.23 (5 K)	V	3.02
Fe	2.87	Nb	3.30	W	3.16
K	5.23 (5 K)	Rb	5.59 (5 K)		

Tabelle 3.2: Elemente mit monoatomarer fcc Kristallstruktur.

Element	a (Å)	Element	a (Å)	Element	a (Å)
Ar	5.26 (4.2 K)	Ir	3.84	pt	3.92
Ag	4.09	Kr	5.72 (58 K)	δ -Pu	4.64
Al	4.05	La	5.30	Rh	3.80
Au	4.08	Ne	4.43 (4.2 K)	Sc	4.54
Ca	5.58	Ni	3.52	Sr	6.08
Ce	5.16	Pb	4.95	Th	5.08
β -Co	3.55	Pd	3.89	Xe	6.20 (58 K)
Cu	3.61	Pr	5.16	Yb	5.49

- Diese Aussage gilt nicht nur für das eben behandelte einfach – kubische Gitter, sondern für alle Bravaisgitter.
- Diese Aussage gilt nicht nur für freie Elektronen im externen Potential $V = 0$, sondern auch für $V \neq 0$, wenn der Fermibereich keine Kugel mehr ist.

3.3.2 Das bcc und das fcc Gitter

Die Bedeutung dieser beiden Kristallstrukturen für die Metallphysik wird sofort klar, wenn man die folgenden zwei Tabellen betrachtet. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die in bcc kristallisierenden Metalle, Tabelle 3.2 einen solchen über die fcc Metalle, zusammen mit den Gitterkonstanten a .

In Abb. 3.13 ist die erste BZ für das (reale) bcc Gitter und für das (reale) fcc Gitter mitsamt den wichtigsten Symmetriepunkten und –achsen dargestellt.

Die Auswertung der (vieldeutigen) Funktion $\varepsilon(\mathbf{k})$ (Gl. 3.4) erfolgt unter Verwendung der reziproken Gittervektoren $\mathbf{K}_{m_1, m_2, m_3}$ innerhalb der entsprechenden ersten BZ auf genau dieselbe Weise, wie dies am Beispiel des einfach-kubischen Gitters beschrieben worden ist.

bcc

fcc

Basisvektoren

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\Omega_0 = \mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3] = \frac{1}{2}a^3$$

$$\Omega_0 = \mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3] = \frac{1}{4}a^3$$

1. Koordinationszahl = 8

1. Koordinationszahl = 12

Die primitiven Translationen

$$\mathbf{R}_{n_1, n_2, n_3} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -n_1 + n_2 + n_3 \\ n_1 - n_2 + n_3 \\ n_1 + n_2 - n_3 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}_{n_1, n_2, n_3} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} n_1 + n_3 \\ n_1 + n_2 \\ n_2 + n_3 \end{pmatrix}$$

$$n_i \in \mathbb{Z}_0$$

Basisvektoren und primitive Translationen des reziproken Gitters

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{K}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} m_2 + m_3 \\ m_1 + m_3 \\ m_1 + m_2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{K}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} m_1 - m_2 + m_3 \\ m_1 + m_2 - m_3 \\ -m_1 + m_2 + m_3 \end{pmatrix}$$

$$m_i \in \mathbb{Z}_0$$

Diese Vektoren beschreiben ein
fcc Gitter
mit der Gitterkonstanten $\frac{4\pi}{a}$

Diese Vektoren beschreiben ein
bcc Gitter
mit der Gitterkonstanten $\frac{4\pi}{a}$

$$V_{BZ} = 2 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$$

$$V_{BZ} = 4 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$$

$$k_F = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

$$k_F = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{3}{2\pi}}$$

$$\frac{ak_F}{2\pi} = 0.62035$$

$$\frac{ak_F}{2\pi} = 0.78159$$

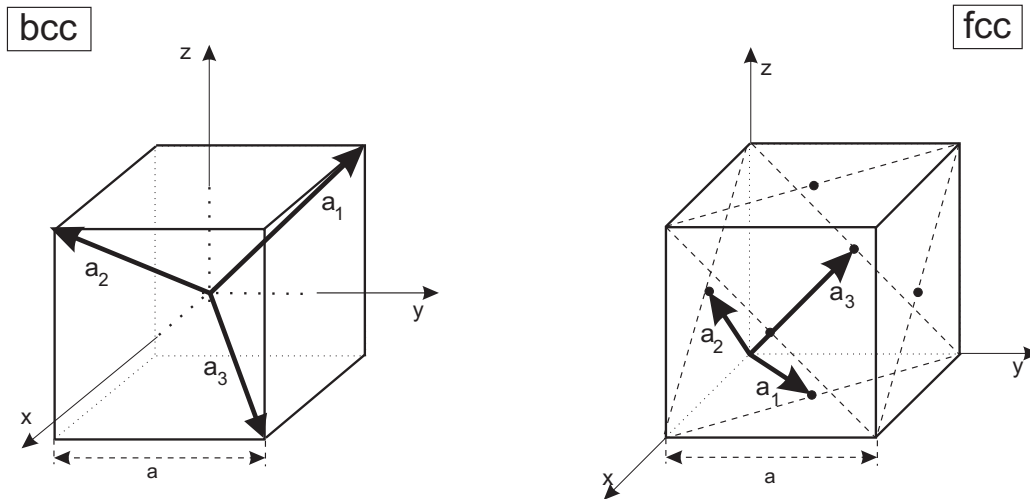


Abbildung 3.12: Die Basisvektoren für das bcc und das fcc Gitter.

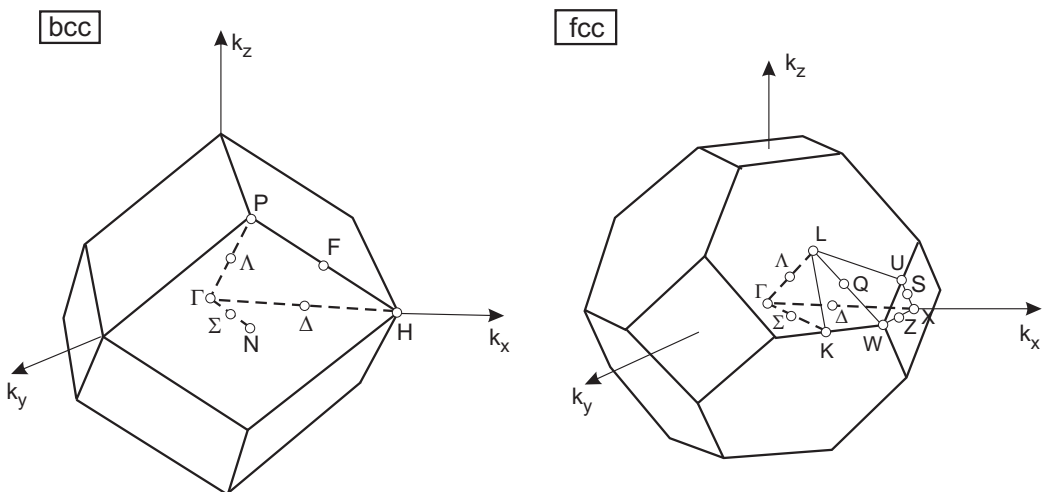


Abbildung 3.13: Die erste BZ für das bcc und das fcc Gitter.

Als Ergebnis erhält man die Bandstruktur für das (reale) bcc und das (reale) fcc Gitter entsprechend Abbildung 3.14 in der Näherung freier Elektronen. Wieder bedeuten die Ziffern bei den einzelnen Bändern deren Entartungsgrade.

Wegen der Symmetrie der betrachteten Gitter treten auch hier hohe Entartungsgrade auf, insbesondere bei den Punkten, bei denen mehrere Bänder zusammenlaufen. So liegt etwa beim bcc Gitter beim Punkt Γ und einer Energie $\hat{\epsilon} = 2$ eine 12-fache Entartung vor. 3 jeweils vierfach entartete Bänder treffen hier zusammen. Wie bereits auf Seite 56 erwähnt wurde, werden diese Entartungen für ein Potential $V(\mathbf{r}) \neq 0$ teilweise aufgehoben. Dies wird nun an einem konkreten Beispiel erläutert.

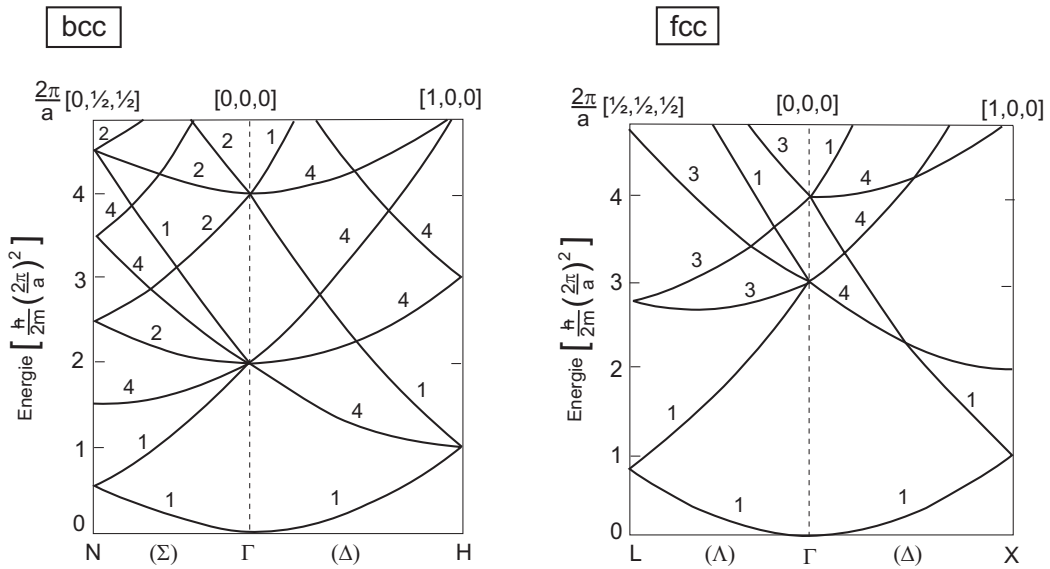


Abbildung 3.14: Reduziertes Energieschema für das bcc und das fcc Gitter.

Zu diesem Zweck wird das Metall Lithium untersucht. Wie alle Alkalimetalle kristallisiert es im bcc Gitter (siehe Tabelle 3.1). Für Zimmertemperatur wird für Li ein Gitterparameter $a = 3.5 \text{ \AA}$ angegeben. Das Kristallpotential $V_{Li}(\mathbf{r})$ ist gut bekannt. In Abb. 3.15 wird der Einfluß des Potentials auf die Bandstruktur demonstriert. Wie die Berechnung der Bandstruktur für $V(\mathbf{r}) \neq 0$ erfolgt, soll momentan außer Acht bleiben.

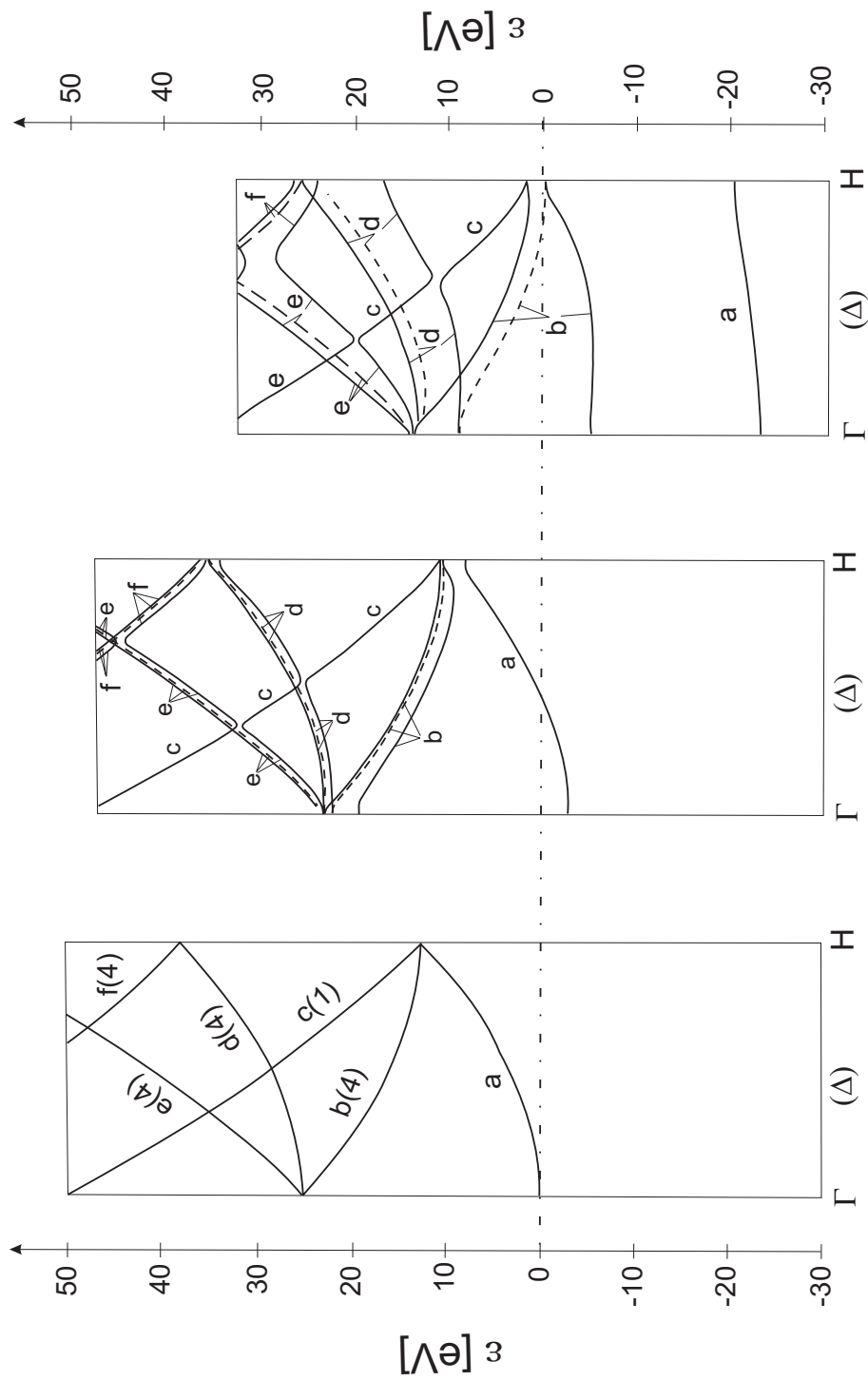


Abbildung 3.15: Bandstruktur des Li-Metalles entlang der Δ -Achse für verschieden Kristallpotentiale $V(\mathbf{r})$.

Die drei Diagramme von Abb. 3.15 haben dabei folgende Bedeutung:

- a) Bandstruktur des Li-Metalls entlang der Δ -Achse für $V(\mathbf{r}) = 0$ (Modell freier Elektronen). Die Ergebnisse sind natürlich exakt diesselben wie die von Abb. 3.13 (bcc). Wieder bedeuten die Ziffern den Entartungsgrad der einzelnen Bänder und die Buchstaben dienen zu ihrer Kennzeichnung.
- b) Bandstruktur des Li-Metallens entlang der Δ -Achse für $V(\mathbf{r}) = 0.2V_{Li}(\mathbf{r})$ ('schwaches Potential'). Es ist zu sehen, daß die Struktur der freien Bänder prinzipiell erhalten bleibt, jedoch zwei wichtige Effekte auftreten:
 1. Die vierfach entarteten Bänder spalten auf in jeweils 3 Bänder, von welchen eines (strichliert dargestellt) zweifach entartet ist.
 2. Viele der Schnittpunkte in der freien Bandstruktur (nicht alle!) fallen nun weg. Es treten *Bandlücken* (energy gaps) auf.
- c) Bandstruktur des Li-Metallens entlang der Δ -Achse für $V(\mathbf{r}) = V_{Li}(\mathbf{r})$ ('starkes Potential'). Hier hat sich unter dem Einfluß des Potentials die Bandstruktur schon so weit von der freien Bandstruktur entfernt, daß der Zusammenhang zwischen beiden nur mehr mit Mühe zu erkennen ist. Trotzdem können die einzelnen Bänder eindeutig einander zugeordnet werden. Wieder sind die strichliert eingetragenen Bänder zweifach entartet.

Um ein realistischeres Bild von der Lage der Energiezustände zu geben, wird in Abb. 3.15 die Energie nicht in den bisher verwendeten reduzierten Einheiten (siehe Seite 55) angegeben, sondern in Elektronvolt.