

Bandstrukturen einfacher Metalle:

NFE-Ansatz (nearly free electron)

Vorlesung 'Intermetallische Phasen', Kap. 2.2

6.2014, C. Röhr

1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-I/II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziproke Gitter, k -Flächen/-Raum, BZ

3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

Fermiflächen

Zustandsdichten

Gesamtenergien, Strukturchemie

Zusammenfassung

Literatur

1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-I/II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziproke Gitter, k -Flächen/-Raum, BZ

3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

Fermiflächen

Zustandsdichten

Gesamtenergien, Strukturchemie

Zusammenfassung

Literatur

Teilchen im Kasten, potentialfrei: Ansatz

► Modell

- 1D Kiste der Länge L
- kein Potential im Kasten

► Eigenwertproblem der Energie vergleichsweise einfach, da nur

- kinetische Energie der Elektronen zu berücksichtigen

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

- aus der kinetischen Energie $E = \frac{1}{2}m_e v^2$ und $p = m_e v$, d. h. $E = \frac{p^2}{2m_e}$
- folgt für die Schrödingergleichung

$$\frac{\hat{p}^2}{2m_e}\psi(x) = E\psi(x)$$

- bzw. mit dem Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ bleibt als Eigenwertproblem:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \xrightarrow[\text{Einheiten}^*]{\text{atomare}} -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi(x) = E\psi(x)$$

*: $\hbar = 1$; Masse: $m_e = 1 \mapsto$ Länge in Bohr (1 Bohr = 52.9 pm); E in Hartree ($\frac{1}{2}$ Ha = 1 Ryd = 13.6 eV)

Teilchen im Kasten, potentialfrei: Lösungen des Eigenwertproblems

- ▶ mit der Randbedingung $0 \leq x \leq L$ (L = 'Kastenlänge')
- ▶ **Eigenwerte:** $E \propto$ Quadrat der Quantenzahl n^2

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8m_e L^2}$$

- ▶ mit

$$k = \pm \frac{2\pi}{L} n$$

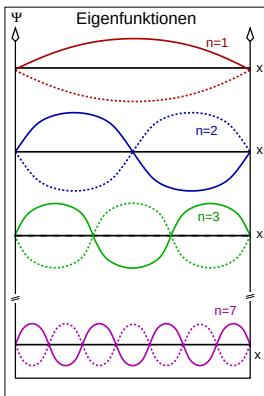
- ▶ wird die Lösung unabhängig von der Kastenlänge L :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \xrightarrow[\text{Einheiten}]{\text{atomare}} E = \frac{1}{2} k^2$$

- ▶ **Eigenfunktionen:** ebene Wellen (PW) $\sin x$ und $\cos x$ bzw. e^{ikx}

$$\psi_n = e^{ik_n x} = \cos k_n x + i \sin k_n x \quad \text{mit} \quad k_n = \pm \frac{2\pi}{L} n$$

Teilchen im Kasten, potentialfrei: graphische Darstellung der Lösungen



Eigenfunktionen

- ▶ stehende Wellen mit der Quantenzahl $n = \text{Zahl der 'Bäuche'}$

java-Applet

Vergleich mit Wellengleichung/Bedeutung von k

- ▶ Vergleich der Lösung

$$\psi_n = e^{ik_n x} = \cos k_n x + i \sin k_n x$$

- ▶ mit der allgemeinen Wellengleichung

$$y = \cos \frac{2\pi}{\lambda} x$$

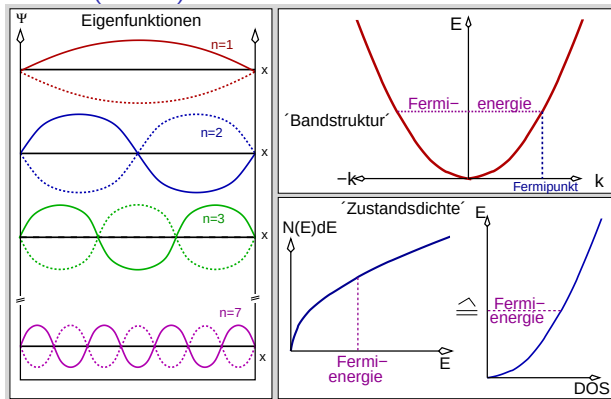
- ▶ zeigt, dass $\mapsto k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}$

- ▶ k ...

- ▶ normierte Quantenzahl
- ▶ $k_n \propto \frac{1}{\lambda_n}$ (Wellenzahl)
- ▶ Einheit einer reziproken Länge
- ▶ k = 1D Vektor im Reziproken
- ▶ $k \propto$ Impuls der Elektronen ($p = \hbar k$), da

$$E = \underbrace{\frac{p^2}{2m_e}}_{\text{hinein}} = \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}}_{\text{Ergebnis}}$$

Energie-Eigenwerte (rechts)



E-Eigenwerte (rechts)

- ▶ Plot: $E \rightarrow k = \text{Bandstruktur}$ (hier $E \propto k^2$)
- ▶ Zustandsdichte (DOS) = Zahl der Niveaus im E -Intervall (s. 3D-Fall)
- ▶ Besetzung nach Pauli-Prinzip $\mapsto$ maximale Energie = Fermienergie E_F
- ▶ $\mapsto k_{\max} = k_F = \text{Fermipunkt}$

Fermi-Energie, Impuls und Wellenlängen der VE

E_F und k_F

- ▶ Fermienergie E_F : maximale Energie der Elektronen
- ▶ Fermipunkt k_F : maximales k = Impuls der Valenzelektronen

typische Werte für E_F bei k_F

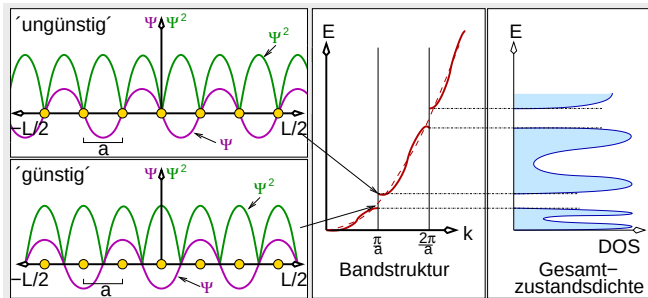
- ▶ für Metalle:

Metall	e^- -Konzentration [cm ⁻³]	E_F [eV]	k [m ⁻¹]	λ [m]
Na	$2.65 \cdot 10^{22}$	3.23	$0.92 \cdot 10^{10}$	$6.83 \cdot 10^{-10}$
Cu	$8.45 \cdot 10^{22}$	7.00	$1.36 \cdot 10^{10}$	$4.63 \cdot 10^{-10}$
Ca	$4.60 \cdot 10^{22}$	4.68	$1.11 \cdot 10^{10}$	$6.97 \cdot 10^{-10}$
Al	$18.06 \cdot 10^{22}$	11.63	$1.75 \cdot 10^{10}$	$3.59 \cdot 10^{-10}$
Sn	$14.48 \cdot 10^{22}$	10.03	$1.62 \cdot 10^{10}$	$3.88 \cdot 10^{-10}$

- ▶ E_F : 1.5 bis 15 eV
- ▶ λ (de-Broglie-Wellenlänge) ≈ 100 pm
 - ▶ in der Größenordnung der Atomabstände
 - ▶ Streuung an Kern/Rumpf-Potentialen

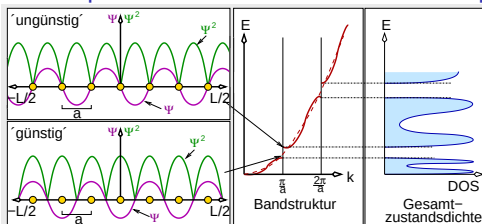
Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe

- ▶ $\lambda \approx$ Gitterabstände $\mapsto$ Beugungseffekte
- ▶ **qualitativ:** für $\lambda = 2a$ d.h. wegen $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ bei $k = \frac{\pi}{a}$
 $\mapsto$ 'günstige' und 'ungünstige' Coulomb-WW $\mapsto$ Bandlücke (Bsp: $n = 7$)



- ▶ $\psi^2 \propto$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit für e^-
- ▶ bei $\lambda = 2a$ zwei Fälle unterscheidbar:
 1. unten: günstig (Coulomb, Kompensation der Ladung der Kerne durch e^-)
 $\mapsto E$ günstiger als im potentialfreien Fall
 2. oben: ungünstig $\mapsto E$ höher als im potentialfreien Fall

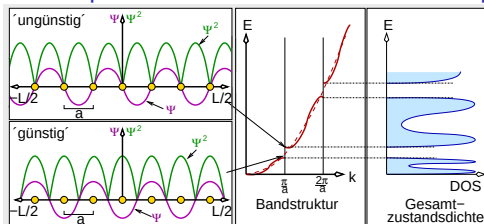
Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe



► Bandstruktur (Plot $E \rightarrow k$)

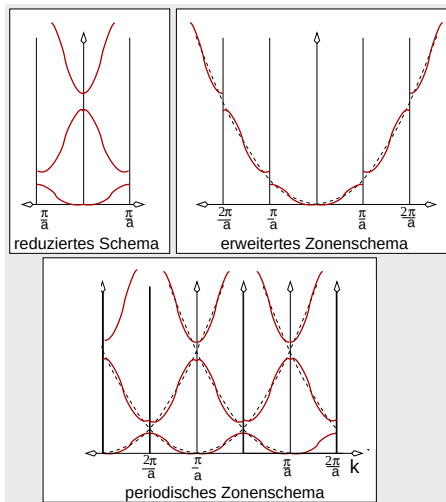
- gestrichelt = potentialfreie Parabel
- durch $\oplus$ Potentiale: Energie/Band-Lücke bei $\frac{\pi}{a}$

Teilchen im Kasten: mit periodischem Potential der Rumpfe



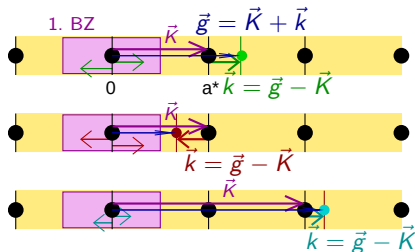
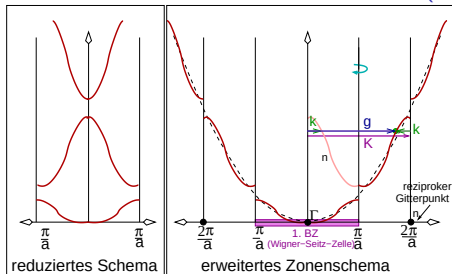
- ▶ **Bandstruktur** (Plot $E \rightarrow k$)
 - ▶ gestrichelt = potentialfreie Parabel
 - ▶ durch $\oplus$ Potentiale: Energie/Band-Lücke bei $\frac{\pi}{a}$
- ▶ **Zahl der e^- bei $k = \frac{\pi}{a}$??**
 - ▶ aus $k = \frac{2\pi n}{L}$ folgt für die Zahl der Zustände bei k : $n = \frac{kL}{2\pi}$
 - ▶ am reziproken Ort $k = \pm \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{a}$
 - ▶ sind damit $n = \frac{2\pi}{a} \frac{L}{2\pi} = \frac{L}{a}$ Zustände besetzt
 - ▶ bei 1 Atom/Gitterparameter a entspricht n damit der Gesamtzahl der Atome N (pro Atom 1 e^- -Paar)
- ▶ **mit konkretem Beispiel von oben**
 - ▶ z.B. $a = 100 \text{ pm}$, $L = 700 \text{ pm} \mapsto$ 'Kiste' enthält 7 Atome (1 Atom/EZ)
 - ▶ $n = 7 \mapsto$ insgesamt 14 $e^- \mapsto 2e^-/\text{AO}$

Darstellungen der Bandstruktur



- ▶ **erweitertes Zonenschema**
 - ▶ direkte Auftragung von k
- ▶ **reduziertes Schema**
 - ▶ in kleinste Einheit im reziproken (1. BZ, Wigner-Seitz-Zelle) zurückgefaltet
 - ▶ jedes Band = $2 e^- / \text{EZ}$
- ▶ **periodisches Zonenschema**
 - ▶ aneinandergesetzte reduzierte Schemata
 - ▶ für elektronische Transporteigenschaften verwendet

Mathematisches zum 'Zurückfalten' (in 1D)



- ▶ Definition eines reziproken Gitters mit Gittervektoren $\vec{K}$
(1D: reziproke Linie mit Gitterpunkten alle $\frac{2\pi}{a}$)
- ▶ jeder beliebige reziproke Vektor $\vec{g}$ wird ausgedrückt als:

$$\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$$

- ▶ n : Bandindex
- ▶ $\vec{k}$ -Raum ist zentrosymmetrisch (1D: nur Betrag entscheidend)
- ▶ alle $\vec{k}^n$ in der Wigner-Seitz-Zelle (1. BZ) (Konstruktion: Mittelsenkrechte)

1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-I/II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziproke Gitter, k -Flächen/-Raum, BZ

3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

Fermiflächen

Zustandsdichten

Gesamtenergien, Strukturchemie

Zusammenfassung

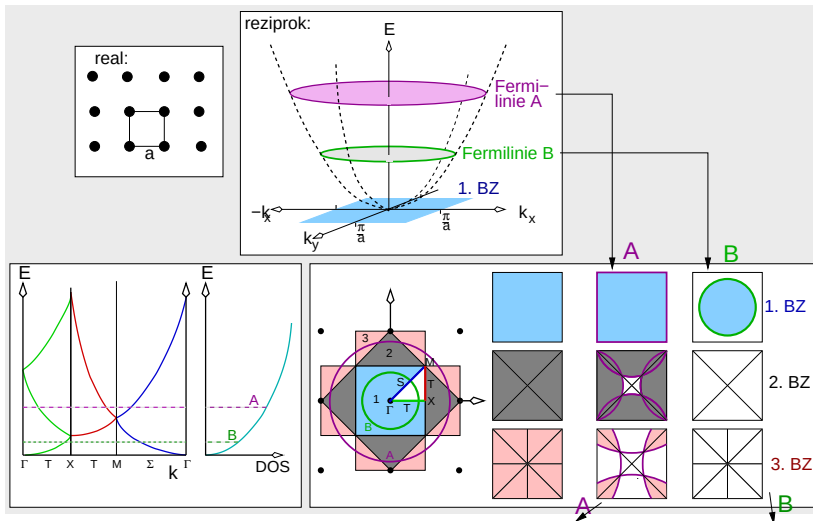
Literatur

Allgemeines für 2D

- ▶ $E = f(k_x \text{ und } k_y)$, d.h. 2 Quantenzahlen
- ▶ $\vec{k} = \vec{g}$ spannt reziproke Fläche auf
- ▶ $E = f(k)$ noch in 3D darstellbar
- ▶ maximales E im k -Raum: Fermilinie (potentialfrei: Kreis)
- ▶ $\vec{k}$ ist Vektor $\mapsto$ Konstruktion reziproker Gitter
- ▶ 'Falten' analog 1D-Fall: $\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$ (n : Bandindex)

java-Applet stehende Wellen in 2D

Squarium: Quadratische Anordnung von Kernen



Definition

- Definition des reziproken Gitters ($\mathbf{a}$, $\mathbf{a}^*$: Gittervektoren)

- $\mathbf{a}\mathbf{a}^* = 1$ usw. und $\mathbf{a}\mathbf{b}^* = 0$ usw.
- d.h. $\mathbf{a}^* \perp \mathbf{b}, \mathbf{c}$ usw.

- Wegen

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}x + \mathbf{b}y + \mathbf{c}z = \begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

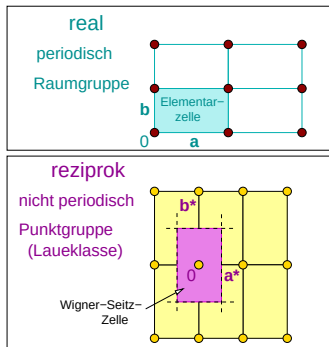
- und

$$\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \begin{pmatrix} h & k & l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix}$$

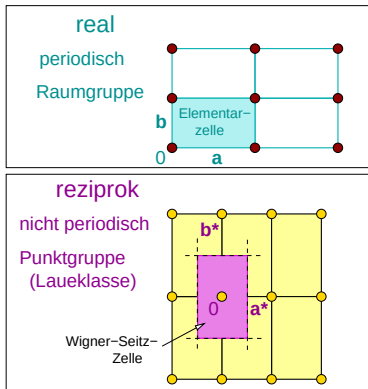
- beschreibt das Skalarprodukt:

$$\mathbf{r}\mathbf{r}^* = hx + ky + lz = \mathbf{h}\mathbf{x}$$

- den Abstand des Punktes $\mathbf{x}$ von der Netzebenenschar $\mathbf{h}$ (Phasendifferenz).



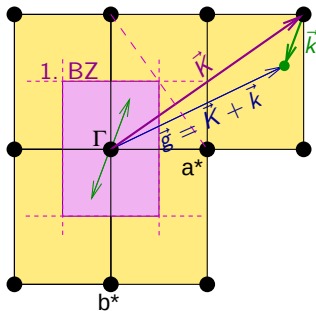
Eigenschaften des reziproken Gitters



- ▶ punktsymmetrisch (Laueklasse)
- ▶ Ursprung im Zentrum des reziproken Gitters (Γ -Punkt)
- ▶ 'Elementarzelle': Wigner-Seitz-Zelle (Polyeder mit den Mittelsenkrechten zwischen dem Ursprung und allen benachbarten Gitterpunkten als Flächen)
- ▶ enthält genau einen reziproken Gitterpunkt
- ▶ $\equiv$ 1. Brillouin-Zone

Konstruktion der 1. BZ in 2D, Bandindex

- ▶ $\vec{g}$ spannen reziproke Fläche auf
- ▶ maximales E im k -Raum: Fermilinie (potentialfrei: Kreis)
- ▶ 'Falten' analog 1D-Fall: $\vec{g} = \vec{K} + \vec{k}^n$ (n : Bandindex)
- ▶ $\vec{k}^n$ liegen in der Wigner-Seitz-Zelle (1. BZ)
- ▶ 1. BZ: begrenzt durch Mittelsenkrechte zwischen Γ und nächsten $\vec{K}$



- ▶ ebene Wellen mit $\vec{g} = \vec{K}$ haben die Periodizität des Gitters

1-dimensionaler Fall

Teilchen im Kasten, potentialfrei (Wdh. PC-I/II)

Teilchen im Kasten, mit periodischem Potential der Rumpfe

2-dimensionaler Fall

Allgemeines

Beispiel: Squarium

Reziproke Gitter, k -Flächen/-Raum, BZ

3-dimensionaler Fall, einfache Metalle

Allgemeines

Bandstrukturen

Fermiflächen

Zustandsdichten

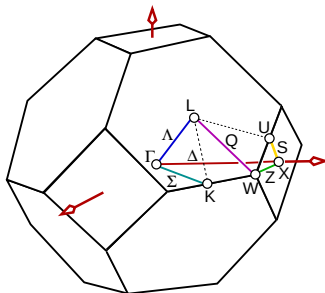
Gesamtenergien, Strukturchemie

Zusammenfassung

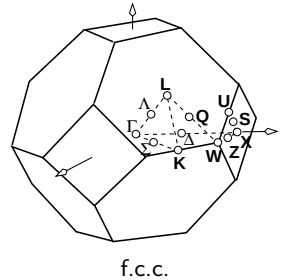
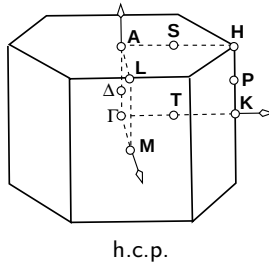
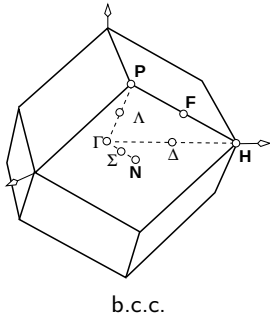
Literatur

Allgemeines

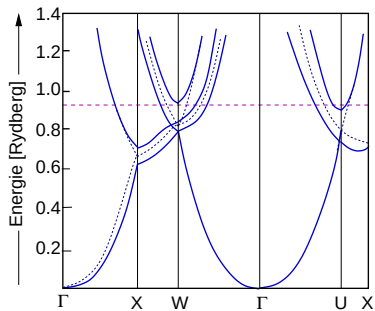
- ▶ $\vec{k}$: 3 Komponenten $\mapsto$ Vektoren im k -Raum mit Endpunkten $k_{x,y,z}$
- ▶ Plot $E \rightarrow \vec{g}$ würde 4D erfordern $\mapsto$ nur 'Spaghetti'-Plots möglich
- ▶ k_F : Fermifläche (Potentialfrei: Kugel)
- ▶ Konstruktion der 1. BZ analog 2D-Fall
- ▶ alle BZ parkettieren den reziproken Raum
- ▶ Benennung spezieller Punkte und Pfade $\mapsto$ Bilbao Crystallographic Server
- ▶ !! eigene Benennungen im Umlauf
- ▶ Beispiel: 1. BZ des f.c.c.-Gitters



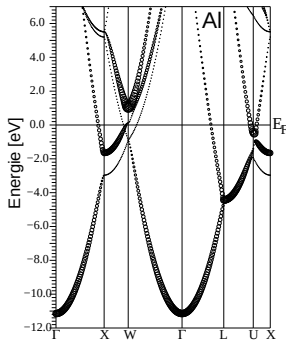
Brillouin-Zonen der drei Metallpackungen



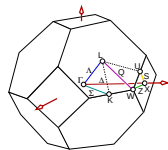
f.c.c.: Bandstruktur von Aluminium



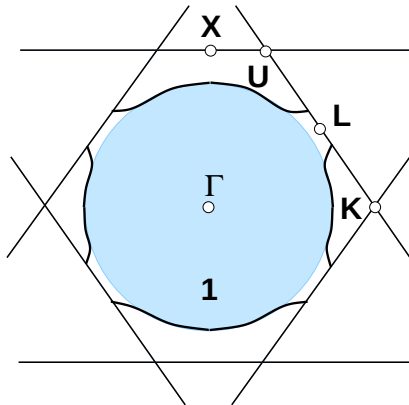
schematisch
 (gestrichelt: potentialfrei)



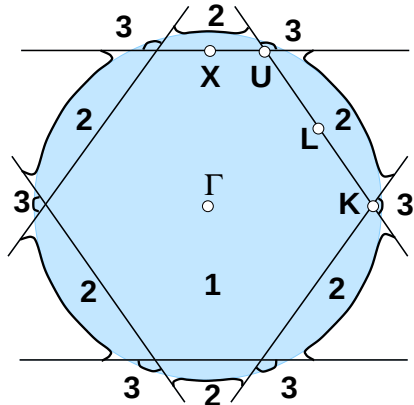
berechnet
 (s-FAT-Banddarstellung)



f.c.c.: Fermiflächen von Kupfer (1 VE) und Al (3 VE) (Schnitte)



Kupfer: 1 Valenzelektron



Aluminium: 3 Valenzelektronen

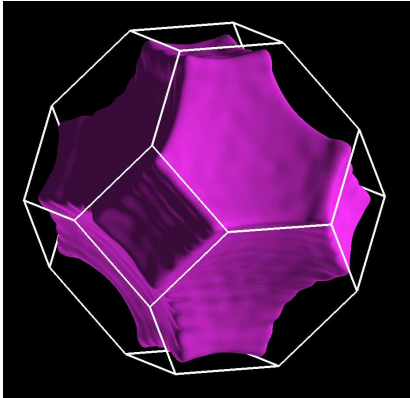
► Cu (vrml)

Fermiflächen aller metallischen Elemente

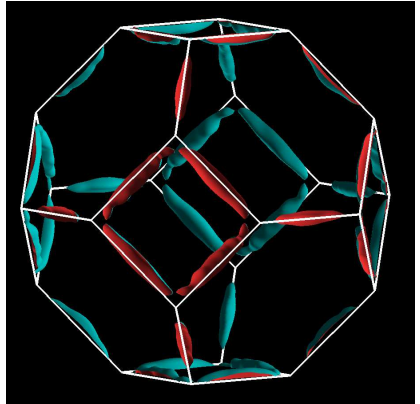
► 2. Band (vrml)

► 3. Band (vrml)

f.c.c.: Fermifläche des 2. und 3. Bands von Aluminium (3 VE)



2. Band



3. Band

DOS für Teilchen im 3D-Kasten (potentialfrei, ungefaltet, $\vec{k} = \vec{g}$)

- ▶ Analog dem 1D-Fall ($k = \frac{2\pi}{L}n$) ergibt jeder Wellenvektor $\vec{k}_{x,y,z}$ im 3D-Fall ein Volumeninkrement ΔV^* von $(\frac{2\pi}{L})^3$ im reziproken Raum.
- ▶ Daraus folgt für die Gesamtzahl erlaubter Niveaus in einer Kugel mit dem Radius k und dem Volumen $V^* = \frac{4}{3}\pi k^3$:

$$N = 2 \frac{V^*}{\Delta V^*} = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{V}{3\pi^2} k^3 \text{ und damit: } k = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

- ▶ Durch Einsetzen in $E = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$ folgt

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

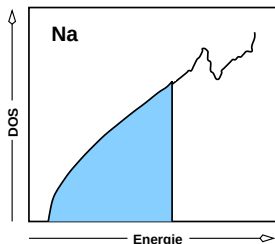
- ▶ Die Gesamtzahl N der Zustände bis zu einer Energie E ist also:

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

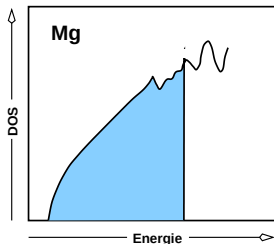
- ▶ Damit folgt für die Zustandsdichte DOS ($D(E)$)

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \text{ bzw. allgemein: } D(E) \propto \sqrt{E}$$

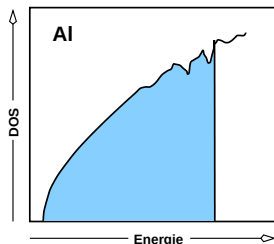
DOS bei Elementen mit den drei Metallpackungen (Beispiele, schematisch)



Na, b.c.c.

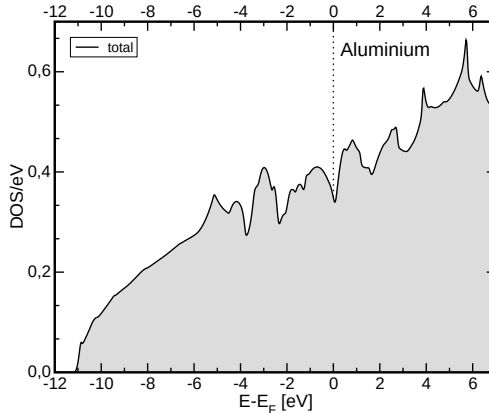


Mg, h.c.p.



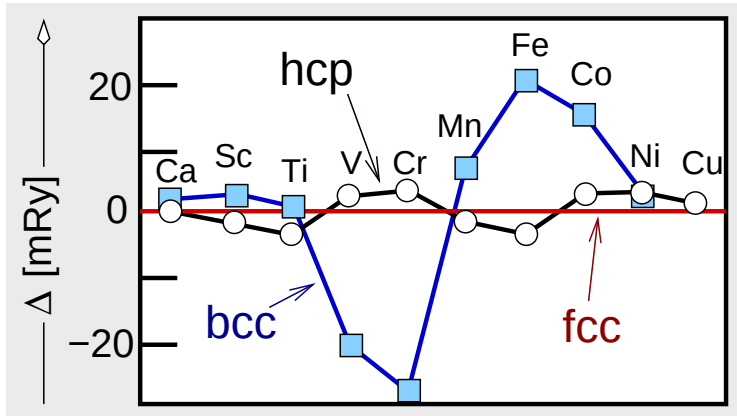
Al, f.c.c.

DOS von Aluminium (f.c.c., berechnet)



(FP-LAPW, PBE-GGA, Programm Wien2k, 1000 k-Punkte)

Gesamtenergien der Metallpackungen



(! die Kristallstrukturen der magnetischen Elemente Fe und Co werden hier nicht korrekt vorausgesagt!)

Zusammenfassung

- ▶ NFE-Ansatz = Teilchen im Kasten $\mapsto \psi_k = \text{PW}$
- ▶ k als Quantenzahl, Wellenzahlvektor, Impuls
- ▶ E -Änderungen bei periodischen Potentialen an den Stellen $\frac{\pi}{a}$
- ▶ Zurückfalten der Bänder $\mapsto$ Translationssymmetrie $\mapsto$ reziprokes Gitter
- ▶ für die Strukturchemie der Metalle
 - ▶ Unterschiede der Stabilitäten der 3 Metallpackungen im meV-Bereich
 - ▶ Strukturwechsel bei Metallen und Legierungen, wenn die Fermifläche den Brillouin-Zonen-Rand berührt
 - ▶ empirisch schon lange bekannt, z.B. Hume-Rothery-Phasen (Bedeutung der VEC!)
- ▶ für die Eigenschaften von Metallen
 - ▶ Fermifläche
 - ▶ $\text{DOS}(E_F)$
 - ▶ Bandstruktur

Literatur

- ▶ Lehrbücher der Festkörperphysik:
 - ▶ Ch. Kittel: Festkörperphysik, Oldenbourg.
 - ▶ G. Grosso, G. P. Parravicini: Solid State Physics, Academic Press.
- ▶ Richard M. Martin, Electronic Structure, Cambridge University Press.
- ▶ Uichiro Mizutani: Introduction to the Electron Theory of Metals, Cambridge University Press, 2001.