

Übungsaufgaben zur

Festkörperphysik I, WS 2010/2011**8 Energiebänder****8.2 Tight-binding Modell (1)**

Für ein orthorhombisches Gitter ergebe eine *tight-binding*-Rechnung die Bandstruktur $E(\mathbf{k}) = E_0 - 2[t_a \cos k_x a + t_b \cos k_y b + t_c \cos k_z c]$ wobei die Längen a , b und c die Abmessungen der Einheitszelle darstellen.

1. Berechnen Sie die Komponenten des Vektors der Gruppengeschwindigkeit

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$$

2. Zeigen Sie weiterhin, dass der Tensor der effektiven Masse

$$\{\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})\}_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_\mu \partial k_\nu}$$

für alle Vektoren \mathbf{k} diagonal ist.

3. Diskutieren Sie den Spezialfall, dass \mathbf{k} in einer Umgebung des Zentrums Γ der Brillouin-Zone liegt.

8.3 Bandüberlappung

Zeigen Sie, dass für ein eindimensionales System kein Bandüberlapp auftreten kann.

8.4 Reduziertes Zonenschema

Betrachten Sie die Energiebänder von freien Elektronen in einem fcc-Kristall in der Näherung des leeren Gitters und zwar im reduzierten Zonenschema. Dabei sind alle \mathbf{k} -Vektoren so transformiert, dass sie in der ersten Brillouin-Zone liegen. Skizzieren Sie in der $[111]$ -Richtung die Energien aller Bänder bis zum Sechsfachen der niedrigsten Bandenergie an der Zonengrenze bei $\mathbf{k} = \{\pi/a, \pi/a, \pi/a\}$. Nehmen Sie diesen Wert als Energieeinheit. Diese Aufgabe zeigt, warum Bandkanten nicht unbedingt in der Zonenmitte liegen müssen. Diskutieren Sie qualitativ, was passiert, wenn ein endliches Kristallpotenzial berücksichtigt wird.

8.5 Tensor der effektiven Masse

Für Elektronen nahe einem Bandextremum im Punkt \mathbf{k}_0 der Brillouin-Zone (Minimum oder Maximum) hat die Bandenergie die Form

$$E(\mathbf{k}) = \text{const} + \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{k}$$

wobei \mathbf{k} von \mathbf{k}_0 aus gerechnet und der Tensor der effektiven Masse $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{k}_0)$ unabhängig von \mathbf{k} sei und als diagonal angenommen werden soll:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & 0 \\ 0 & m_2 & 0 \\ 0 & 0 & m_3 \end{pmatrix}$$

Berechnen Sie die elektronische Zustandsdichte und daraus den elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme aus der Bandstruktur $E(\mathbf{k})$. Vergleichen Sie das Resultat mit dem für freie Elektronen und zeigen Sie, dass die effektive Masse m^* in der Zustandsdichte und der spezifischen Wärme aufgrund der Bandstruktur $E(\mathbf{k})$ gegeben ist durch

$$m^* = (|\mathbf{M}|)^{\frac{1}{3}}$$

wobei $|\mathbf{M}| = \det \mathbf{M}$. [Hinweis: Substituieren Sie $\hbar k_i = \sqrt{2m_i} w_i$!]

8.6 Tight-Binding-Modell (2)

Die Bandstruktur des vereinfachten *tight-binding*-Modells hat die Form

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - t \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j}$$

wobei die Summe über solche Vektoren des Bravais-Gitters läuft, die den Ursprung mit seinen nächsten Nachbarn verbinden. Die Größe t ist das für alle nächsten Nachbarn als gleich angenommene Überlappungsintegral.

1. Berechnen Sie $E(\mathbf{k})$ für ein fcc-Gitter
2. In der Nähe des Γ -Punktes kann man eine Taylor-Entwicklung von $E(\mathbf{k})$ nach \mathbf{k} durchführen und erhält so einen Zusammenhang mit dem Spektrum "freier" Elektronen der effektiven Masse m^* . Wie hängt die effektive Masse m^* vom Überlappungsintegral t und der Gitterkonstante a ab?
3. Wie groß muss t für $a = 3\text{\AA}$ sein, damit die effektive Masse gleich der Masse der freien Elektronen ist?

8.7 Periodisches Potential

Betrachten Sie ein quadratisches Gitter in zwei Dimensionen mit dem Kristallpotential

$$V(x, y) = -4V \cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a}$$

Berechnen Sie näherungsweise die Energielücke für den Eckpunkt $\{\pi/a, \pi/a\}$ der Brillouin-Zone. [Hinweis: benutzen Sie die in der Vorlesung abgeleiteten gekoppelten Gleichungen für die Fourier-Koeffizienten $C_{\mathbf{k}}$ der elektronischen Wellenfunktion

$$(\epsilon_{\mathbf{k}} - E)c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad ; \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

und zeigen Sie, dass es genügt, ein 2×2 -Gleichungssystem zu lösen.

Lösungen der Übungsaufgaben zur

Festkörperphysik I, WS 2010/2011

8 Energiebänder

8.2 Tight–Binding Modell (1)

Unser Ausgangspunkt ist eine *tight-binding*-Bandstruktur für ein orthorhombisches Gitter (nur Überlapp zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt):

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - 2 [t_a \cos k_x a + t_b \cos k_y b + t_c \cos k_z c]$$

1. Wir berechnen zunächst die Ableitungen ($a \rightarrow a_1, b \rightarrow a_2, c \rightarrow a_3$)

$$\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_\mu} = 2t_\mu a_\mu \sin k_\mu a_\mu$$

Daraus ergibt sich der Vektor $\mathbf{v}_\mathbf{k}$ der Gruppengeschwindigkeit zu

$$\mathbf{v}_\mathbf{k} = \frac{1}{\hbar} \nabla E(\mathbf{k}) = \frac{2}{\hbar} \begin{pmatrix} t_a a \sin k_x a \\ t_b b \sin k_y b \\ t_c c \sin k_z c \end{pmatrix}$$

2. Die zweiten Ableitungen der Bandstruktur ergeben sich in der Form

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_\mu \partial k_\nu} = 2t_\mu a_\mu^2 \cos k_\mu a_\mu \delta_{\mu\nu}$$

Gemischte Ableitungen treten also nicht auf. Folglich ist der Tensor der effektiven Masse für diese Bandstruktur diagonal:

$$\begin{aligned} \{\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})\}_{\mu\nu} &= \frac{2t_\mu a_\mu^2}{\hbar^2} \cos k_\mu a_\mu \delta_{\mu\nu} = \frac{1}{m_\mu} \cos k_\mu a_\mu \delta_{\mu\nu} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{m_a} \cos k_x a & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_b} \cos k_y b & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_c} \cos k_z c \end{pmatrix}_{\mu\nu} \\ m_\mu &= \frac{\hbar^2}{2t_\mu a_\mu^2} \end{aligned}$$

Der Tensor der effektiven Masse ist zwar *immer* diagonal (Artefakt der einfachen Bandstruktur), er hängt jedoch von \mathbf{k} ab.

3. Eine Taylor-Entwicklung nach \mathbf{k} in einer Umgebung des Γ -Punktes der Brillouin-Zone liefert

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= E_0 - 2(t_a + t_b + t_c) + t_a a^2 k_x^2 + t_b b^2 k_y^2 + t_c c^2 k_z^2 \\ &= E_0 - 2(t_a + t_b + t_c) + \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{M}^{-1}(0) \cdot \mathbf{k} + O(k^4) \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die Gruppengeschwindigkeit $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ als

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{2}{\hbar} \begin{pmatrix} t_a a^2 k_x \\ t_b b^2 k_y \\ t_c c^2 k_z \end{pmatrix} = \hbar \mathbf{M}^{-1}(0) \cdot \mathbf{k} + O(k^3)$$

Schließlich bekommt man für die effektive Masse das Resultat

$$\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}) = \mathbf{M}^{-1}(0) + O(k^2)$$

8.3 Bandüberlappung

Die Schrödinger-Gleichung in einer Dimension ist eine gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung. Im Gegensatz dazu haben wir es für zwei- oder dreidimensionale Systeme mit partiellen Differentialgleichungen zu tun. Differentialgleichungen 2. Ordnung haben für einen vorgegebenen Satz von Parametern (z.B. für feste Energie) nur zwei linear unabhängige Lösungen. Nach dem Bloch-Theorem ist die Wellenzahl eine gute Quantenzahl. Solange die Zeitumkehrsymmetrie nicht verletzt ist, muss ferner $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ gelten. Das heißt, es können keine weiteren Lösungen für diese Energie existieren und damit ist ein Bandüberlapp unmöglich.

8.4 Reduziertes Zonenschema

Ausgangspunkt für unsere Betrachtungen ist ein fcc-Gitter, charakterisiert durch die Gittervektoren

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \{1, 1, 0\} \quad , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \{0, 1, 1\} \quad , \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} \{1, 0, 1\}$$

Das zugehörige reziproke (fcc-) Gitter wird von den Vektoren

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \{1, 1, -1\} \quad , \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \{-1, 1, 1\} \quad , \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \{1, -1, 1\}$$

aufgespannt. Daher lautet die allgemeine Form des reziproken Gittervektors

$$\mathbf{G}_{hkl} = \frac{2\pi}{a} \{h(\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 - \hat{\mathbf{e}}_3) + k(-\hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3) + l(\hat{\mathbf{e}}_1 - \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\mathbf{e}}_3)\} = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} h + k - l \\ -h + k + l \\ h - k + l \end{pmatrix}$$

Die möglichen \mathbf{k} -Werte in der (111)-Richtung vom Zentrum bis zur Brillouin-Zonengrenze kann man durch

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \{1, 1, 1\} \cdot x \quad ; \quad x \in \left[0, \frac{1}{2}\right]$$

parametrisieren. Wir betrachten freie Elektronen für die die Energiedispersion lautet

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

Die Energiebänder lassen sich mit der Parametrisierung durch die Variable x wie folgt klassifizieren:

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \equiv E_{hkl}(x) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \left[(x + h + k - l)^2 + (x - h + k + l)^2 + (x + h - k + l)^2 \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \left[3x^2 + 2x(h + k + l) + 3(h^2 + k^2 + l^2) - 2x(hk + hl + kl) \right] \end{aligned}$$

Das unterste Energieband ergibt sich für $h = k = l = 0$:

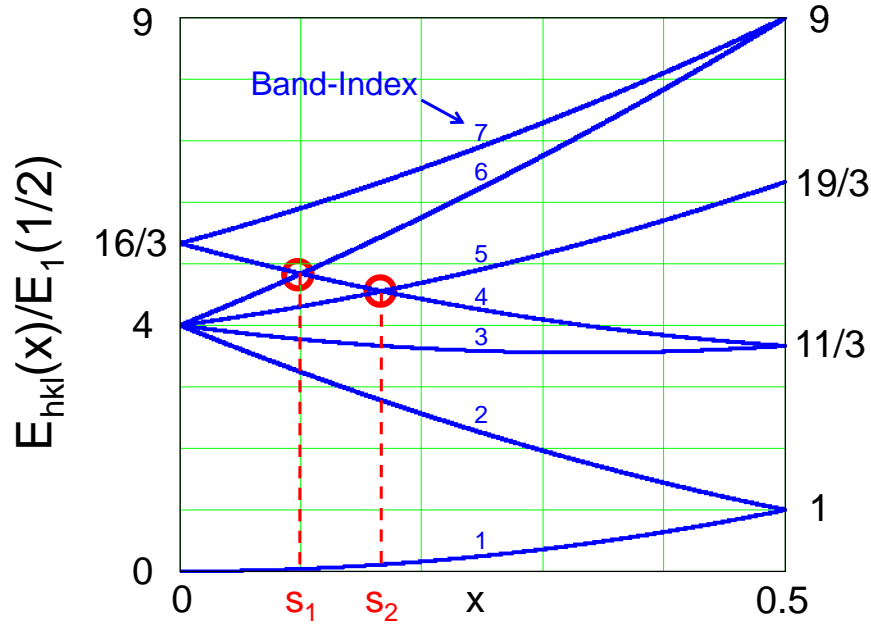
$$E_{000}(x) \equiv E_1(x) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 3x^2$$

Der Maximalwert von $E_1(x)$ ergibt sich für $x = 1/2$:

$$E_1\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2$$

hkl	$E_{hkl}(x)/E_1\left(\frac{1}{2}\right)$	$E_{hkl}(0)/E_1\left(\frac{1}{2}\right)$	$E_{hkl}(\frac{1}{2})/E_1\left(\frac{1}{2}\right)$	Entartung	Band-Index
000	$4x^2$	0	1	1	1
100 010 001	$\frac{4}{3}[3x^2 + 2x + 3]$	4	$\frac{19}{3}$	3	5
110 101 011	$\frac{4}{3}[3x^2 + 4x + 4]$	$\frac{16}{3}$	9	3	7
111	$4(1 + x)^2$	4	9	1	6
$\bar{1}00$ $0\bar{1}0$ $00\bar{1}$	$\frac{4}{3}[3x^2 - 2x + 3]$	4	$\frac{11}{3}$	3	3
$\bar{1}\bar{1}0$ $\bar{1}0\bar{1}$ $0\bar{1}\bar{1}$	$\frac{4}{3}[3x^2 - 4x + 4]$	$\frac{16}{3}$	$\frac{11}{3}$	3	4
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$4(1 - x)^2$	4	1	1	2

In der Abbildung sind die in der Tabelle zusammengefassten Energiebänder als Funktion parameters x graphisch dargestellt.



Nota bene: Die Parabelschnittpunkte s_1 und s_2 entsprechen weiteren Brillouin-Zonengrenzen. Für einen Schnittpunkt gilt

$$(\mathbf{k} + \mathbf{G}_1)^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G}_2)^2$$

Setzt man

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_2 \text{ und } \mathbf{G}' = \mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2$$

so erhält man eine Bedingung für Brillouin-Zonengrenzen

$$(\mathbf{k}' + \mathbf{G}')^2 = \mathbf{k}'^2$$

Man erkennt somit, dass Brillouin-Zonengrenzen nicht immer an den Rändern des reduzierten Zonenschemas liegen müssen.

8.5 Tensor der effektiven Masse

Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist die Bandstruktur

$$E(\mathbf{k}) = \text{const} + \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{k} = \text{const} + \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} \frac{k_x^2}{m_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{k_y^2}{m_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k_z^2}{m_3} \end{pmatrix}$$

Für solche Systeme taucht nun das allgemeine Problem auf, Wellenzahl- oder \mathbf{k} -Summen des Typs

$$A = \sum_{\mathbf{k}\sigma} A(\mathbf{k}) = 2 \int d^3k A(\mathbf{k})$$

zu berechnen. Dieses Problem kann elegant mit der Substitution (vgl. Hinweis im Angabenblatt)

$$\begin{aligned} \hbar k_i &= \sqrt{2m_i} w_i \\ d^3k &= dk_1 dk_2 dk_3 = \frac{1}{\hbar^3} \sqrt{8m_1 m_2 m_3} d^3w \\ &= \frac{1}{\hbar^3} \sqrt{8|\mathbf{M}|} d^3w = \frac{1}{\hbar^3} \sqrt{8m^*{}^3} d^3w \end{aligned}$$

gelöst werden, wobei die Abkürzung

$$m^* = |\mathbf{M}|^{\frac{1}{3}}$$

benutzt worden ist. Die Bandstruktur wird in der neuen Variable \mathbf{w} sehr einfach:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_1} + \frac{k_y^2}{m_2} + \frac{k_z^2}{m_3} \right) \equiv \mathbf{w}^2$$

Mit $d^3w = w^2 dw d\Omega_w$ ist dann

$$A = 2 \frac{m^* \sqrt{2m^*}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty dw w^2 \int \frac{d\Omega_w}{4\pi} A(w)$$

Ein Anwendungsbeispiel für die Größe A ist die Zustandsdichte $N(E)$, für die man identifizieren kann

$$A(\mathbf{k}) = A(\mathbf{w}^2) = \delta(E - E(\mathbf{k})) = \delta(E - \mathbf{w}^2)$$

Damit wird

$$\begin{aligned} N(E) &= 2 \frac{m^* \sqrt{2m^*}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \underbrace{dw w^2}_{= \frac{d\mathbf{w}^2}{2} \mathbf{w}} \int \frac{d\Omega_w}{4\pi} \delta(E - \mathbf{w}^2) \\ &= \frac{m^* \sqrt{2m^*}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty d\mathbf{w}^2 \sqrt{\mathbf{w}^2} \int \frac{d\Omega_w}{4\pi} \delta(\mathbf{w}^2 - E) \\ &= \frac{m^* \sqrt{2m^* E}}{\pi^2 \hbar^3} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich sofort das Resultat für die spezifische Wärmekapazität: (vgl. Übungsblatt 13, Aufgabe 7.7):

$$\begin{aligned} C_V(T) &= \gamma T \\ \gamma &= \frac{\pi^2}{3} N(E_F) k_B^2 \\ N(E_F) &= \frac{m^* \sqrt{2m^* E_F}}{\pi^2 \hbar^3} \end{aligned}$$

8.6 Tight-Binding-Modell (2)

Unser Ausgangspunkt ist die allgemeine Form der *tight-binding*-Bandstruktur

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - t \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j}$$

t : Überlappungsintegral

\mathbf{R}_j : Verbindungsvektor vom Ursprung zu allen nächsten Nachbarn.

1. Im fcc-Gitter gibt es 12 nächste Nachbarn auf den Positionen

$$\mathbf{R}_j = \frac{a}{2} \{ \pm 1, \pm 1, 0 \}, \frac{a}{2} \{ \pm 1, 0, \pm 1 \}, \frac{a}{2} \{ 0, \pm 1, \pm 1 \}$$

Daraus lässt sich $E(\mathbf{k})$ berechnen. Das Resultat lautet

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - 4t \left\{ \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right\}$$

2. Eine Taylor-Entwicklung um den Γ -Punkt liefert

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= E_0 - 4t \left(1 - \frac{k_x^2 a^2}{8} \right) \left(1 - \frac{k_y^2 a^2}{8} \right) \\ &\quad - 4t \left(1 - \frac{k_x^2 a^2}{8} \right) \left(1 - \frac{k_z^2 a^2}{8} \right) \\ &\quad - 4t \left(1 - \frac{k_y^2 a^2}{8} \right) \left(1 - \frac{k_z^2 a^2}{8} \right) \\ &= E_0 - 4t \left\{ 3 - \frac{a^2 \mathbf{k}^2}{4} + O(\mathbf{k}^4) \right\} = E_0 - 12t + ta^2 \cdot \mathbf{k}^2 \end{aligned}$$

3. Der Vergleich mit dem Energiespektrum freier Elektronen liefert

$$ta^2 \equiv \frac{\hbar^2}{2m^*}$$

und somit die effektive Masse der Elektronen im *tight-binding*-Band:

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1}{t} \frac{\hbar^2}{2ma^2} = \frac{|V_0|}{t} \left(\frac{a_B}{a} \right)^2$$

mit $a_B = \hbar^2 / me^2 = 0.53 \dots \text{\AA}$ dem Bohrschen Radius und $|V_0| = me^4 / 2\hbar^2 = 13.6 \dots \text{eV}$ der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms. Das Überlappungsintegral lässt sich dann wie folgt durch die effektive Masse ausdrücken

$$t = V_0 \frac{m}{m^*} \left(\frac{a_B}{a} \right)^2$$

Im Fall $m^* = m$ bekommt man das folgende Resultat für das Überlappungsintegral

$$t = V_0 \left(\frac{a_B}{a} \right)^2 = 13.6 \left(\frac{0.53}{3} \right)^2 = 0.42 \text{eV}$$

8.7 Periodisches Potential

In der Vorlesung wurden für die Bloch-Wellenfunktionen der Form

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad ,$$

welche elektronische Zustände im periodischen Potential

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

beschreiben, gekoppelte Gleichungen für die Fourier-Koeffizienten $C_{\mathbf{k}}$ abgeleitet:

$$(\epsilon_{\mathbf{k}} - E)C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad ; \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

Ziel dieser Übung ist eine Analyse dieser Gleichungen für einen einfachen Spezialfall für das Gitterpotential $V(\mathbf{r})$:

$$V(x, y) = -4V \cos \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi y}{a}$$

in einem quadratischen Gitter in zwei Dimensionen. Die reziproken Gittervektoren \mathbf{G} im quadratischen Gitter lauten

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a} \{\mu, \nu\} \quad ; \quad \mu, \nu \in \mathcal{Z}$$

Das Gitterpotential $V(x, y)$ besitzt die folgende Fourier-Zerlegung

$$\begin{aligned} V(x, y) &= -4V \frac{1}{2} \left(e^{i\frac{2\pi}{a}x} + e^{-i\frac{2\pi}{a}x} \right) \frac{1}{2} \left(e^{i\frac{2\pi}{a}y} + e^{-i\frac{2\pi}{a}y} \right) \\ &= -V \sum_{\mu\nu=\pm 1} e^{i\frac{2\pi}{a}(\mu x + \nu y)} \\ &= -V \sum_{\mu\nu=\pm 1} e^{i\mathbf{G}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned}$$

In der Summe auf der rechten Gleichungsseite treten also nur *vier* reziproke Gittervektoren

$$\mathbf{G}_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{a} \{\mu, \nu\} \quad ; \quad \mu, \nu = \pm 1$$

auf und wir können schreiben

$$(\epsilon_{\mathbf{k}} - E)C_{\mathbf{k}} = \sum_{\mu, \nu=\pm 1} V_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{\mu\nu}} \quad ; \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

Wir interessieren uns im Folgenden für das Energiespektrum der Bloch-Elektronen in der Nähe des Zonenrands

$$\mathbf{k} = \mathbf{b} := \frac{\pi}{a} \{1, 1\}$$

Hier hat die kinetische Energie $\epsilon_{\mathbf{k}}$ den Wert

$$\epsilon_{\mathbf{b}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\mathbf{G}_{11}}{2} \right)^2 = 2 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 = 2 \left(\pi \frac{a_B}{a} \right)^2 |V_0| = \epsilon_{-\mathbf{b}}$$

mit $a_B = \hbar^2/me^2 = 0.53\text{\AA}$ dem Bohrschen Radius und $|V_0| = me^4/2\hbar^2 = 13.6\text{eV}$ der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms. Zur Vereinfachung der Schreibweise führen wir nun die folgenden Abkürzungen ein:

$$\begin{aligned} C_{ij} &= C_{\mathbf{k}=\frac{\pi}{a}\{i,j\}} \\ \epsilon_{ij} &= \epsilon_{\mathbf{k}=\frac{\pi}{a}\{i,j\}} \end{aligned}$$

Dann folgt

$$(\epsilon_{ij} - E) C_{ij} = V \sum_{\mu\nu=\pm 1} C_{i-2\mu, j-2\nu}$$

Insbesondere erhält man an den Eckpunkten der Brillouin-Zone ($\{i, j\} = \{1, 1\}, \{-1, -1\} = \{\bar{1}\bar{1}\}$)

$$\begin{aligned} (\epsilon_{11} - E) C_{11} &= V(C_{\bar{1}\bar{1}} + C_{\bar{1}3} + C_{3\bar{1}} + C_{33}) \\ (\epsilon_{\bar{1}\bar{1}} - E) C_{\bar{1}\bar{1}} &= V(C_{11} + C_{\bar{3}1} + C_{3\bar{1}} + C_{\bar{3}\bar{3}}) \end{aligned}$$

Diesem Gleichungssystem sieht man an, dass die Energiedifferenz $\epsilon_{ij} - E$ nur an den Eckpunkten $\{i, j\} = \{1, 1\}, \{\bar{1}\bar{1}\}$ der Brillouin-Zone klein ist (von der Ordnung $O(V)$). Für alle anderen $\{i, j\}$ gilt

$$(\epsilon_{ij} - E) = O(\epsilon_{\mathbf{b}})$$

und daher ist für alle anderen $\{i, j\}$

$$C_{ij} = O\left(\frac{V}{\epsilon_{\mathbf{b}}}\right)$$

In der Umgebung der Eckpunkte der Brillouin-Zone haben wir daher folgendes Gleichungssystem zu lösen:

$$\begin{aligned} (\epsilon_{\mathbf{k}} - E) C_{\mathbf{k}} - V C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{11}} &= 0 \\ -V C_{\mathbf{k}} + (\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{11}} - E) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{11}} &= 0 \end{aligned}$$

Die Eigenwerte folgen dann aus der Bedingung

$$\det \begin{pmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}} - E & -V \\ -V & \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{11}} - E \end{pmatrix} = 0$$

und ergeben sich zu

$$E_{\mathbf{k}\pm} = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{11}}}{2} \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}_{11}})^2}{4} + V^2}$$

In der Nähe der Zonengrenze $\mathbf{b} = \mathbf{G}_{11}/2$ können wir ansetzen

$$\mathbf{k} = \mathbf{b} - \mathbf{q} \quad ; \quad |\mathbf{q}| \ll |\mathbf{b}|$$

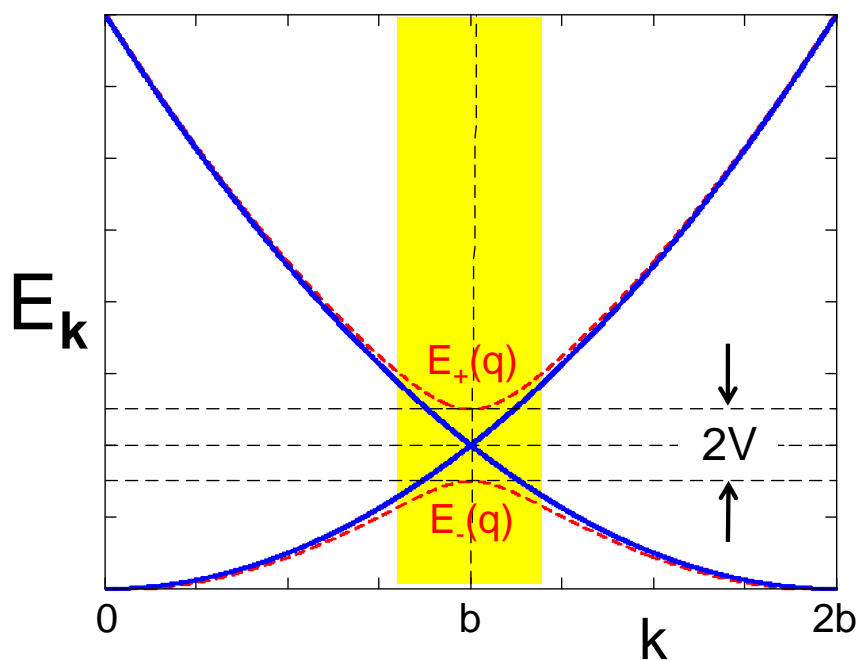
und erhalten im Limes

$$\epsilon_{\mathbf{q}} \ll V \ll \epsilon_{\mathbf{b}}$$

folgendes Resultat

$$\begin{aligned} E_{\pm}(\mathbf{q}) &= \epsilon_{\mathbf{b}} \pm V + \epsilon_{\mathbf{q}} \left[1 \pm 2 \frac{\epsilon_{\mathbf{b}}}{V} (\hat{\mathbf{b}} \cdot \hat{\mathbf{q}})^2 \right] \\ &= \epsilon_{\mathbf{b}} \pm V + \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2} \underbrace{\frac{1}{m} \left[1 \pm 2 \frac{\epsilon_{\mathbf{b}}}{V} (\hat{\mathbf{b}} \cdot \hat{\mathbf{q}})^2 \right]}_{m_{\pm}^*} \end{aligned}$$

welches sich graphisch wie folgt darstellen lässt:



Die Energielücke an der Zonengrenze ist somit

$$\Delta = E_+(\mathbf{q} = 0) - E_-(\mathbf{q} = 0) = 2V$$