

3 Elektronische structuur van materialen

(Aanvulling op hoofdstukken 7 en 8 van Rosenberg.)

3.1 Vrije elektron model

In het voorgaande hebben we steeds de geometrische structuur van materialen besproken. Toch worden vrijwel alle eigenschappen van materialen bepaald door de elektronische structuur, bijvoorbeeld de kleur, de mechanische stijfheid en de geleiding. Onze aandacht voor de geometrische structuur was overigens wel terecht, want de positie van de atomen bepaald uiteindelijk weer de elektronische structuur.

We beginnen met de eigenschappen van metalen. Als we hiervan de hoofdelementen begrijpen, komen de verschillen met isolatoren en halfgeleiders vanzelf naar voren. In een metaalatom zijn de buitenste elektronen heel zwak gebonden. Bij de vorming van een kristalrooster kunnen deze elektronen gemakkelijk van het ene atoom naar het andere overspringen: dit verklaart waarom metalen zo goed een elektrische stroom kunnen geleiden. Eén van de eerste modellen hiervoor stamt uit 1900 en werd door P. Drude voorgesteld (Het elektron was toen nog maar net ontdekt, namelijk in 1897 door Thomson!). Drude beschouwde een metaal als een lege doos, gevuld met elektronen die zich als een ideaal gas gedragen. Dit is natuurlijk een sterk vereenvoudigde voorstelling van zaken, maar via de kinetische gas theorie konden wel een aantal karakteristieken van elektrische en warmte geleiding verklaard worden. Toch voorspelde het Drude model een veel te grote waarde voor de soortelijke warmte van een metaal, ongeveer honderd maal groter dan experimenteel waargenomen. Dit probleem werd pas opgelost met de ontwikkeling van de kwantummechanica. In deze theorie beschouwen we de elektronen niet als een klassiek gas, maar als kwantummechanische golven, die nog steeds vrijelijk kunnen bewegen in een lege doos; ongeveer zoals geschetst in figuur 3-1. Dit is het vrije elektron model.

Om de eigenschappen van dit elektronengas te vinden, moeten we de Schrödingervergelijking oplossing voor dit systeem:

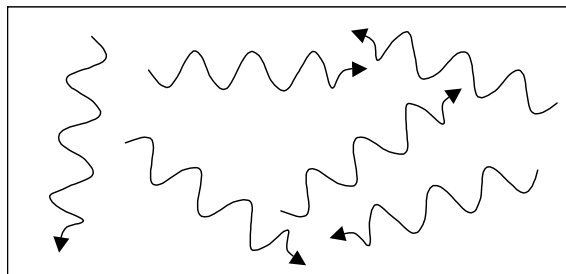


Fig. 3-1. Het vrije elektron model: een metaalkristal wordt voorgesteld als een lege doos waarin de kwantummechanische elektronengolven vrijelijk kunnen bewegen.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (3-1)$$

met \hbar de constante van Planck gedeeld door 2π , m de massa van het elektron, Ψ de golf functie en E de energie. De vergelijking ziet er voor de drie richtingen x , y en z hetzelfde uit. We nemen daarom eerst alleen de x richting:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_x}{\partial x^2} = E\Psi_x. \quad (3-2)$$

De tweede afgeleide van de functie is gelijk aan de functie: we kunnen dus bijvoorbeeld een sinus voor de golf functie kiezen:

$$\Psi_x = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_x} x\right) = A \sin(k_x x), \quad (3-3)$$

waar we, net als bij het onderdeel diffractie, de term met de golflengte λ_x meteen vervangen door de golfvector $k_x = 2\pi/\lambda_x$. Als we deze golf functie in de Schrödinger vergelijking invullen, dan vinden we dat voor de energie geldt:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2. \quad (3-4)$$

Niet alle energieën (en golfvectoren) zijn echter toegestaan, dit blijkt als we rekening houden met de randvoorwaarden van ons model. Hiervoor kunnen we van twee verschillende situaties uitgaan die geschetst zijn in figuur 3-2.

Staande golven

We kunnen het kristal beschouwen als een doos met lengte L met daarin staande golven. Aan de randen moet de golf functie dan de waarde nul hebben, dus $\psi(x=0) = \psi(x=L) = 0$. Na invullen van dit in vergelijking (3-3) blijkt dat dit alleen klopt als de golfvector aan de volgende voorwaarden voldoet:

$$k_x = n \frac{\pi}{L}, \text{ dus } k_x = 0, k_x = \frac{\pi}{L}, k_x = 2 \frac{\pi}{L}, \dots \quad (3-5)$$

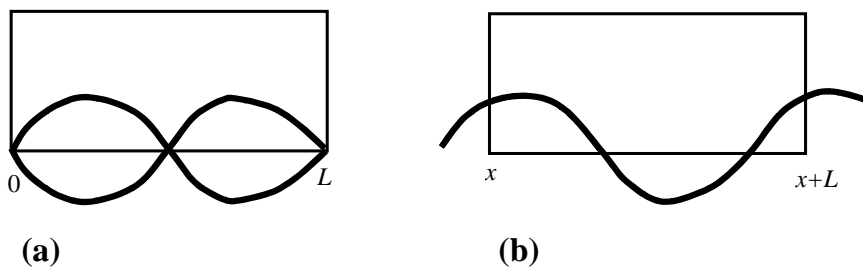


Fig. 3-2. Randvoorwaarden voor de golf functies in een stuk kristal met lengte L . (a) Staande golven met knopen aan de rand, (b) periodieke randvoorwaarden

Alleen discrete waarden van k_x zijn mogelijk, zoals altijd wanneer we een kwantummechanische golf functie in een gesloten systeem oplossen. Voor staande golven neemt n alleen positieve waarden aan (de golf voor negatieve n is identiek, want staande golven hebben geen richting).

Periodieke randvoorwaarden

Een alternatief is het gebruik van periodieke randvoorwaarden. In dat geval beschouwen we ons stuk met lengte L als een (klein) onderdeel van een groot kristal. Als we goede oplossingen hebben binnen ons stuk met periodieke randvoorwaarden, dan kunnen we vervolgens ons systeem net zo groot maken als we willen door deze stukken naast elkaar te leggen. De periodieke randvoorwaarde betekent dat de golf functie aan beide kanten van het stuk hetzelfde moet zijn: $\psi(x) = \psi(x+L)$. Invullen in vergelijking (3-3) levert nu:

$$k_x = n \frac{2\pi}{L}, \text{ dus } k_x = 0, k_x = \pm \frac{2\pi}{L}, k_x = \pm 2 \frac{2\pi}{L}, \dots \quad (3-6)$$

Nu zijn er zowel positieve als negatieve waarden van k mogelijk (de golven hebben een richting), maar hun onderlinge afstand is een factor 2 groter geworden. Het aantal toestanden is dus gelijk gebleven.

Het gebruik van verschillende randvoorwaarden is enigszins verwarrend, maar uiteindelijk blijken beide randvoorwaarden dezelfde resultaten op te leveren. Rosenberg gebruikt de staande golven, maar voor de discussie over geleiding en andere verschijnselen zijn de periodieke randvoorwaarden een logischer keuze. Deze zullen we in het vervolg dan ook gebruiken. Overigens houden we in beide gevallen geen rekening met de echte randen van het kristal. Aan het oppervlak zal zeker iets speciaals gebeuren, maar omdat dit geen echte invloed heeft op de bulkeigenschappen, houden we daar geen rekening mee.

Bovenstaande afleiding voor de x richting geldt natuurlijk ook voor de y en z richtingen. De golf functies zijn dus van de vorm:

$$\Psi = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \quad (3-7)$$

waarbij we de totale golfvector \mathbf{k} kunnen schrijven als:

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \Rightarrow k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{4\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (3-8)$$

De bijbehorende energie is:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (3-9)$$

We kunnen nu de energieverdeling van de elektronen afleiden. Hier zien we het essentiële verschil tussen de klassieke en de kwantummechanische benadering: klassiek

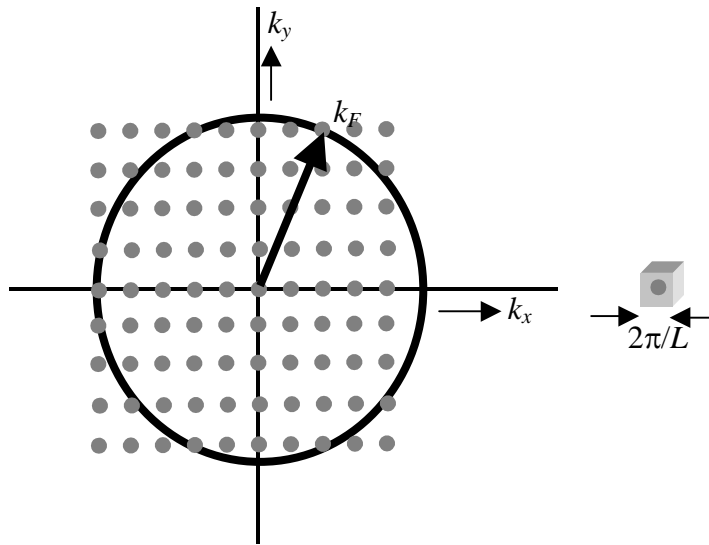


Fig. 3-3 In de k -ruimte liggen de elektronen met de Fermi energie op een bol met straal k_F . Binnen deze bol liggen een groot aantal discrete toestanden die hier als punten staan weergegeven. In werkelijkheid is de dichtheid van punten heel erg groot en kun je praktisch van een continue energieverdeling uitgaan.

kunnen heel veel elektronen dezelfde energie hebben, maar kwantummechanisch kan elke golf functie slechts twee elektronen bevatten (twee i.v.m. de twee spintoestanden). Als we de elektronen moeten verdelen over de golf functies, beginnen we met het opvullen van de toestanden met de laagste energie, maar eindigen we met een veel hogere energie. Voor een gegeven aantal elektronen N is er natuurlijk een maximale energie (voor temperatuur gelijk aan 0). Deze energie wordt de Fermi energie genoemd.

De waarde van de Fermi energie kunnen we bepalen door het aantal toestanden te tellen. Bij de Fermi energie hoort een Fermi golfvector k_F (dit is tevens de maximale golfvector bij $T = 0$). In de ' k -ruimte' zitten alle toestanden dus binnen een bol met straal k_F , zoals aangegeven in fig. 3-3 (NB Deze k -ruimte lijkt natuurlijk veel op de reciproke ruimte die we bij het onderdeel diffractie besproken hebben). Het volume van de bol is:

$$\frac{4}{3} \pi k_F^3, \quad (3-10)$$

terwijl het volume per toestand wordt gegeven door (zie vgl. 3-6):

$$\left(\frac{2\pi}{L} \right)^3. \quad (3-11)$$

Deling van beide volumes geeft het totaal aantal toestanden in de bol, hetgeen nog met twee vermenigvuldigd moet worden i.v.m. de twee spintoestanden. Door dit gelijk te stellen aan het aantal elektronen N , vinden we de Fermi golfvector en daarmee de Fermi energie:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (3-12)$$

Hierin is $L^3 = V$, het volume van ons stukje kristal. Invullen van de constanten in deze vergelijking levert op dat de Fermi energie voor metalen typisch tussen 2-10 eV ligt. (We kiezen hier eV als energie eenheid, omdat dit een handige maat is voor energieën op atomaire schaal). Enkele eV's is een hele hoge energie! Voor klassieke deeltjes is de energie gelijk aan kT , hetgeen bij kamertemperatuur overeenkomt met ca. $0.025 = 1/40$ eV. De Fermi energie is dus ca. een factor honderd hoger dan de energie die je klassiek zou verwachten.

3.2 De toestandsdichtheid

Vergelijking (3-12) kunnen we ook omdraaien, zodat we het aantal beschikbare toestanden $N(E)$ tot aan een energie E kunnen uitrekenen:

$$N(E) = \frac{V}{3\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} E^{3/2}. \quad (3-13)$$

De belangrijke grootte toestandsdichtheid, d.w.z. het aantal toestanden per energie interval, kunnen we hieruit afleiden door te differentieren naar de energie:

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} E^{1/2} \Rightarrow g(E) \propto E^{1/2}. \quad (3-14)$$

De toestandsdichtheid is dus evenredig met de wortel uit de energie.

Bij 0 K zijn alle toestanden tot aan het Fermi niveau bezet, daarboven zijn alle toestanden leeg. Bij eindige temperatuur veranderd deze verdeling, omdat door thermische excitaties elektronen in principe in een toestand van hogere energie (aangeslagen toestand) terecht kunnen komen. Dit is vergelijkbaar met het exciteren van elektronen in een atoom: door energie toe te voeren kan een elektron van de ene schil in de andere overspringen. Het metaalkristal is in zekere zin een heel groot atoom, met heel erg veel, dicht bij elkaar gelegen toestanden. Bij excitatie springt een elektron van een bezette toestand naar een lege, en laat dan natuurlijk een lege toestand achter. Het energieverval tussen deze toestanden bij thermische excitatie moet gelijk zijn aan de bijbehorende thermische energie. We hadden reeds gevonden dat de thermische energie bij kamertemperatuur ongeveer een factor honderd kleiner is dan de Fermi energie, en dus zullen alleen de elektronen dicht bij het Fermi niveau een dergelijke overgang kunnen maken. Dit is een belangrijk punt: vanwege het kwantummechanische karakter van de elektronen, worden er slechts weinig geëxciteerd, namelijk alleen de elektronen in de buurt van het Fermi niveau. In de uitdrukkingen van elektrische of thermische geleiding kom je om deze reden dan ook steeds de Fermi energie of de toestandsdichtheid bij het Fermi niveau tegen.

Om de precieze toestandsverdeling bij eindige temperatuur te weten, hebben we een resultaat nodig uit de statische thermodynamica. Voor deeltjes waarvoor het uitsluitingsprincipe van Pauli geldt (zogenaamde fermionen), wordt de energieverdeling gegeven door de Fermi-Dirac verdeling:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}. \quad (3-15)$$

Bij lage temperaturen is dit een functie die gelijk is aan 1 beneden de Fermi energie, en gelijk aan 0 boven de Fermi energie. Alleen in de buurt van het Fermi niveau zelf treden (kleine) afwijkingen op. Pas bij zeer hoge temperaturen (namelijk vergelijkbaar met de Fermi energie) treden afwijking op over een breed energiegebied. De Fermi-Dirac verdeling is volledig anders dan de Maxwell-Boltzmann verdeling die geldt voor een klassiek gas:

$$f_{MB}(E) \propto e^{-E/kT}. \quad (3-16)$$

De klassieke toestandsdichtheid is dus evenredig met de bekende Boltzmann factor, waardoor het aantal bezette toestanden exponentieel afneemt als functie van de energie.

De dichtheid van de bezette elektronentoestanden $n(E)$ is nu het product van de toestandsdichtheid met de Fermi-Dirac verdeling:

$$n(E) = g(E)f_{FD}(E) \quad (3-17)$$

De onderwerpen in Rosenberg §7.7-§8.7 behoeven geen verdere toelichting.

3.3 Bandentheorie

In het vrije elektron model wordt helemaal geen rekening gehouden met het feit dat er in het kristal allemaal atomen zitten, er wordt aangenomen dat de elektronen vrijelijk kunnen bewegen in een lege doos. De elektronen bewegen alle kanten op en er is een vrijwel continue verdeling van golfvectoren in alle mogelijke richtingen (binnen de Fermi bol). Wij weten anderzijds dat een echt metaal natuurlijk geen lege doos is, maar juist bestaat uit een regelmatig patroon van atomen: met posities gegeven door het kristalrooster. In de bespreking van röntgenverstrooiing aan kristallen hadden we geleerd dat er diffractie op kan treden als de röntgenstraling een hele specifieke golflengte en richting heeft: de impulsoverdracht moet precies gelijk zijn aan een reciproke roostervector. *Maar hetzelfde geldt natuurlijk voor de elektronen!* Dit zijn ook deeltjes met een zekere golflengte, en er moet dus in principe ook diffractie op kunnen treden. Omdat de elektronen in het vrije elektron model alle mogelijke richtingen en energieën hebben, is diffractie zelfs heel waarschijnlijk! Het blijkt dat als we de resultaten van het vrije elektron model combineren met die over diffractie aan een kristalrooster, we het verschil tussen geleiders en isolatoren kunnen begrijpen.

De situatie staat geschetst in figuur 3-4. In de k -ruimte (reciproke ruimte) kunnen we tegelijkertijd de mogelijke elektronentoestanden tekenen (binnen de Fermi bol) en de reciproke roostervectoren \mathbf{H} . Diffractie treedt op als geldt:

$$\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i = \mathbf{H}, \quad (3-18)$$

d.w.z. als de impulsoverdracht (in dit geval van de elektronen) gelijk is aan een reciproke roostervector. Fig. 3-4b geeft twee voorbeelden voor de begin en eind golfvectoren waarbij de

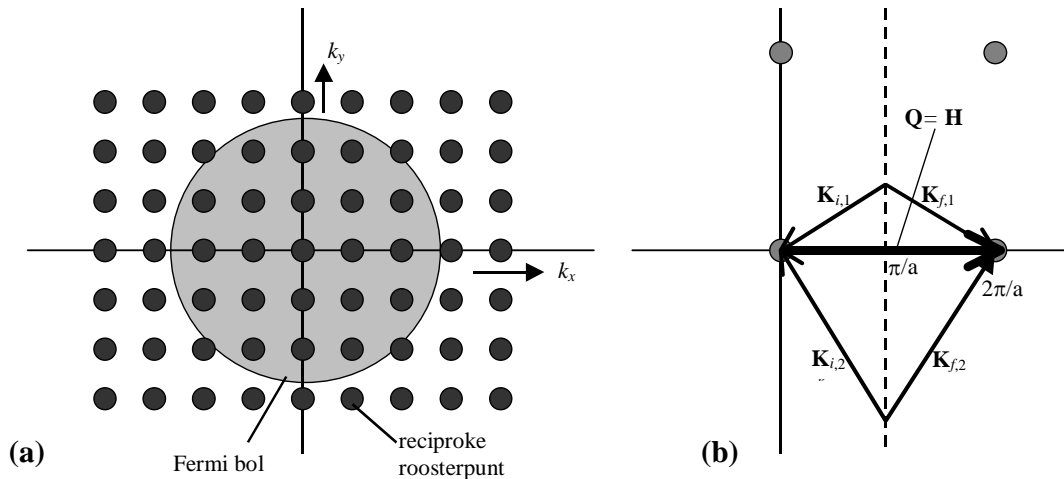


Fig. 3-4. (a) De Fermi bol waarbinnen de bezette elektronentoestanden zich bevinden, samen met het reciproke rooster van het kristal. Voor diverse waarden van de golfvectors kan diffractie optreden. (b) Voor de (10) reciproke roostervector liggen de mogelijke golfvectors op de stippellijn; twee mogelijke in- en uitgaande golfvectors zijn getekend.

impulsoverdracht gelijk is aan het reciproke roosterpunt met coördinaten (10), dus het punt met lengte $2\pi/a$, met a de roosterparameter. Uit de figuur wordt duidelijk dat voor de (10) reflectie, alle mogelijke golfvectors van de elektronen op de bissectrice liggen, dus op de lijn door π/a , loodrecht op de reciproke roostervector.

Voor de eenvoud gaan we nu eerst verder met een één-dimensionaal rooster langs de x -richting. In dat geval treedt diffractie op als:

$$k_x = n \frac{\pi}{a}. \quad (3-19)$$

Voor andere waarden van k_x gebeurt er niets, maar voor deze waarden van k_x wordt een golf die naar rechts loopt heel gemakkelijk terugverstrooid naar de links, en vice versa. Het netto resultaat van dit diffractieproces is dat er staande golven ontstaan, en wel in twee soorten, zie figuur 3-5. De eerste soort heeft de knopen precies op de positie van de atomen/ionen, terwijl de tweede soort de knopen daar precies tussenin heeft. Bij de tweede soort staande golven, zit het elektron dus dicht in de buurt van het atoom/ion. Vanwege de aantrekkende potentiaal van dit atoom/ion zal het elektron dat bij deze golf hoort dus een lagere energie hebben dan je op grond van het vrije elektron model zou verwachten. De andere staande golf heeft omgekeerd juist een hogere energie. Bij deze golfvector blijkt de energie dus op te splitsen in twee waarden, met daartussen een energiegebied waar geen enkele golftoestand zich bevindt: de verboden band.

Voor elke waarde van de golfvector waarvoor geldt: $k_x = n\pi/a$ treedt een soortgelijke splitsing op, waardoor de continue energieverdeling van het vrije elektron model nu verandert in een verdeling met een groot aantal losse banden. Het gebied $-\pi/a \leq k_x \leq \pi/a$ noemen we de eerste Brillouin zone.

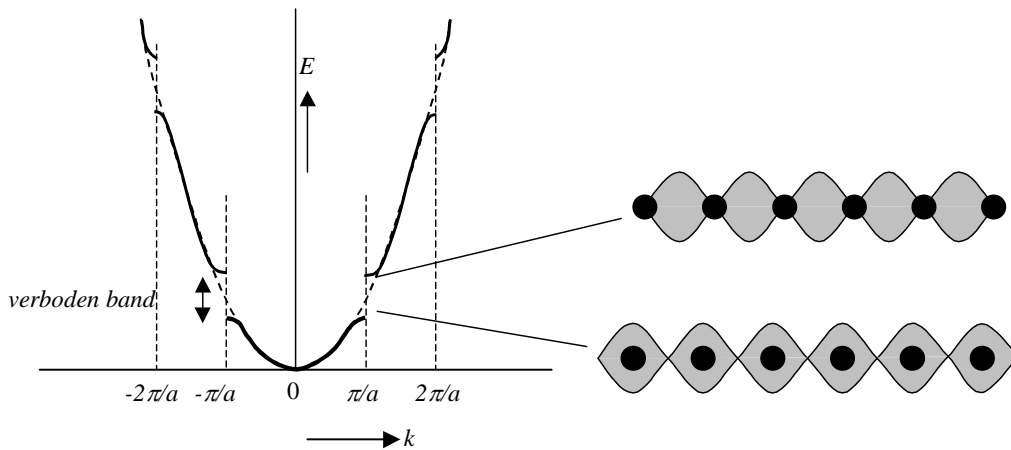


Fig. 3-5. Voor elektronen met een golfvector gelijk aan π/a treedt diffractie op en is het vrije elektron model niet geldig. In plaats van onafhankelijke golven die naar links of rechts bewegen, worden de golven zodanig gekoppeld dat staande golven ontstaan.

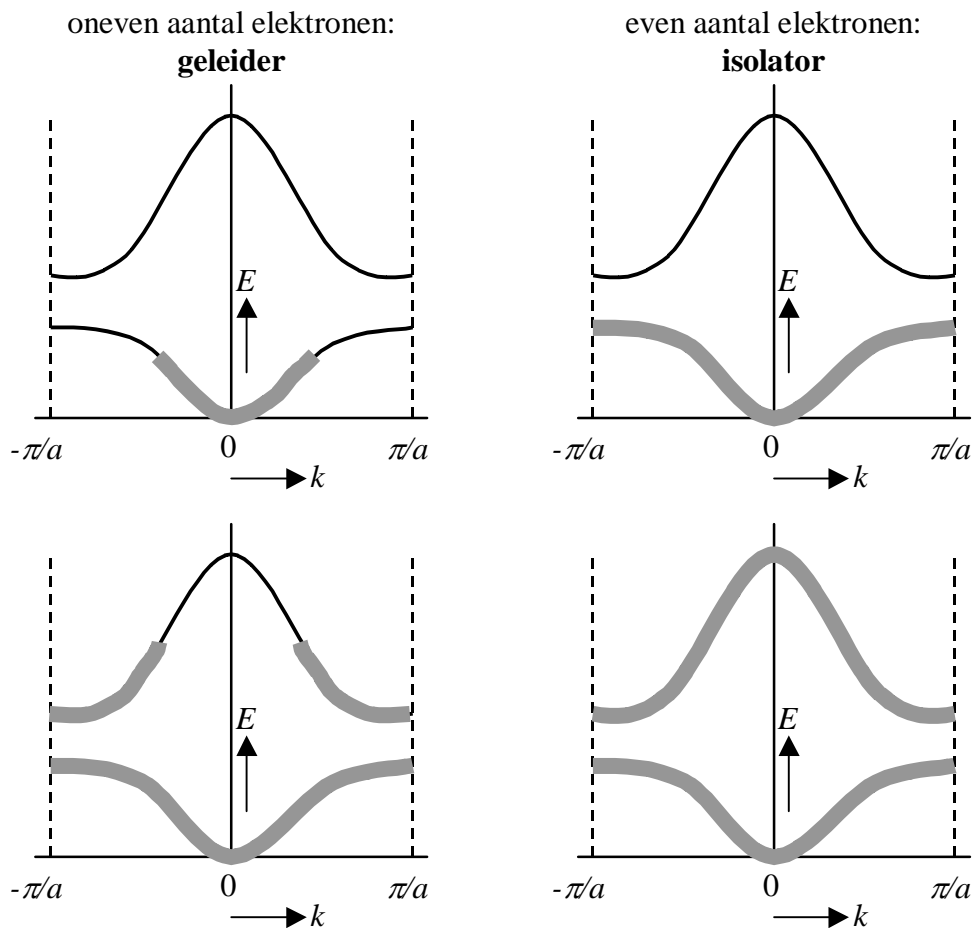
3.4 Geleiders en isolatoren

Voor het vrije elektron model hadden we afgeleid dat de afstand Δk tussen de mogelijke toestanden $2\pi/L$ bedraagt, met L de lengte van de doos. Nu we het kristalrooster expliciet meenemen, kunnen we L uitdrukken in eenheidscellen: $L = Ma$, met M het aantal eenheidscellen, en a de roosterconstante. Dus:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{Ma}. \quad (3-20)$$

In de eerste Brillouin zone ($-\pi/a \leq k_x \leq \pi/a$) passen dus in totaal $(2\pi/a)/\Delta k = M$ golf functies. Vanwege de twee spintoestanden is het aantal toestanden in de eerste energieband dus $2M$. Per eenheidscel zijn er dus twee mogelijke toestanden. Dit geldt voor alle energiebanden, en ook voor drie dimensies, zodat we de volgende, zeer belangrijke, conclusie mogen trekken: *Elke energieband kan twee elektronen bevatten per eenheidscel.*

In hoeverre de mogelijke toestanden daadwerkelijk bezet zijn, hangt natuurlijk af van het aantal valentie elektronen per eenheidscel. Als een energieband helemaal gevuld is, is geen geleiding mogelijk en is er sprake van een isolator. Is een energieband slechts voor de helft gevuld, dan kan een elektron onder invloed van een elektrisch veld gemakkelijk naar een andere toestand overspringen en is geleiding mogelijk. Dit staat geïllustreerd in figuur 3-6. We komen dus tot een heel eenvoudig beeld: is het aantal valentie elektronen per eenheidscel oneven, dan is het materiaal geleidend. Is dit aantal even, dan is het materiaal een isolator of eventueel een halfgeleider. Het verschil tussen een isolator of een halfgeleider wordt bepaald door de grootte van de verboden energieband. Is dit energieverschil vrij klein (in de buurt van een eV), dan zullen er bij eindige temperatuur een gering aantal elektronen in de volgende energieband zitten. Deze elektronen hebben wel onbezette toestanden beschikbaar en kunnen dus voor geleiding zorgen. Hoe hoger de temperatuur, hoe hoger het aantal elektronen in de



Figuur 3-6 Een schematisch overzicht van de eerste twee energiebanden getekend in het gereduceerde zone schema. De dikke grijze curves stellen de bezette elektronentoestanden voor. Als het aantal elektronen oneven is (twee linker figuren) kunnen de elektronen bij het Fermi niveau zonder energiebarrière naar lege toestanden overspringen. Onder invloed van een elektrisch veld kan dan geleiding optreden en hebben we dus een metaal. Als anderzijds het aantal elektronen even is, zijn de energiebanden helemaal gevuld en is het materiaal een isolator (of eventueel een halfgeleider als de verboden energieband klein is).

volgende energieband, en dus ook hoe hoger de geleiding. Dit verklaart waarom voor halfgeleiders, in tegenstelling tot metalen, de weerstand afneemt als functie van de temperatuur.

3.5 Brillouin zones

In het ééndimensionale geval dat we hierboven bespraken, vonden we dat we de energiebanden konden onderverdelen in Brillouin zones, met het interval $-\pi/a \leq k_x \leq \pi/a$ als de eerste Brillouin zone. In drie dimensies kunnen we op soortgelijke wijze afleiden voor welke waarden van \mathbf{k} er diffractie optreedt, en waarvoor er dus een verboden energieband zal ontstaan. In twee dimensies is dit eenvoudig grafisch voor te stellen, in figuur 3-4 hebben we dit voor één verstrooiingsvector eigenlijk al gedaan. Voor elke reciproke roostervector liggen de golfvectoren waarvoor diffractie optreedt op de bissectrice. Door deze bissectrice te

tekenen voor alle reciproke roostervectoren, verdelen we de reciproke ruimte in diverse stukken, zie fig. 3-7. Het vlakje bij de oorsprong heet de eerste Brillouin zone, de volgende de tweede Brillouin zone etc.

3.6 Elektronen in een periodieke potentiaal

We gaan nu op wat formelere wijze het ontstaan van verboden banden afleiden. In het vrije elektron model hadden we de atomen helemaal verwaarloosd, en losten we de Schrödingervergelijking op voor elektronen in een lege doos:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi . \quad (3-21)$$

Voor het gemak beperken we ons tot één dimensie. Voor elektronen in een echt kristal wordt dit:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi . \quad (3-22)$$

Het enige verschil zit in de term met $V(x)$, de potentiaal die de elektronen voelen t.g.v. de atomen (of ionen). Deze potentiaal is periodiek in de roostervector a : $V(x) = V(x+a)$. Elke periodieke functie kun je schrijven als een Fourier reeks:

$$V(x) = \sum_H V_H e^{iHx} , \quad (3-23)$$

met H een reciproke roostervector en V_H de expansie-coëfficiënt. Voor reële potentialen zal de waarde van V_H snel afnemen voor grotere waarden voor H .

In het geval van het vrije elektron model konden we volstaan met een enkele sinus in

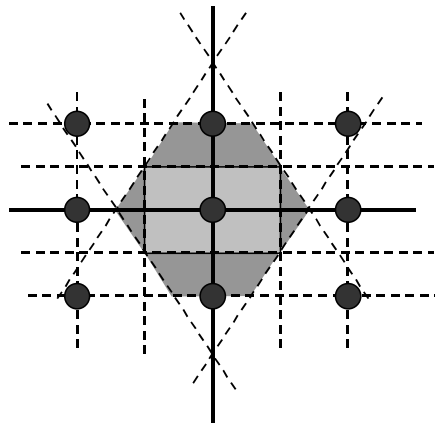


Fig. 3-7. Voor iedere reciproke roostervector (hier als een zwarte cirkel aangegeven) is elektronendiffractie mogelijk voor golfvectoren die op een lijn (in drie dimensies: een vlak) liggen loodrecht op de roostervector en precies op de halve afstand vanaf de oorsprong. Deze lijnen (of vlakken) verdelen de k -ruimte in afzonderlijke stukken die Brillouin zones genoemd worden. In dit voorbeeld is het lichtgrijze vlak de eerste Brillouin zone en vormen de donkergrijze stukken de tweede Brillouin zone.

de golffunctie. Dit is voor vergelijking (3-22) onvoldoende, nu proberen we een algemenere vorm:

$$\Psi(x) = \sum_k C(k)e^{ikx}, \quad (3-24)$$

waarbij $C(k)$ de expansie-coëfficiënten zijn van de golffunctie en we over een op dit moment onbekende reeks van golfvectoren sommeren.

We vinden nu de golffuncties door (3-23) en (3-24) in te vullen in (3-22). Dit is met name een boekhoudkundige exercitie i.v.m. de diverse expansies waar we rekening mee moeten houden. We slaan dat allemaal over en vermelden slechts twee belangrijke uitkomsten. In de eerste plaats blijkt er een relatie te bestaan tussen de coëfficiënten van de golffunctie en die van de potentiaal:

$$(\varepsilon_{k-K} - E)C(k - K) + \sum_H V_{H-K}C(k - H) = 0, \quad (3-25)$$

met

$$\varepsilon_{k-K} = \frac{\hbar^2(k - K)^2}{2m} \quad (3-26)$$

en met K een reciproke rooster vector. In de tweede plaats blijkt dat we in de golffunctie alleen over een reeks van golfvectoren hoeven te sommeren die gelijk zijn aan reciproke rooster vectoren:

$$\Psi(x) = \sum_K C(k - K)e^{i(k-K)x}. \quad (3-27)$$

Dankzij de potentiaal bestaat een eigentoestand van de Schrödingervergelijking nu uit een serie componenten die onderling qua golfvector een geheel aantal malen een reciproke

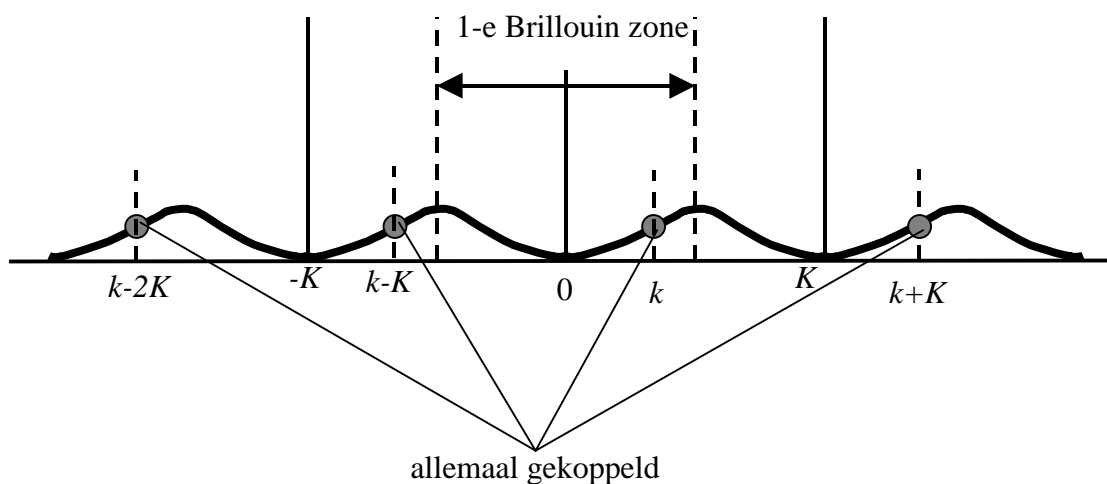


Fig. 3-8 Een schematische voorstelling van de eerste energieband, getekend over meerdere Brillouin zones. Een eigenfunctie bestaat uit een som van golffuncties met een serie waarden van de golfvectoren die een reciproke rooster vector van elkaar verschillen.

roostervector van elkaar verschillen, zie fig. 3-8. Voor elke golfvector k uit de eerste Brillouin zone is er maar één eigentoestand (met ieder plaats voor twee elektronen). Hoe sterk de diverse componenten zijn, hangt van de potentiaal af.

Als we voldoende componenten van de potentiaal en de golf functies meenemen, kunnen we op deze manier een behoorlijk realistische beschrijving van de elektronenstructuur krijgen, maar het is allemaal wel veel werk. Om toch op eenvoudige wijze te illustreren hoe een verboden energie band ontstaat, beperken we ons hier tot een discussie precies op de grens van de eerste Brillouin zone, dus $k = \pi/a = 1/2a^*$, met a^* de reciproke roostervector. Verder nemen we als potentiaal t.g.v. de atomen een eenvoudige cosinus. In dat geval zijn er slechts twee expansie coëfficiënten van de potentiaal ongelijk nul, namelijk voor $H = a^*$ en $H = -a^*$:

$$V_{-1} = V_{+1} = V. \quad (3-28)$$

Immers, dan krijgen we:

$$V(x) = \sum_H V_H e^{iHx} = V_{-1} e^{-ia^*x} + V_{+1} e^{ia^*x} = 2V \cos(a^*x). \quad (3-29)$$

V heeft een negatieve waarde, immers de potentiaal is aantrekkend. De elektronen eigenfunctie bestaat in principe uit een hele reeks componenten, maar in dit geval blijken de twee termen met de laagste golfvectors dominant te zijn: $k = 1/2a^*$ en $k = 1/2a^* - a^* = -1/2a^*$. In dat geval krijgen we dus:

$$\Psi(x) = \sum_K C(k-K) e^{i(k-K)x} = C_+ e^{ia^*x/2} + C_- e^{-ia^*x/2}, \quad (3-30)$$

waarbij de voor de twee expansie coëfficiënten voor het gemak een '+' of '-' teken als label gebruiken. Vanwege deze vereenvoudigingen, doen in vergelijking (3-25) slechts twee termen per waarde van de reciproke rooster vector K mee:

$$K = 0: (\varepsilon - E)C_+ + VC_- = 0 \quad (3-31a)$$

en

$$K = a^*: (\varepsilon - E)C_- + VC_+ = 0, \quad (3-31b)$$

waar we geschreven hebben $\varepsilon_{-a^*/2} = \varepsilon_{a^*/2} = \varepsilon$. Dit stelsel vergelijkingen heeft alleen een oplossing als de determinant gelijk is aan nul:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - E & V \\ V & \varepsilon - E \end{vmatrix} = 0 \Leftrightarrow (\varepsilon - E)^2 - V^2 = 0. \quad (3-32)$$

Hieruit volgen twee mogelijke waarden voor de energie: $E_1 = \varepsilon - V$ en $E_2 = \varepsilon + V$. Als we de waarde voor E_1 invullen in (3-31a), vinden we dat geldt: $C_+ = -C_- = C$. Voor de bijbehorende golf functie vinden we dan:

$$\Psi_1 = Ce^{ia^*x/2} - Ce^{-ia^*x/2} = 2iC \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right). \quad (3-33)$$

Op analoge wijze vinden we voor de eigentoestand met de laagste energie E_2 (immers $V < 0$):

$$\Psi_2 = Ce^{ia^*x/2} + Ce^{-ia^*x/2} = 2C \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right). \quad (3-34)$$

We hebben dus op formele wijze de staande golven en hun energieën gevonden die we al eerder hadden besproken en in fig. 3-5 waren geschetst.