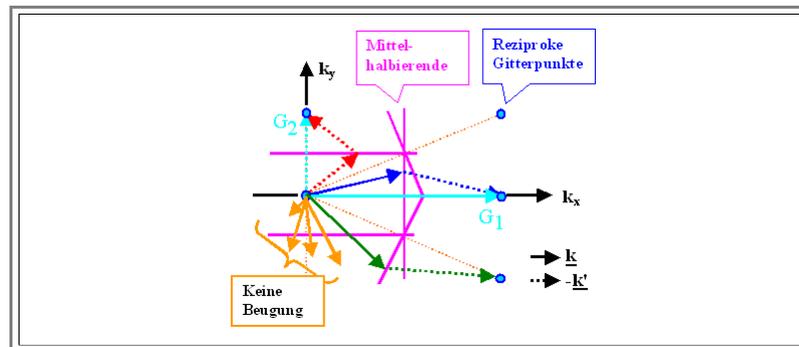


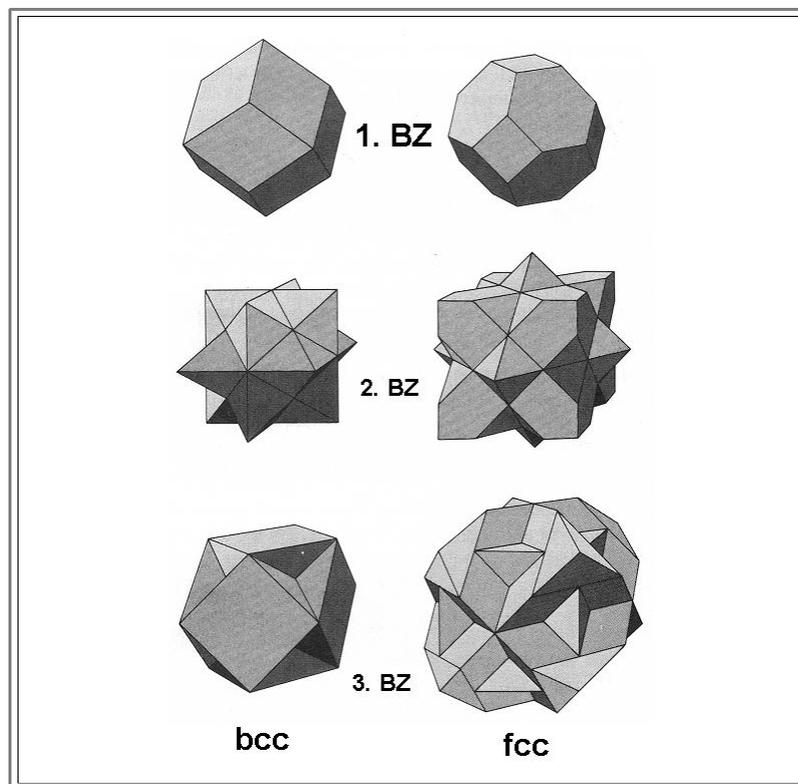
4.1.2 Brillouin Konstruktion der Beugung und Brillouin Zonen

Die Brillouin Konstruktion der Beugung

- In vorhergehenden Unterkapitel haben wir uns klar gemacht, daß wir bei einer Übertragung des freien Elektronengasmodells auf Kristalle in einer ersten Näherung nur bei den Wellenvektoren, die der Bragg-Bedingung genügen, Änderungen im Verhalten der zugehörigen Elektronenzuständen erwarten müssen.
- Jetzt müssen wir uns fragen: Welche Wellenvektoren sind das denn? Wir nennen sie mal \mathbf{k}_B .
 - Schön wäre eine simple Formel oder Konstruktion, die für ein gegebenes Gitter die betroffenen Wellenvektoren \mathbf{k}_B aus der Menge aller möglichen Wellenvektoren \mathbf{k} heraussiebt.
- So etwas gibt es, wir betrachten dazu die **Brillouin Konstruktion der Beugung**. So wie die Ewald Konstruktion uns einfach zeigt, was sich für die Beugung im Falle eines *fixen* Wellenvektors und eines *variablen* Gitters ergibt, zeigt uns die Brillouin Konstruktion, was man für ein *fixes* Gitter und *variable* Wellenvektoren erhält.
- Im Prinzip können wir alle Wellenvektoren, die als Lösung der Schrödingergleichung für das freie Elektronengas auftreten, in das reziproke Gitter einzeichnen; wir wollen also auch hier das reziproke Gitter als Darstellungsraum für die Brillouin Konstruktion wählen.
 - Alles was wir dann noch zu tun haben ist, auf jede Strecke, die vom Ursprung zu einem reziproken Gitterpunkt führt, die Mittelhalbierende zu zeichnen. *Zweidimensional* ist das eine Strecke, *dreidimensional* eine Fläche.
 - Alle Wellenvektoren, die auf einer dieser Flächen enden, erfüllen die Bragg-Bedingung!
- Das schauen wir uns in einer simplen Graphik eines zweidimensionalen Gitters an; die obige Aussage ist dann elementar zu beweisen.



- Direkt sichtbar ist, daß jeder \mathbf{k} -Vektor, der auf einer der rosa Mittelhalbierenden endet, einen Wellenvektor \mathbf{k}' produzieren "darf", der die Bragg-Bedingung $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$ erfüllen kann. Eingezeichnet sind der Einfachheit halber die $-\mathbf{k}'$ Vektoren.
 - Dreidimensional haben wir Flächen - und diese Flächen werden sich schneiden und ein System von ineinandergeschachtelten Polyedern bilden. Das *kleinstmögliche* Polyeder ist natürlich nichts anderes als die **Wigner-Seitz Elementarzelle** des reziproken Gitters!
- Wir führen jetzt einen alternativen Namen für die Wigner-Seitz Elementarzelle des reziproken Gitters ein, wir nennen sie die **erste Brillouin Zone**, abgekürzt **1. BZ**.
- Das hat keinen tieferen Grund, sondern macht nur die Systematik leichter: Nach der **1. BZ** kommt die **2. Brillouin Zone**, danach die **3. BZ** und so weiter - wir betrachten einfach die sich ergebende Abfolge von ineinandergeschachtelten Polyedern, die sich automatisch ergibt, wenn man das Mittelhalbierenden-Rezept konsequent fortsetzt.
 - Leicht gesagt, nicht ganz so leicht dreidimensional durchgeführt. Aber schon früh hat man Doktoranden gequält und perspektivische Zeichnungen erstellen lassen - in diesem Fall war es **1965** Herr **Lück** (und damals gab es noch keine Computergraphik!).



Es ist schon ganz erstaunlich, wie man von einem einfachen Würfel durch sukzessive Anwendung eines einfachen Rezepts zu recht komplizierten Edern kommt. Aber das soll uns nicht stören; niemand muß diese Strukturen auswendig können.

Wir sehen jedoch eine *erste* Konsequenz für die Darstellung von Funktionen im \mathbf{k} -Raum:

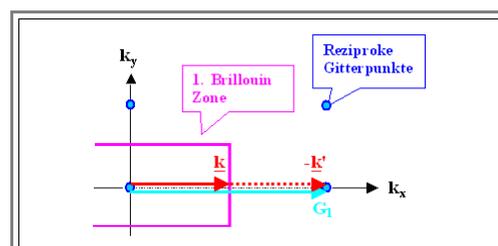
- Die beim freien Elektronengas noch vorhandene *Kugelsymmetrie* geht verloren, dafür bekommen wir Symmetrielemente des Gitters.
- In anderen Worten: Bisher war es völlig egal, in welche exakte Richtung im \mathbf{k} -Raum die \mathbf{k} -Achse zeigte, Funktionen wie $E(\mathbf{k})$ oder $D(\mathbf{k})$ sahen immer gleich aus.
- Jetzt schneidet eine beliebige \mathbf{k} -Achse eine Brillouin Zone nach der anderen - und wo diese Schnittpunkte liegen hängt von der *Richtung* von \mathbf{k} ab und damit davon, in welche Richtung im reziproken Gitter wir gucken!
- Da wir erwarten, daß immer dann wenn \mathbf{k} die Bragg-Bedingung erfüllt (und dann \mathbf{k}_{Br} oder \mathbf{k}_B heißt *und niemals mit \mathbf{k} oder \mathbf{k}_B , der Boltzmannkonstanten verwechselt wird*) - und das heißt jetzt eine BZ schneidet - mit $E(\mathbf{k}_{Br})$ oder $D(\mathbf{k}_{Br})$ *etwas "passiert"*, wird dieses "etwas" jetzt in *verschiedenen* Richtungen der reziproken Gitters bei *verschiedenen* (Beträgen der) Wellenvektoren stattfinden müssen.

Was immer auch geschieht, wir verlieren die Kugelsymmetrie des freien Elektronengases und erhalten dafür die Symmetrie des reziproken Gitters.

- Und das ist ein erstes allgemeines Ergebnis, das ganz offensichtlich *immer* gilt - auch für die korrekte Lösung des Problems.

Stehende Wellen als Ergebnis der Beugung

Betrachten wir den einfachen Fall einer Welle die im obigen Bild in G_1 Richtung läuft und die Bragg-Bedingung erfüllt:



- Offenkundig erfüllen auch die Wellenvektoren \mathbf{k}_B' die Braggbedingung - es wird also ständig hin- und rückgebeugt
- Für den speziellen Fall (Wellenvektor \mathbf{k}_B auf k_x -Achse) wie oben gezeigt) muß nun gelten

Wellenvektor \underline{k}_B der
"hin"laufenden Welle:

$$\underline{k}_B = \frac{\underline{G}_1}{2}$$

Wellenvektor \underline{k}'_B der
"rück"laufenden = gebeugten
Welle:

$$\underline{k}'_B = -\frac{\underline{G}_1}{2}$$

Die **Wellenfunktion** für diese hin-und-hergebeugten Elektronen ergeben sich konsequenterweise durch eine **Überlagerung** der Wellenfunktionen der hin- und rücklaufenden Wellen.

- Das muß man hier einfach so hinnehmen, aber es ist bei Elektronenwellen auch nicht anders als bei Wasserwellen: Wenn eine Wasserwelle ans Ufer läuft und dort reflektiert ("gebeugt") wird, überlagern sich hin- und rücklaufende Wellen.
- Wiederum ein nur quantenmechanisch zu verstehendes Phänomen. Wenn ein "hin"laufendes klassisches **Teilchen** an einer Mauer reflektiert ("gebeugt") wird, läuft es anschließend zurück. Aber es überlagert sich nichts: Es ist entweder hin- oder rücklaufend, nicht aber beides irgendwie gleichzeitig.

Das Ergebnis der Überlagerung zweier in entgegengesetzten Richtungen laufender ebener Wellen ist elementar einfach und bekannt: Wir erhalten eine **stehende Welle**.

- Das können wir sofort mathematisch nachvollziehen indem wir $\psi(\underline{k}_B, \underline{r}) = \psi_0 \cdot e^{i\underline{k}_B \cdot \underline{r}}$ und $\psi(-\underline{k}, \underline{r}) = \psi_0 \cdot e^{-i\underline{k}_B \cdot \underline{r}}$ **überlagern**, d.h. **addieren** oder **subtrahieren** (und dabei der Einfachheit halber die Amplituden = 1 setzen).
- Welches Vorzeichen ist das richtige? Zwar behaupten manche Leute, daß geben seeliger denn nehmen sei, aber **mathematisch** sind **+** und **-** jedoch gleichberechtigt.
- Die Antwort ist also: **Beide** Vorzeichen sind richtig und gleichberechtigt - es gibt außerhalb der Theologie keinen Grund eines zu bevorzugen. **Beide** Überlagerungen liefern gleichberechtigte Lösungen für die Schrödingergleichung mit "eingeschalteter Beugung".

Das ist natürlich ein qualitatives Argument (das auch noch ein paar Tücken hat, wenn man genau hinschaut); aber es ist trotzdem **richtig**.

- Verallgemeinern wir noch ein bißchen mehr, stellen wir fest, daß wir für **alle** Elektronen mit Wellenvektoren, die auf den Rändern irgendeiner Brillouinzone liegen, **zwei** mögliche Lösungen der Schrödingergleichung gibt, die wir mit ψ^+ und ψ^- bezeichnen wollen. Sie lauten:

$$\psi^+ \propto \exp\left(i \cdot \frac{\underline{G}}{2} \cdot \underline{x}\right) + \exp\left(-i \cdot \frac{\underline{G}}{2} \cdot \underline{x}\right)$$

$$\psi^- \propto \exp\left(i \cdot \frac{\underline{G}}{2} \cdot \underline{x}\right) - \exp\left(-i \cdot \frac{\underline{G}}{2} \cdot \underline{x}\right)$$

- \underline{G} ist dabei der reziproke Gittervektor, der das jeweilige Stück Brillouinzone beschreibt.

Hübsch, aber noch etwas inhaltsleer. Das ändert sich aber sofort, wenn wir für die mit ψ^+ und ψ^- beschriebenen Elektronen jetzt mal schnell die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** ausrechnen, d.h. $|\psi^+|^2$ und $|\psi^-|^2$ bilden. Das tun wir in in einer Übungsaufgabe:

Übung 4.1-1

Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

Wir erhalten folgendes Ergebnis

$$|\psi^+|^2 \propto \cos^2 \left(\frac{G}{2} \cdot x \right)$$

$$|\psi^-|^2 \propto \sin^2 \left(\frac{G}{2} \cdot x \right)$$

- Wir haben jetzt *Maxima* und *Minima* der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Elektronen deren Wellenvektoren die Bragg-Bedingung erfüllen, während für all die Elektronen, die von der Beugung nichts merken, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach wie vor überall konstant ist. Für die Stellen im Gitter bei denen die Maxima/Minima liegen gilt:

Maxima ψ^+ Elektronen:	$x^+_{\max} = \frac{2n}{G}$	$n = 0, 1, 2, 3, \dots$
Maxima ψ^- Elektronen:	$x^-_{\max} = \frac{(2n+1)\pi}{G}$	$n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Was bedeutet das? Im einfachsten Fall nehmen wir für den reziproken Gittervektor in einem kubischen Gitter $\underline{G} = \{100\}$.

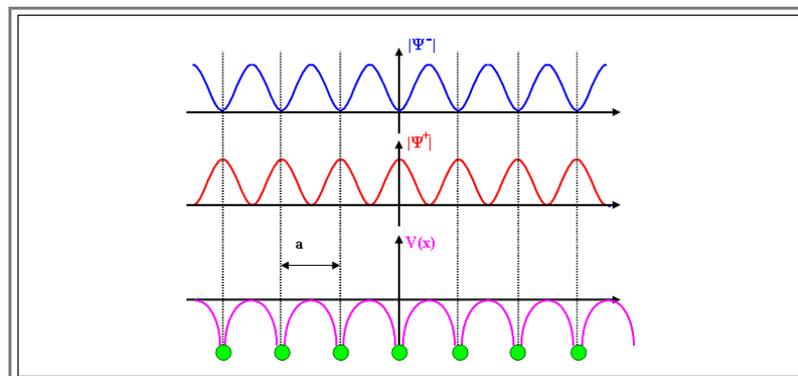
- Der Betrag ist dann $|\underline{G}| = 2\pi/a$; a ist die Gitterkonstante.
- Damit erhalten wir für die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen, die als Welle in den Grundrichtungen der Elementarzelle laufen *und* die Bragg-Bedingung erfüllen:

$x^+_{\max} = n \cdot a$	$n = 0, 1, 2, 3, \dots$
$x^-_{\max} = n \cdot a + a/2$	$n = 0, 1, 2, 3, \dots$

- Machen wir nun aus dem *Gitter* den einfachstmöglichen *Kristall*, indem wir auf jeden Gitterpunkt *ein* Atom setzen, erhalten wir ein bemerkenswertes Ergebnis:

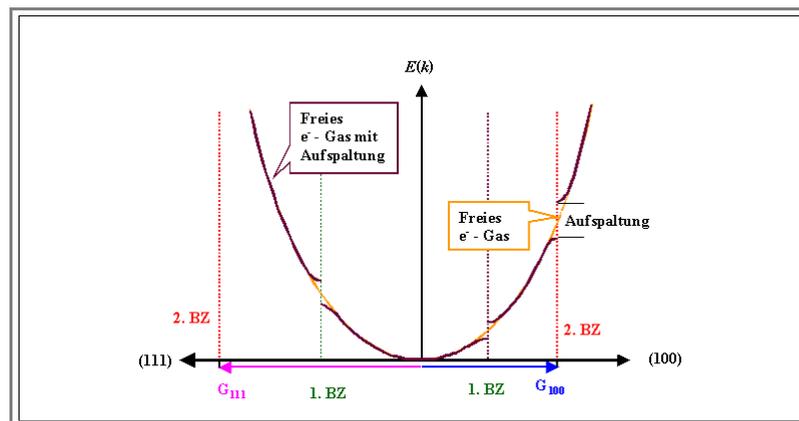
Die ψ^+ Elektronen haben ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort der Atome, die ψ^- Elektronen genau dazwischen.

- Das Ganze sieht dann so aus:



- Die lila Kurve unten zeigt den *tatsächlichen* Verlauf der potentiellen Energie $V(x)$ entlang von z.B. einer $\langle 100 \rangle$ Richtung.
- Die roten und blauen Kurven entsprechen den beiden Lösungen $|\psi^+|^2$ und $|\psi^-|^2$ und beschreiben damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen.

- Das hat jetzt weitreichende Konsequenzen für die Energie dieser Elektronen. Sie "spüren" das Potential, d.h. ihre Gesamtenergie ist wohl noch konstant, aber nicht mehr rein kinetisch, im Gegensatz zu den "ebenenWellen" Elektronen, für die sich das Potential sozusagen wegmittelt.
 - Dabei "sehen" die ψ^- und ψ^+ Elektronen aber verschiedene Potentiale; das wird sich dann in ihrer Gesamtenergie bemerkbar machen.
- Wenn man genauer hinschaut sieht man, dass die ψ^+ Elektronen noch die starke Bindungskräfte des Atoms "spüren", sie sind gewissermaßen noch halb gebunden; die ψ^- Elektronen sind dagegen freier, sie spüren keine oder zumindest nur stark verringerte Kräfte.
 - Anders ausgedrückt: Die **effektive potentielle Energie** der beiden Elektronensorten ist anders.
 - Nochmal anders ausgedrückt: Die zum durch k_B charakterisierten Zustand gehörende **Gesamtenergie** ist nicht mehr **eindeutig**, sondern nimmt **zwei** Werte an!
- Da wir aber immer noch **fast** konstantes Potential voraussetzen, das nur mit einer ganz kleinen periodischen Komponente moduliert ist (im Gegensatz zu obigem Bild), kann die potentielle Energie bei uns nicht sehr verschieden sein.
 - Im realen Kristall ist die Modulation aber kräftig. Das ändert aber nicht die generelle Beobachtung, daß bei Elektronen mit Wellenvektoren auf den Grenzen einer **BZ** **zwei** Energieeigenwerte auftreten werden, sondern nur die Größe der Aufspaltung und evtl. auch noch das Verhalten in der Nähe der **BZ**.
 - Das ist die **zweite** wesentliche Konsequenz aus dem "Einschalten" eines periodischen Potentials: Die Energie für Wellenvektoren auf den Rändern der **BZ** nimmt **zwei** Werte an; wir haben eine **Energieaufspaltung**.
- Das sind die wesentlichen und fundamentalen Erkenntnisse, die sich **qualitativ** relativ zwanglos aus dem freiem Elektronengas plus einem ganz kleinem periodischem Potential, dem **Modell des leeren Gitters**, ableiten lassen.
- Wir werden also in jedem Fall die Energie als Funktion des Wellenvektors an all den Stellen, an denen die Wellenvektoren auf den Rändern (und in der Nähe) einer **BZ** liegen, modifizieren müssen. Für **verschiedene** Richtungen im reziproken Gitter wird das an **verschiedenen** Stellen geschehen - die Kugelsymmetrie ist **nicht mehr vorhanden!**
 - Das **kann** qualitativ, in einer Art "Prinzipkurve", nur so aussehen 1):



- Das ist ein sehr wichtiges Bild. Es vereinigt die beiden wesentlichen Erkenntnisse und führt zwangsweise auf eine dritte:
 - Aufgetragen ist die Gesamtenergie als Funktion des Wellenvektors (immer mit der k -Achse in die jeweilige reziproke Gitterrichtung genommen). Um die jetzt bestehende Verschiedenheit der Richtungen anzudeuten, schauen wir nach **rechts** in eine **(100)** Richtung des reziproken Gitters, nach **links** in eine **(111)** Richtung. Die beiden kleinsten reziproken Gittervektoren und die Ränder der Brillouin-Zonen sind eingezeichnet.
 - Die $E(k)$ Funktion (die Dispersionsfunktion) des **freien Elektronengases** ist in **Orange** eingezeichnet. Sie kennt keine Richtungsabhängigkeit; sieht also nach rechts und links gleich aus.
 - An den Schnittpunkten der $E(k)$ Kurve mit den Rändern der **BZ** müssen wir **zwei** Energiewerte haben. Falls wir keine pathologisch-unstetige Funktion haben wollen, kommen wir nicht umhin, die Parabel wie gezeichnet zu modifizieren.
- Damit gewinnen wir, sozusagen mit dem Bleistift, eine **dritte** Erkenntnis:
 - In einer gewissen Umgebung um dem Rand einer **BZ** müssen wir bei der Dispersionskurve Abweichungen von der einfachen Parabel des freien Elektronengases erwarten.
 - Das ist auch verständlich, denn die Bragg-Bedingung ist ja nicht beliebig "scharf", sondern auch noch für Wellenvektoren einigermaßen erfüllt, die **nicht exakt** auf dem Rand der **BZ** liegen.
- Viel mehr kann man aus der Kombination "freies Elektronengas + Beugung" nicht lernen. Wie groß die Energieaufspaltung in einer gegebenen Richtung ist, wie die Dispersionkurve genau aussieht - das ergibt nur die komplette Rechnung mit halbwegs richtigen Potentialen und einigem (mathematisch-numerischen) Aufwand.
 - Allenfalls könnten wir noch die einfachste Näherung abhandeln, das sogenannte **Kronig-Penny Modell**. Wie das geht, ist aber in einem **extra Modul** gezeigt.
- Wir machen uns nur noch eine "dramatische" Konsequenz aus dem Vorhandensein einer Energieaufspaltung klar:

- In einem Realkristall müssen wir erwarten, daß es für die freien Elektronen Energiewerte gibt, die sie grundsätzlich nicht annehmen können. Wir haben im Spektrum der möglichen Energiewerte eine **Energielücke**.

Fragebogen / Questionnaire

Multiple Choice Fragen zu 4.1.2

1) Das Bild ist ein klein wenig geschönt. Falls der Nullpunkt der potentiellen Energie in beiden Fällen identisch wäre, müßten die Kurven etwas in Energierichtung verschoben sein. Sie haben für $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ nur dann exakt dieselbe Energie ($= \mathbf{0}$), wenn man für das freie Eektronengas den Nullpunkt auf den Mittelwert des periodischen Potentials setzt.