

Nachtrag zur Tight-binding Näherung (4.4.)

(i) Tight-binding-Näherung liefert schmale Bänder

Bandbreite \sim Überlapp-Integral γ ; $\left[- \int \psi_0^*(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \psi_0 d^3r = \gamma_{00} \right]$



(ii) Entwicklung für $|k| \ll 1$ (in der Nähe des Γ -Punktes)

$$E(k) = E_s - \beta \gamma + \gamma a^2 k^2$$

isotropes parabolisches Band

1. Näherung

$$E(k) \approx E_m - \frac{\gamma_{mm}(0) + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \gamma_{mm}(\mathbf{R})}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \alpha_{mm}(\mathbf{R})}$$

(iii) Bei Entartung führt die 1. Näherung auf Gleichungssystem

Beispiel: p-Niveau

$\rightarrow 3 \times 3$ Sekulardeterminante $\rightarrow 3$ p-Bänder

(iv) Wannier Funktionen

$\psi_n(\mathbf{r})$ bilden kein ONS für Hilbertraum des Festkörpers

Atom-Eigenfunktionen

aber $w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ bilden ein ONS.

es gilt:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

mit $w_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \int_{\text{BZ}} d^3k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

w_n sind lokalisierte Wellenpakete aus Bloch-Funktionen

Ein Modell-Hamiltonian bezgl. der Wannier Basis hat die Form

$$H = \sum_{\mathbf{nR}} \tilde{E}_{\mathbf{n}} |\mathbf{nR}\rangle \langle \mathbf{nR}| + \sum_{\mathbf{nR}, \mathbf{n'R}' } t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |\mathbf{nR}\rangle \langle \mathbf{n'R}'|$$

$$w_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{nR} \rangle$$

$$t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \begin{cases} \gamma & \mathbf{R}, \mathbf{R}' \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

"Hopping-Parameter"

Lösungen der Schrödingergl. mit Potenzial

(v) Obwohl ψ_n lokalisiert ist, sind $\psi(\mathbf{r})$ itinerant (laufende Gitterwellen)



(starke Oszillationen an Gitterpunkten)

4.5. Weitere Näherungsmethoden zur Bandstrukturrechnung

(a) Zellen-Methoden

- Lösung der Schrödingergleichung in 1 Gitterzelle c_0 :

Randbedingungen: ψ und $\nabla\psi$ stetig am Rand der Elementarzelle

- Näherung $V(\underline{r}) \rightarrow V(|\underline{r}|)$ kugelsymmetrisch



Restanteil
↓

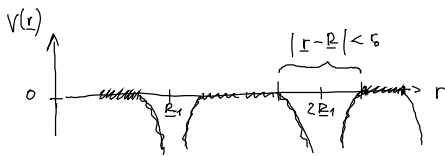
Lösung: Ansatz: $\psi_{\underline{k}, E}(\underline{r}) = \sum_{\ell m} Y_{\ell m}(\theta, \phi) A_{\ell m} \chi_{\ell, E}(r)$

↑
gegeben durch Randbedingungen

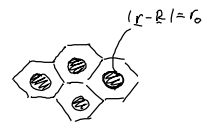
(b) Augmented Plane-Wave-Methode (APW)

Idee: • Bereich zwischen den Gitterpunkten als ebene Welle beschreiben
• Rest mit radialsymm. Potenzial

"Muffin-Tin"-Potential



vermeidet unebenes Potenzial am Rand



$$\phi_{\underline{k}, E} = \begin{cases} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{im Zwischengebiet } |\underline{r}-\underline{R}| > r_0 \\ \text{Atomplatz im Rumpfbereich} & |\underline{r}-\underline{R}| < r_0 \end{cases}$$

Nachteil: r_0 nicht eindeutig definiert

(c) Greenfunktionsmethode (KKR-Methode, Korringa, Kohn, Rostoker)

Lösung der Schrödingergleichung

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E \right) \psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = V(\underline{r}) \psi_{\underline{k}}(\underline{r})$$

durch die Green'sche Funktion

$$G_{\underline{E}}(\underline{r}-\underline{r}') = - \frac{e^{iK|\underline{r}-\underline{r}'|}}{4\pi |\underline{r}-\underline{r}'|}$$

$$K := \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

welche $\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E \right) G_{\underline{E}}(\underline{r}-\underline{r}') = \delta(\underline{r}-\underline{r}')$ erfüllt:

$$\psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \int d^3 r' G_{\underline{E}}(\underline{r}-\underline{r}') V(\underline{r}') \psi_{\underline{k}}(\underline{r}')$$

Bsp.: Ansatz $\psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\ell m} A_{\ell m} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \chi_{\ell, E}(r)$

→ ergibt Gleichungssystem für A_{nm} .

(d) Orthogonalisierte ebene Wellen (OPW)

Forderung: Wellenfunktion der Valenzbänder ϕ_{nk} soll orthogonal zu den Rumpfelektronenfunktionen ϕ_i sein. $\langle \phi_i | \phi_{nk} \rangle = 0$

$$\Rightarrow |\phi_{nk}\rangle = |\chi_{nk}\rangle - \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \chi_{nk}\rangle$$

Eigenschaften: ϕ_{nk} erfüllt Bloch-Theorem, da ϕ_i und e^{ikr} dies tun. $\chi_{nk}(r) = e^{ikr}$ ebene Welle

Entwicklung der Eigenfunktionen nach OPW:

$$\psi_{nk}(r) = \sum_{\underline{G}} c_{\underline{G}} \phi_{n, \underline{k} + \underline{G}}(r)$$

Entwicklungsfaktoren $c_{\underline{G}}$ werden über Schrödingergl. bestimmt
(weniger als ohne OPW Ansatz, da schnelle Os z. nicht mehr enthalten sind)

→ Eigenwertgleichung für $E_n(k)$

(e) Pseudopotential

Verallgemeinerung der OPW-Methode

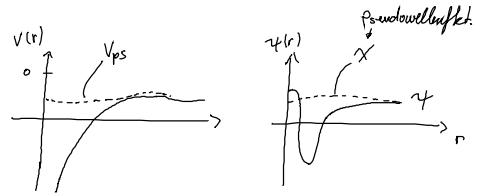
(1) $H |\phi_{nk}\rangle = E_n(k) |\phi_{nk}\rangle$ Valenzband

(2) $H |\phi_i\rangle = E_i |\phi_i\rangle$ Bänder der Rumpfelektronen

$$\left[H |\phi_{nk}\rangle \right] - \sum_j \langle \phi_j | \chi_{nk} \rangle \underbrace{H |\phi_j\rangle}_{E_j |\phi_j\rangle} = E_n(k) \left(|\chi_{nk}\rangle - \sum_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j | \chi_{nk} \rangle \right)$$

$$\Leftrightarrow H |\chi_{nk}\rangle + \underbrace{\sum_j (E_n(k) - E_j) |\phi_j\rangle \langle \phi_j | \chi_{nk} \rangle}_{V_p, \text{ nichtlokales Potenzial}} = E_n(k) |\chi_{nk}\rangle$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{(H + V_p)}_{\text{Pseudo-Wellenfkt.}} |\chi_{nk}\rangle = \underbrace{(H_0 + V(r) + V_p)}_{V_{ps} \text{ Pseudopotential}} |\chi_{nk}\rangle = E_n(k) |\chi_{nk}\rangle$$

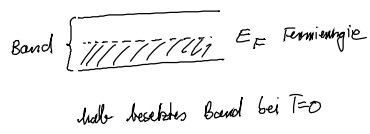


- Pseudopot. und Pseudowellenfkt. sind nicht eindeutig bestimmt (+ un. Linearkomb. $\sum_i a_i |\phi_i\rangle$)
- optimale Wahl, so dass V_{ps} möglichst rein

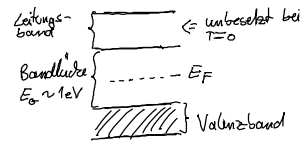
(dann gemisser wenige ebene Wellen)
→ Näherung fast freier Elektronen kann verwendet werden

Klassifizierung der Bandstrukturen:

a) Metalle
 $T=0$

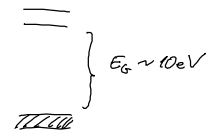


b) Halbleiter



• durch $T > 0$ sind Elektronen-Besetzungen im Leitungsband möglich

c) Isolatoren



• Elektronen im Leitungsband nur durch \approx opt. Anregungen, nicht thermisch.