

7. Bandstrukturrechnungen

Eigenwertproblem für Blochfunktionen $\varphi_{\lambda k}(\vec{r})$

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{p}) \varphi_{\lambda k}(\vec{r}) = \varepsilon_{\lambda k} \varphi_{\lambda k}(\vec{r})$$

\vec{k} - Wellenzahl, λ : Quantenzahl f. EW-Problem

∃ vielfältige Methoden ... , nur zwei behandeln :

7.1. Tight-Binding Methode / nächste Nachbarkopplung

Idee: Entwicklung des $\varphi_{\lambda k}(\vec{r})$ nach isolierten Atomorbitalen in der Elementarzelle, des Überlapp der Orbitale \rightarrow FK-Eigenschaft

(LCAO artig)

Ausatz \nearrow

$$\varphi_{\lambda k}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\{R_n\}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

\sum über alle Elementarzelle N Normierung.

\sum alle Orbitale in Zelle \vec{R}_n
Koeffiziente c_i : zu bestimmen

n -te Zelle

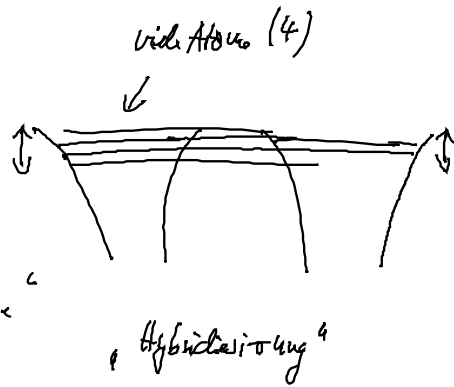


i umfasst Atome, Orbitale des Atoms

physikalische Vorstellung



Ausatz
 →
 "entartete
 Störtheorie"



Ausatz erfüllt Bloch Theorem

$$\varphi(\vec{r} + \vec{e}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{e}} \varphi(\vec{r})$$

7.1.1. Formale Theorie

$$H_{el}(\vec{r}; \vec{p}) \sum_{\{R_n\}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i w_i(\vec{r} - \vec{R}_n) = \epsilon_k \sum_{\{R_n\}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i w_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

in EW-Problem Ansatz eingesetzt, c_i -gemacht

$$\int d^3r w_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \quad \text{von beiden Seiten}$$

$$\sum_{R_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i \int d^3r w_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \underbrace{H_{el}(\vec{r}; \vec{p})}_{H_{ij}^{nm}} w_i(\vec{r} - \vec{R}_n) =$$

$$\epsilon_k \sum_{R_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \sum_i c_i \int d^3r w_j^*(\vec{r} - \vec{R}_m) w_i(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

$\neq \delta_{ij}^{nm}$ im allgemeinen
 nicht orthogonal

sind aber oft klein Effekte (qualitatives Verständnis)

$$= \delta_{ij}^{lm} \text{ (Annahme), exakte Näherung}$$

$$\sum_u e^{i\vec{k}(\vec{R}_u - \vec{R}_m)} \sum_i c_i H_{ji}^{lm} = \epsilon_k c_j$$

Eigenwertproblem f. Kettor $\{c_j\}$, umschreiben:

$$\underbrace{\sum_i c_i H_{ji}^{mm}}_{(i)} + \sum_{u \neq m} \underbrace{e^{i\vec{k}(\vec{R}_u - \vec{R}_m)}}_{(ii)} \sum_i c_i H_{ji}^{lu} = \epsilon_k c_j$$

weil ∞ Periodizität ist \vec{R}_m will ausgerechnet,
deshalb wählen wir $\vec{R}_m = 0$, $\{u_1, u_2, u_3\} = \{0, 0, 0\}$

$$(i) \quad H_{ji}^{m=0} = \int d^3r w_j^*(\vec{r}) H_{el} v_i(\vec{r}) \quad : \text{wirkt auf eine Zelle}$$

Inhaltskoppelg.

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_G(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{ion}^{m=0}(\vec{r}) + \underbrace{\sum_{u \neq 0} V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_u)}_{\Delta V_G^{u \neq 0}}$$

↑
kommt v. allen Zellen

$$H_{ji}^{m=0} = \int d^3r w_j^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{ion}^{m=0}(\vec{r}) + \Delta V_G^{u \neq 0}(\vec{r}) \right] w_i(\vec{r})$$

↑
atomares Problem

$$= \epsilon_j \delta_{ij} + \int d^3r w_j^*(\vec{r}) \Delta V_G^{u \neq 0}(\vec{r}) w_i(\vec{r})$$

$$= \epsilon_j \delta_{ij} + \beta_{ji}$$

Lokal
Interzelle Koppelk
(Atom orbital)

$$(ii) \quad H_{ji}^n = \int d^3r \underbrace{\psi_j^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V_{ia}^{u=0}(\vec{r}) + \Delta V_{ia}^{u \neq 0}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_u)}_{\text{neu}}$$

$$\epsilon_j \int d^3r \psi_j^*(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_u)$$

$\int \psi \psi \approx 0$: kein Überlapp aufgrund

$$= \int d^3r \psi_j^*(\vec{r}) \Delta V_{ia}^{u \neq 0}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_u) \equiv t_{ji}^n$$

„Interzelle wechsell. Wirkung“

Bemerkung:

- a) Energie und Wellenfunktion ϵ_k und c_i
 werden aus Matrix eigenwertgleichung gewonnen
 \rightarrow sich lösen \rightarrow eine Anzahl λ
 λ : Bänder des Festkörpers (später)

$$\left(\epsilon_{\lambda k} - \epsilon_j \right) c_j^\lambda = \sum_i \underbrace{\left\{ \sum_{u \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_u} t_{ji}^u + \beta_{ji} \right\}}_{H_{ji}^u(k)} c_i^\lambda$$

t_{ji}, β_{ji} : tight binding parameter, material spezifisch

Dimension $\lambda = 1, 2, \dots$ alle Atomorbitale pro Zelle

b) Wellenfunktion:

$$\psi_{\lambda k}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j \in \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} c_j^\lambda w_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

zu zeigen $\stackrel{!}{=} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\lambda k}(\vec{r})$

$$= \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{N}} \sum_{j \in \lambda} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{r})} c_j^\lambda w_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

gitterperiodisch $\sim u_{\lambda k}(\vec{r})$

$$\psi_{\lambda k} = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \sqrt{\Omega} \sum_{j \in \lambda} e^{-i\vec{k}(\vec{r} - \vec{R}_j)} c_j^\lambda w_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

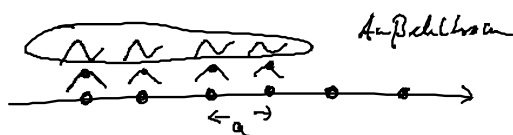
$\Omega =$ Volumen einer Elementarzelle $u_{\lambda k}(\vec{r})$
 $N \Omega =$ Volumen d. Kristalls

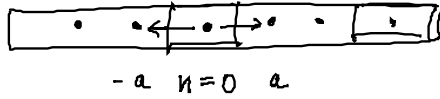
c) t_{ii} Charakter

i : sarkige Orbitale $\rightarrow t_{ii} < 0$
 i : positive Orbitale $\rightarrow t_{ii} > 0$ o.B.

7.1.2. Beispiele

a) Ein-dimensionaler Festkörper (Atom/Kristallkette)





$$H_{j,i}^u = \sum_{\substack{n=\pm 1 \\ u \neq 0}} (e^{ikua} t_{ji}^n) + \beta_{ji}$$

nächste Nachbarn

j, i läuft von 1 bis Zahl der Basisfkt. in Zelle

(i) eine Basisfunktion pro Zelle $\rightarrow \lambda = 1, i_{ij} = 1$

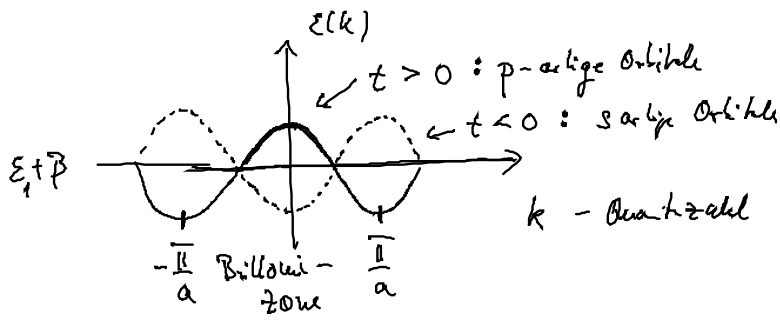
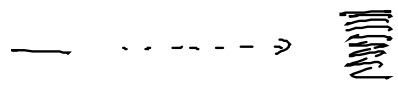
$$t_{ji}^u = t_{ji}^{u=\pm 1} \equiv t \text{ gleich}, \beta_{ii} = \beta$$

$$\epsilon_k - \epsilon_1 = 2t \cos(ka) + \beta$$

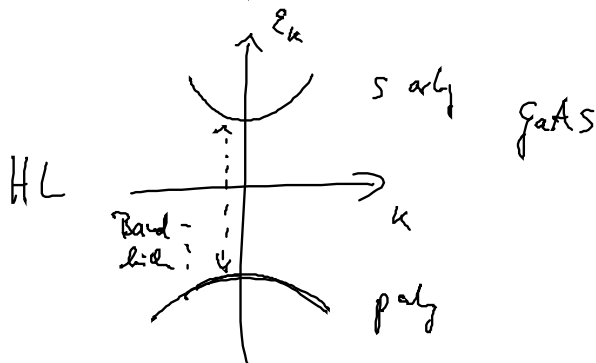
↑
Orbitalenergie

$$\epsilon_k = \epsilon_1 + \beta + 2t \cos(ka) \quad (\lambda = 1)$$

↑ ↑ ↑
Orbitalenergie Interzelle- Aufspaltung als Fkt. der
konstante Quantenzahl k



Es entstehen Bänder (Energie dispersion ϵ_k)
 die Krümmung wird durch $t \geq 0$ bestimmt.

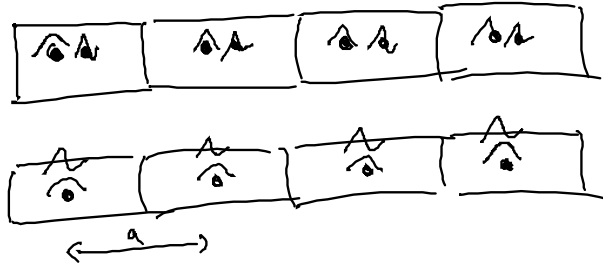


Entwicklung f. $k \rightarrow 0$: $\epsilon_k = \epsilon_1 + \beta + 2t + t a^2 k^2$
 $= \tilde{\epsilon}_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}}$

Einheit der effektiven Masse: $m_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2t a^2} > 0$ negl.
 über $t \geq 0$

In Festkörper bewegen sich El unter Einfluss von V_G
 wie freie Elektronen mit einer modifizierten Masse m_{eff} .
 (Später genauer)

(ii) Zwei Basisfunktionen pro Zelle $c_{ij} = 1, 2 \Rightarrow \lambda = 2$



$$\begin{aligned}
 (\epsilon_\lambda(k) - \epsilon_j) c_j^\lambda &= \sum_{i \neq j} H_{ij}^\lambda c_i^\lambda \\
 &= \underbrace{\sum_i \left(\sum_{u \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_u} t_{ji}^u + \beta_{ji} \right)}_{\text{Matrix } H_{ij}^\lambda} c_j^\lambda
 \end{aligned}$$

Bsp: $H_{11} = e^{ika} t_{11}^+ + e^{-ika} t_{11}^- + \beta_{11}$, denn $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_u} \rightarrow e^{ika}$

$\epsilon_j = \epsilon_0$ f. i und j in der Zelle (oben Zeile)

um $\epsilon_\lambda(k)$ zu bestimmen $\det = 0$

$$\det \begin{pmatrix} \epsilon_\lambda - \epsilon_0 + \delta \epsilon_\lambda^{(\text{Fall } i)} & 2t_{21} \cos ka + \beta_{21} \\ 2t_{12} \cos ka + \beta_{12} & \epsilon_\lambda - \epsilon_0 + \delta \epsilon_\lambda^{(\text{Fall } j)} \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} 0$$

$\delta \epsilon_\lambda^{(\text{Fall } i)}$ Term mit t_{12} in der Zelle

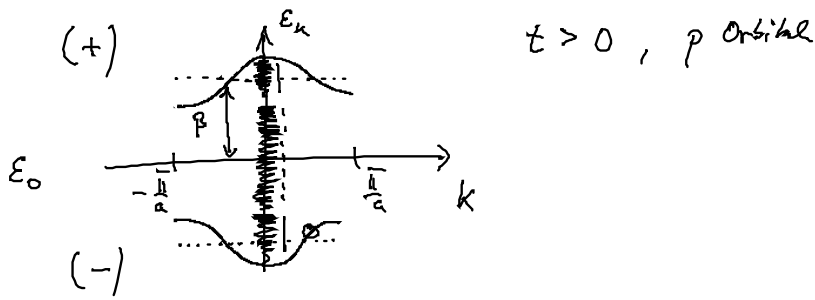
$$(\epsilon_\lambda - \epsilon_0)^2 - (2t_{21} \cos ka + \beta_{21})(2t_{12} \cos ka + \beta_{12}) \stackrel{!}{=} 0$$

$$t_{21} = t_{12} = t, \quad \beta_{12} = \beta_{21} = \beta \quad (\text{symmetrisch})$$

$$\epsilon_\lambda - \epsilon_0 = \pm (\beta + 2t \cos(ka))$$

$$\epsilon_{\lambda=\pm} = \epsilon_0 \pm (\beta + 2t \cos(ka))$$

man findet 2 Lösgen (\pm)



es entsteht erlaubte und verbotene Energiezone
Bänder Bandlücke

b) Tridimensionales Gitter mit einer Basisfunktion

$$\epsilon_k = \tilde{\epsilon}_0 + \sum_{\substack{n \neq 0 \\ n = \pm 1}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} t \quad \text{siehe Fall (i)}$$

$$= \tilde{\epsilon}_0 + t (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + \dots)$$

für kleines Perioden a in alle Richtg. (kubisch)

ϵ_k über Würfel mit Kantenlänge $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ entlang x, y, z

