Nachtrag zur tight-binding Näherung (4.4.)

(i) Tight binding - Näherung liefert schmale Bänder

Bandbreite ~ Überlapp - Integral γ ; $\left[-\int \varphi_0^*(\underline{r})\, \varphi_0(\underline{r}-\underline{R})\, v\, d^3r = \gamma_{00} \right]$

(ii) Entwicklung für $|ka| \ll 1$ (in der Nähe des Γ-Punktes $\underline{k}=0$)

$$E(\underline{k}) = E_s - \beta - 6\gamma + \gamma a^2 k^2$$

isotropes parabolisches Band

1. Näherung

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

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

Beispiel: p - Niveau

$\longrightarrow$ 3x3 Säkulardeterminante $\longrightarrow$ 3 p - Bänder

(iv) Wannier Funktionen

$\varphi_n(r)$ bilden kein ONS für Hilbertraum des Festkörpers

Atom - Eigenfunktionen

Bloch-Fkt.

aber $\omega_n(\underline{r}-\underline{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{-i\underline{k}\underline{R}}\, \psi_{nk}(\underline{r})$ bilden ein ONS.

es gilt:

$$\psi_{nk}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k}\underline{R}}\, \omega_n(\underline{r}-\underline{R})$$

mit $\omega_n(\underline{R},\underline{r}) = \frac{1}{V_{BZ}} \int d^3k\, e^{-i\underline{k}\underline{R}}\, \psi_{n\underline{k}}(\underline{r})$

ω_n sind lokalisierte Wellenpakete aus Bloch - Funktionen

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

$$H = \sum_{n\underline{R}} \tilde{E}_n\, |nR\rangle\langle nR| + \sum_{n,R,R'} t_{RR'}\, |nR\rangle\langle nR'|$$

$\omega_n(r-R) = \langle r|nR\rangle$

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

"Hopping - Parameter"

Lösungen der Schrödingergl. mit Potenzial

(v) Obwohl φ_n lokalisiert ist, sind $\psi(\underline{r})$ 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 $V(\underline{r}) \longrightarrow V(|\underline{r}|)$ kugelsymmetrisch

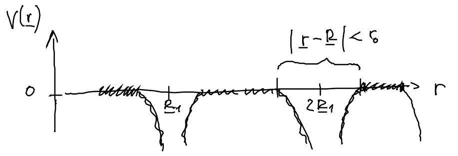
Radialanteil

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

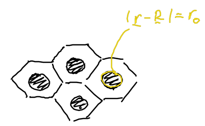
gegeben durch Randbedingungen

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

Idee: · Bereich zwischen den Gitterpunkten als ebene Welle beschreiben "Muffin-Tin"-Potenzial
· Rest mit radialsymm. Potenzial



vermeidet unstetiges Potenzial am Rand



$$\phi_{k,E} = \begin{cases} e^{i\underline{k}\underline{r}} & \text{im Zwischengebiet} \quad |\underline{r}-\underline{R}| > r_0 \\ \text{Atomfkt. im Rumpfgebiet} & |\underline{r}-\underline{R}| < r_0 \end{cases}$$

Nachteil: r_0 nicht eindeutig definiert

(c) Greenfunktionsmethode (KKR-Methode, Koringa, 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

$$G_E(\underline{r}-\underline{r}') = -\frac{e^{iK|\underline{r}-\underline{r}'|}}{4\pi\,|\underline{r}-\underline{r}'|} \qquad K := \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

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

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

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

→ ergibt Gleichungssystem für A_{em}.

(d) Orthogonalisierte ebene Wellen (OPW)

Forderung: Wellenfunktion der Valenzbänder $\phi_{n,\underline{k}}$ soll orthogonal zu den Rumpfelektronenfunktionen φ_i sein. $\langle \varphi_i | \phi_{n\underline{k}} \rangle = 0$

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

$\chi_{nk}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}}$ ebene Welle

Eigenschaften: ϕ_{nk} erfüllt Bloch-Theorem, da φ_i und e^{ikr} dies tun.

Entwicklung der Eigenfunktionen nach OPW:

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

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

→ Eigenwertgleichung für $E_n(\underline{k})$

(e) Pseudopotential

Verallgemeinerung der OPW-Methode

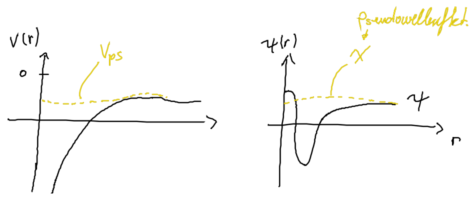
(1) $H|\phi_{n\underline{k}}\rangle = E_n(\underline{k})|\phi_{n\underline{k}}\rangle$ Valenzband

(2) $H|\varphi_j\rangle = E_j|\varphi_j\rangle$ Bänder der Rumpfelektronen

$$H|\phi_{n\underline{k}}\rangle = H|\chi_{n\underline{k}}\rangle - \sum_j \langle\varphi_j|\chi_{nk}\rangle \underbrace{H|\varphi_j\rangle}_{E_j|\varphi_j\rangle} = E_n(\underline{k})\Big(|\chi_{nk}\rangle - \sum_j |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\chi_{nk}\rangle\Big)$$

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

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



- Pseudopot. und Pseudowellenfkt. sind nicht eindeutig bestimmt (+ bel. Linearkomb. $\sum_i a_i|\varphi_i\rangle$)

  → optimale Wahl, so dass V_{ps} möglichst klein

(dann genügen wenige ebene Wellen)

→ Näherung fast freier Elektronen kann verwendet werden

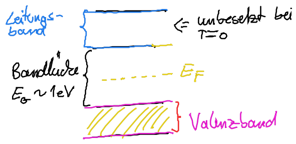
Klassifizierung der Bandstrukturen:

a) Metalle

$T = 0$

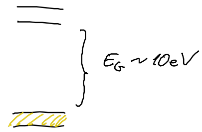
halb besetztes Band bei $T=0$

b) Halbleiter



- durch $T \neq 0$ sind Elektronen-Besetzungen im Leitungsband möglich

c) Isolatoren



- Elektronen im Leitungsband nur durch z.B. opt. Anregungen, nicht thermisch.