



Physik der Kondensierten Materie 1

**Rudolf Gross
WS 2020/2021
Teil 20**

Vorlesungsstunde: 21.01.2021

• **Elektronen im periodischen Potenzial Auswirkungen der Gitterperiodizität:**

$$\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Bloch-Wellen zu Wellenzahlen, die sich um \mathbf{G} unterscheiden, sind identisch

$$E_n(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)$$

$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_n$ beliebig, $\mathbf{k} \in 1. \text{ BZ}$

$E_n(\mathbf{k})$ sind **periodische Funktionen**

$E_n(\mathbf{k})$ sind beschränkt \rightarrow **Energiebänder** und **Bandlücken**

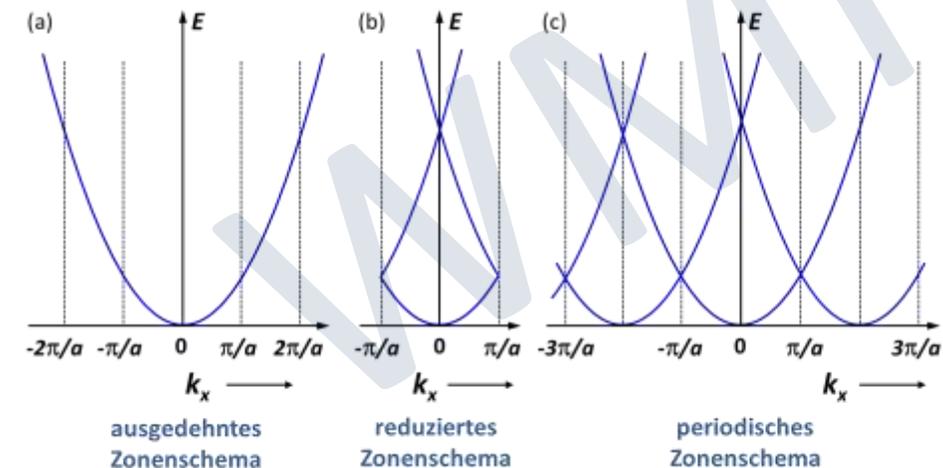
• **allgemeine Eigenschaften von $E_n(\mathbf{k})$:**

- $E_n(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)$ \rightarrow Beschränkung auf 1. BZ möglich
- $E_n(\mathbf{k})$ sind beschränkt \rightarrow **Energiebänder** (*Bandbreite, Bandlücken*)
- falls $V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$ $\rightarrow E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$ (Inversionsymmetrie)
- Kramers-Entartung $\rightarrow E_n(\mathbf{k}, \uparrow) = E_n(-\mathbf{k}, \downarrow)$ (Zeitumkehrinv. für $B = 0$)

- **Kristallimpuls:** - Periodizität des Gitterpotenzials $\rightarrow \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$
- $\hbar\mathbf{k}$ ist nur bis auf \mathbf{G} eindeutig \rightarrow „Kristallimpuls“, $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ kein Eigenzustand von $\frac{\hbar}{i}\nabla$
- Gruppengeschwindigkeit von Blochwelle: $\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})$

• **Darstellung der Dispersion $E_n(\mathbf{k})$ im ausgedehnten, reduzierten und periodischen Zonenschema ($V(\mathbf{r}) = 0$)**

$$E_n(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)$$



• Energiebänder, reduziertes Zonenschema:

Beispiel: 3D Elektronengas in einfach kubischem Gitter, $V(\mathbf{r}) = 0$

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(k_x + h \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \left(k_y + k \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \left(k_z + \ell \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right]$$

$V(\mathbf{r}) = 0$, periodischer FK

• Modell fast freier Elektronen: qualitative Betrachtung:

freie Elektronen + periodisches Potenzial als Störung, $V(\mathbf{r}) \neq 0$

- von Laue-Bedingung $\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} - \mathbf{g})^2$ ist am Zonenrand erfüllt

- Überlagerung von fortlaufender und rückgestreuter Elektronenwelle

$$\Psi^s(x) \propto (e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a}) \propto \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

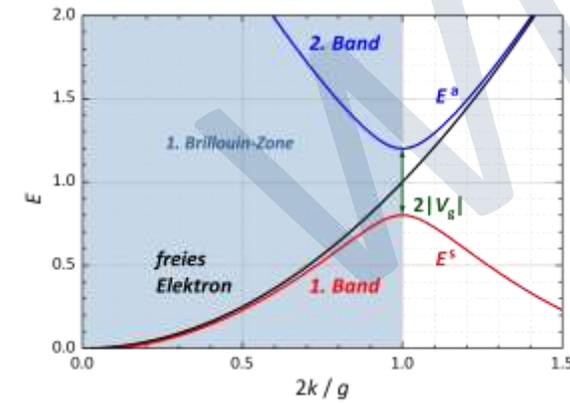
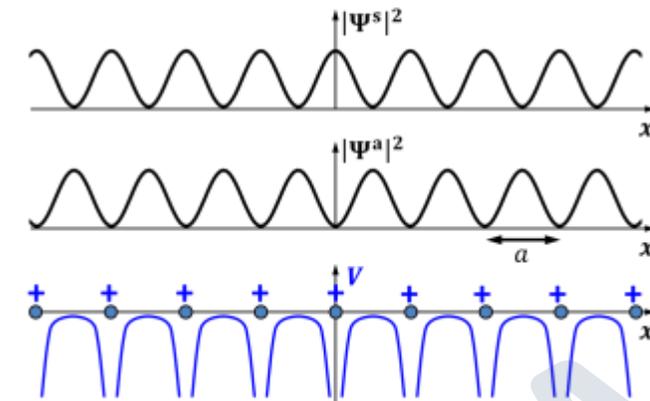
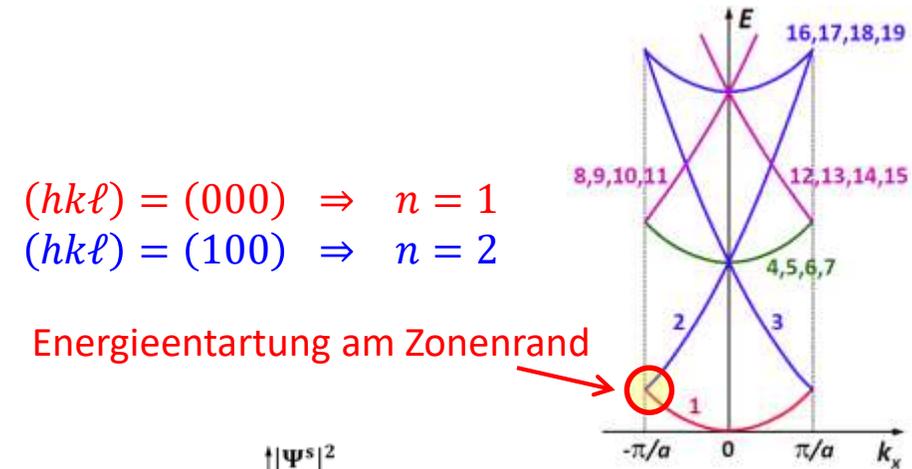
$$\Psi^a(x) \propto (e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a}) \propto \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

- **stehende Wellen** am Zonenrand: $\mathbf{v}_{n,\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = 0$

• Modell fast freier Elektronen: quantitative Behandlung

einfachster Fall:
$$E^{a,s} = \frac{1}{2} (E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 + E_{\mathbf{k}}^0) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (E_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}^0 - E_{\mathbf{k}}^0)^2 + |V_g|^2}$$

- Aufhebung der E -Entartung am Zonenrand \rightarrow **Bandlücke** $2|V_g|$



8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Näherung der fast freien Elektronen ist gut zur Beschreibung von einfachen Metallen geeignet
 - Leitungselektronen sind nicht an Ionen des Kristallgitters gebunden: **delokalisierte Elektronen**
 - periodisches Potenzial der Gitteratome stellt schwache Störung dar (potentielle Energie klein im Vergleich zur kinetischen Energie der Elektronen)
 - guter Ansatz für Kristallelektronen ist eine **Superposition von ebenen Wellen**

- Näherung der stark gebundenen Elektronen ist gut zur Beschreibung von Isolatoren geeignet
 - Elektronen sind stark an einzelne Atome gebunden (tight binding) und werden nur wenig von den übrigen Atomen im Kristall beeinflusst: **fast lokalisierte Elektronen**
 - Elektronen eines Atoms können aber zu den Nachbaratomen hüpfen (**Elektronentransfer**) und spüren das **Coulomb-Potenzial der Nachbaratome**
 - guter Ansatz für Kristallelektronen ist eine **Superposition von atomaren Wellenfunktionen**



8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Schrödinger-Gleichung für einzelnes Atom an Gitterposition \mathbf{R}

$$\mathcal{H}_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

atomare Wellenfunktion des i -ten Niveaus des Atoms am Gitterplatz \mathbf{R}

atomares Potenzial am Gitterplatz \mathbf{R}

- atomare Niveaus besitzen diskrete Energien E_A^i
 - Hüpfen zu Nachbarplatz führt zu kovalenter Bindung \rightarrow Aufspalten in bindendes und antibindendes Niveau
 - Wechselwirkung von N Elektronen führt zu Band mit N Niveaus
- Ansatz für Kristallelektronen: Superposition von atomaren Wellenfunktionen**

$$\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

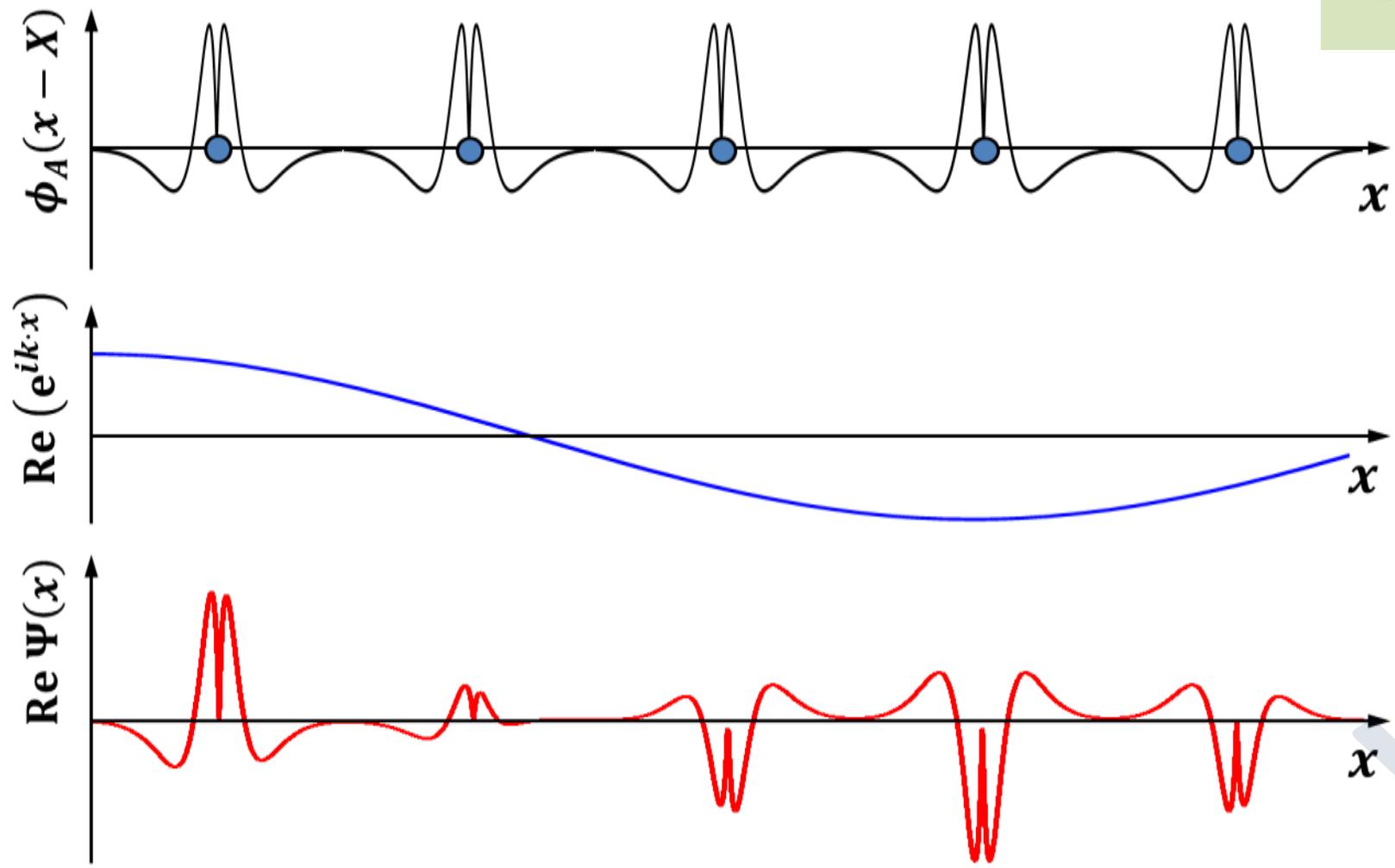
von Atomposition \mathbf{R} abhängiger Phasenfaktor

- besser: Verwendung von Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen: **LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)**



8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

$$\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$



atomare Wellenfunktionen

Phasenfaktor

Wellenfunktion für Kristallelektron

8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Berechnung der Energieeigenwerte $E(\mathbf{k})$ durch Lösen der Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}) = E^i(\mathbf{k})\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r})$$

potenzielle Energie des Kristallelektrons

- Einsetzen von $\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E^i(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

- potenzielle Energie des Kristallelektrons = Summe über alle atomaren Potenziale

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}_0} V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) + \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$$

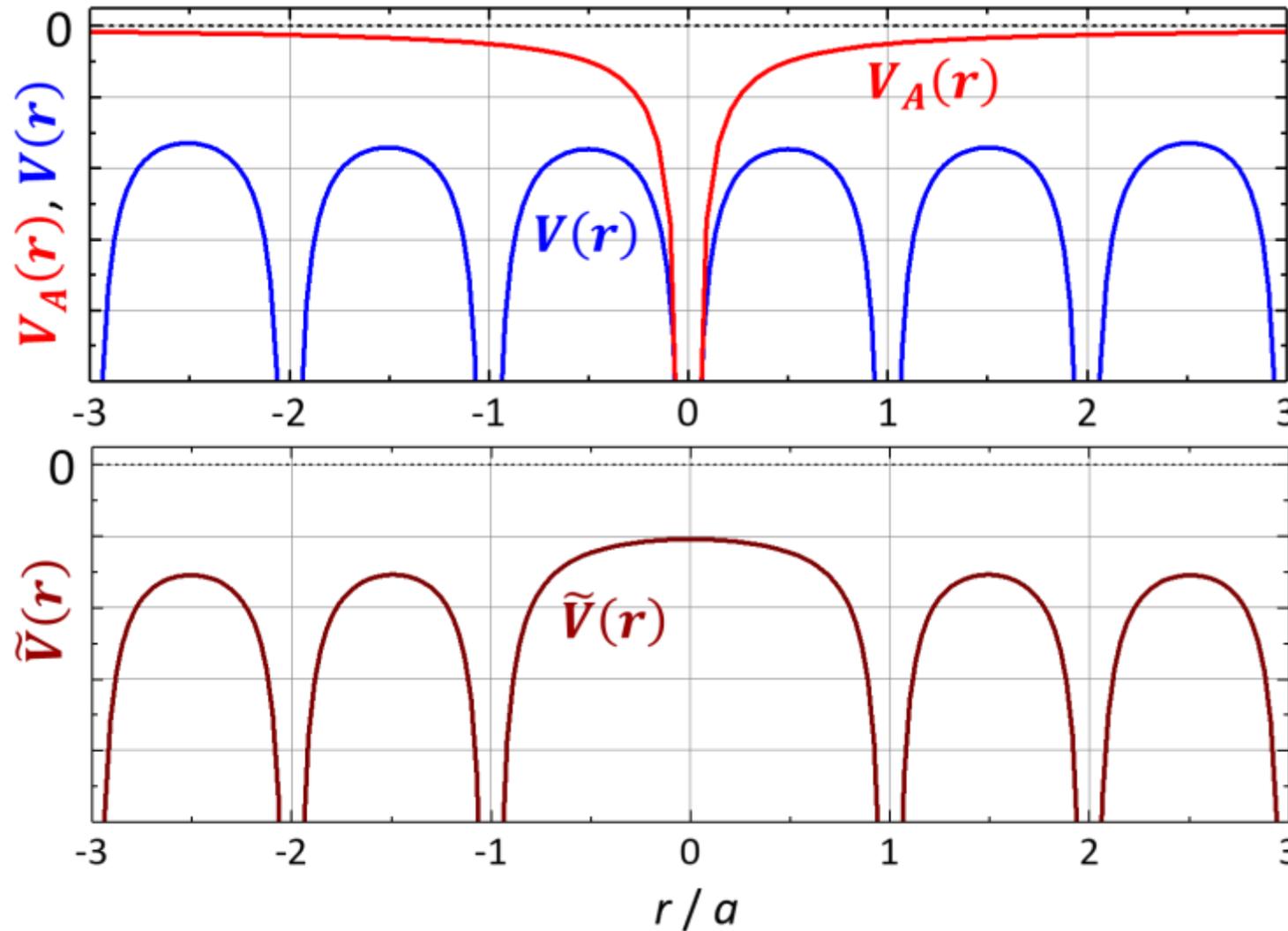
Potenzial eines herausgegriffenen Atoms an der Gitterposition R_0

Potenzial der restlichen Atome

➔ Vorteil: wir können den Hamilton-Operator \mathcal{H} schreiben als $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A + \tilde{V}$

8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- potenzielle Energie $V(\mathbf{r})$ eines Kristallelektrons $V(\mathbf{r}) = V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) + \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$



atomares Potenzial eines herausgegriffenen Atoms

Potenzial aller anderen Atome außer dem herausgegriffenen Atom

8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Schrödinger-Gleichung unter Verwendung von $V(\mathbf{r}) = V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) + \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$ $\tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) = \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}_0} V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E^i(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) - E_A^i \right] \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})}_{= 0} + \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = [E^i(\mathbf{k}) - E_A^i] \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

da E_A^i Eigenenergie des atomaren Hamiltonians ist

$$\Rightarrow [E^i(\mathbf{k}) - E_A^i] \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

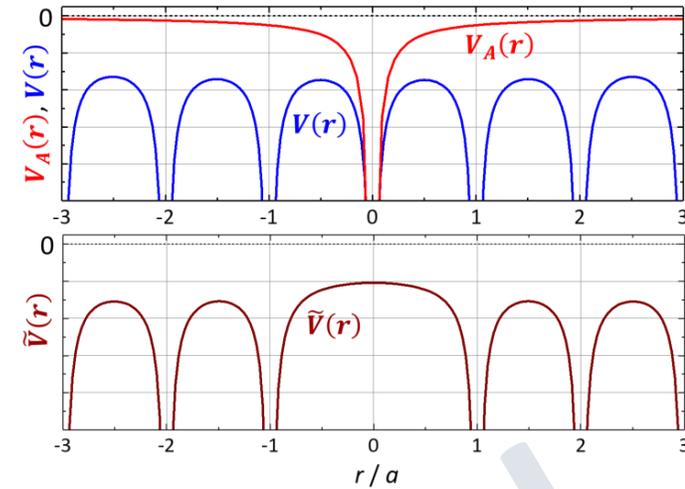
- wir multiplizieren mit $(\Psi_{\mathbf{k}}^i)^*(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} (\phi_A^i)^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}')$ und integrieren über das Kristallvolumen

$$[E^i(\mathbf{k}) - E_A^i] \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \underbrace{\int dV (\phi_A^i)^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})}_{?} = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \underbrace{\int dV (\phi_A^i)^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})}_{?}$$

8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

$$[E^i(\mathbf{k}) - E_A^i] \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \int dV (\phi_A^i)^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}') \phi_A^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \int dV (\phi_A^i)^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}') \tilde{V}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \phi_A^i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$$

- **Wichtig:** die Funktionen $\phi_A^i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ und $(\phi_A^i)^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}')$ überlappen sich selbst für unmittelbar benachbarte Gitterplätze nur wenig
 - auf der linken Seite können wir alle Glieder mit $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ vernachlässigen
→ Doppelsumme ergibt Zahl N der Gitterplätze
 - auf der rechten Seite können wir diese Näherung nicht machen, da $\tilde{V}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0)$ am Ort $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$ wesentlich kleiner ist als am Nachbarort $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}_0$
 - wegen des raschen Abfalls von $\phi_A^i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ summieren wir nur über die zu \mathbf{R}_0 nächsten Nachbarplätze (NN)



$$N [E^i(\mathbf{k}) - E_A^i] = N \underbrace{\int dV (\phi_A^i)^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \tilde{V}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \phi_A^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0)}_{= -\alpha^i \text{ (Coulomb-Integral)}} + N \sum_{\mathbf{R}'=\text{NN}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_0-\mathbf{R}')} \underbrace{\int dV (\phi_A^i)^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}') \tilde{V}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \phi_A^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0)}_{= -\beta^i \text{ (Transfer-Integral)}}$$

α^i ist wegen $\tilde{V} < 0$ positiv → führt zu Energieabsenkung
Elektron an Ort \mathbf{R}_0 sieht attraktives Coulomb-Potenzial \tilde{V} der
Nachbaratome

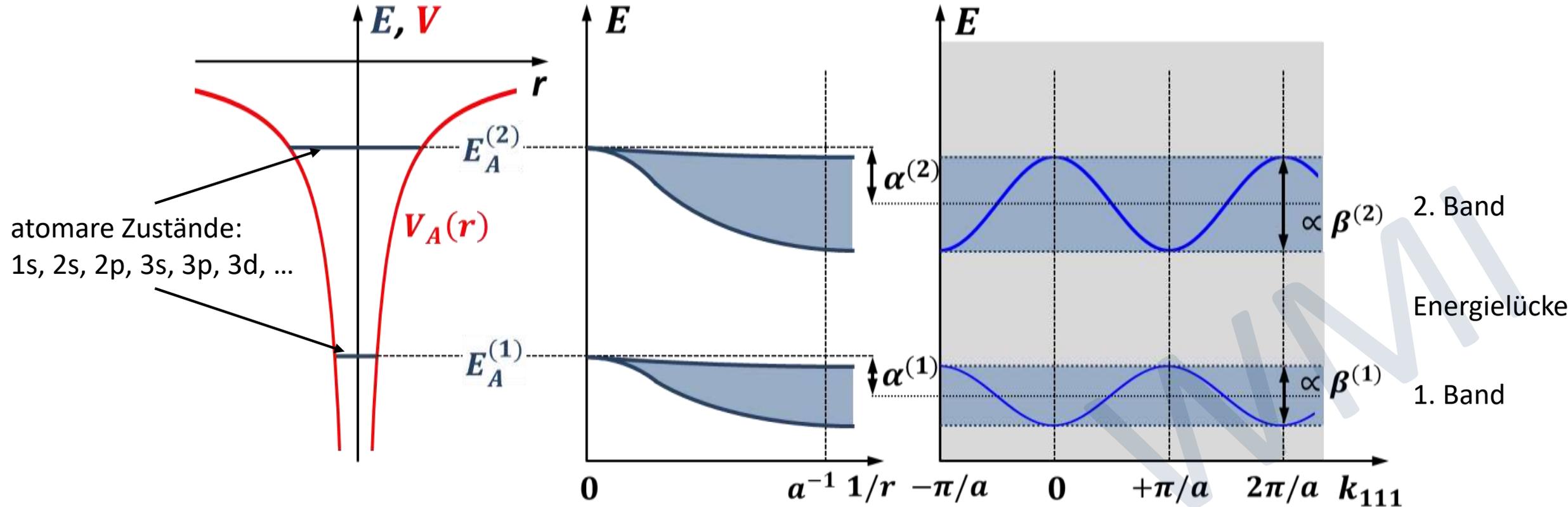
β^i kann sowohl positiv als auch negativ sein
→ führt zu \mathbf{k} -abhängigem Energiebeitrag
und damit zu endlicher Dispersion

8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Energiedispersion $E(\mathbf{k})$

$$E^i(\mathbf{k}) = E_A^i - \alpha^i - \beta^i \sum_{\mathbf{R}'=NN} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_0-\mathbf{R}')}$$

- Absenkung der Energie durch α^i
- endliche Dispersion durch β^i -Term



Wechselwirkung von N atomaren Zuständen \rightarrow Energieband mit N Niveaus

8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Energiedispersion $E(\mathbf{k})$: **Beispiel einfach kubisches (sc) Gitter (3D)**

einfach kubisches Gitter: **6 nächste Nachbarn** bei $\mathbf{R}_{1,2} = (\pm a, 0, 0)$, $\mathbf{R}_{3,4} = (0, \pm a, 0)$, $\mathbf{R}_{5,6} = (0, 0, \pm a)$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - \beta \sum_{\mathbf{R}'=\text{NN}} e^{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}')}$$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - \beta [e^{i k_x a} + e^{-i k_x a} + e^{i k_y a} + e^{-i k_y a} + e^{i k_z a} + e^{-i k_z a}]$$

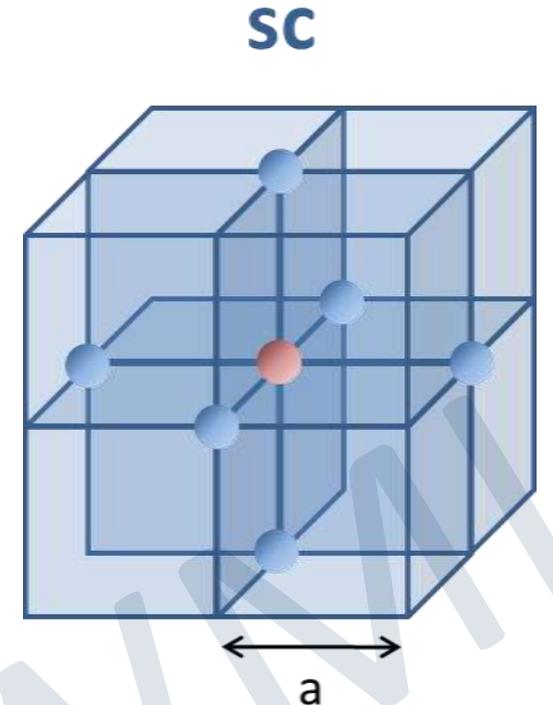
$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - \beta [2 \cos(k_x a) + 2 \cos(k_y a) + 2 \cos(k_z a)]$$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 2\beta [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

$$E_{\min} = E_{(0,0,0)} = E_A - \alpha - 6\beta$$

$$E_{\max} = E_{\left(\pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}\right)} = E_A - \alpha + 6\beta$$

$$\left. \begin{array}{l} E_{\min} = E_{(0,0,0)} = E_A - \alpha - 6\beta \\ E_{\max} = E_{\left(\pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}\right)} = E_A - \alpha + 6\beta \end{array} \right\} \text{Bandbreite } W = E_{\max} - E_{\min} = 12\beta$$



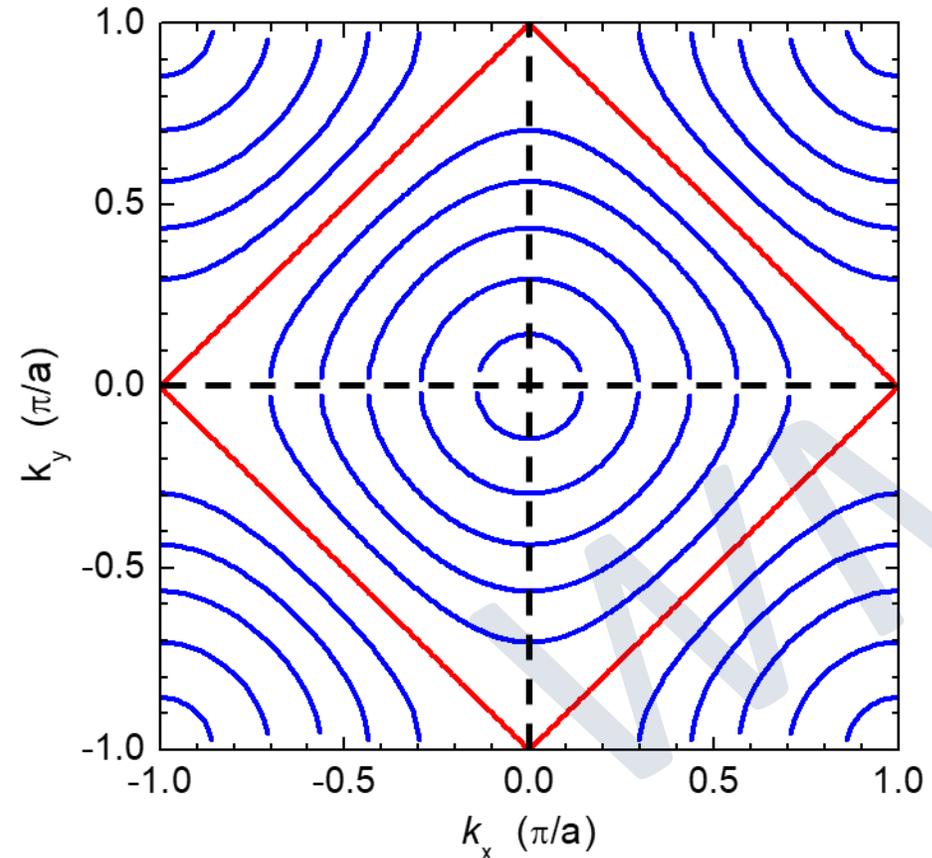
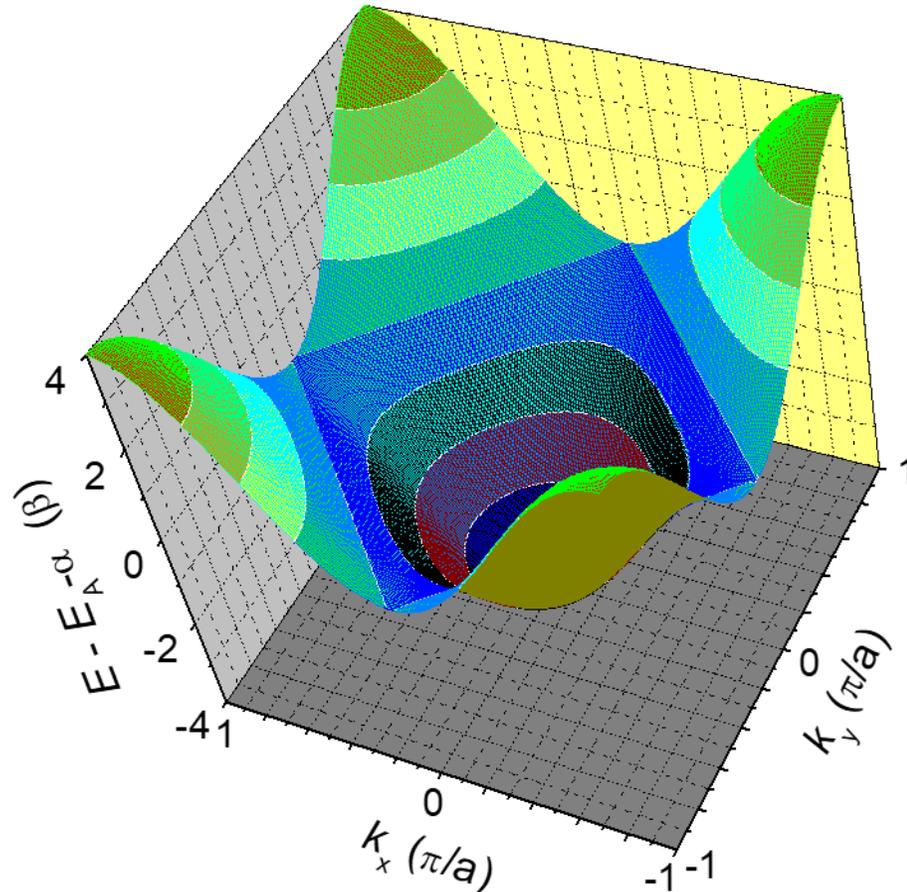
8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Energiedispersion $E(\mathbf{k})$: Beispiel einfach kubisches Gitter (2D Quadratgitter)

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 2\beta[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$$

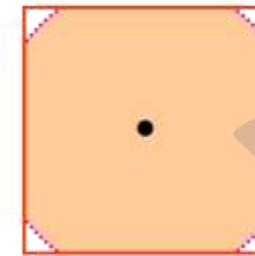
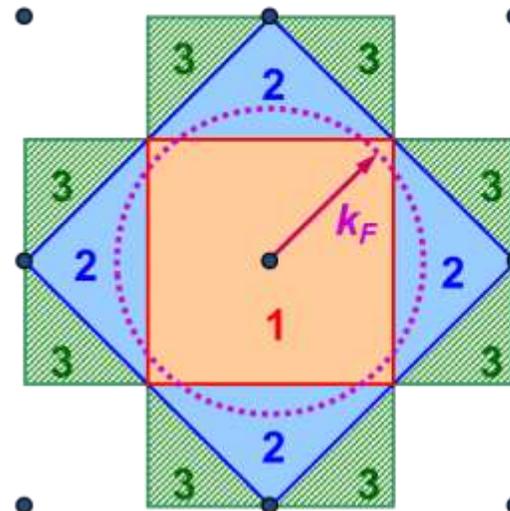
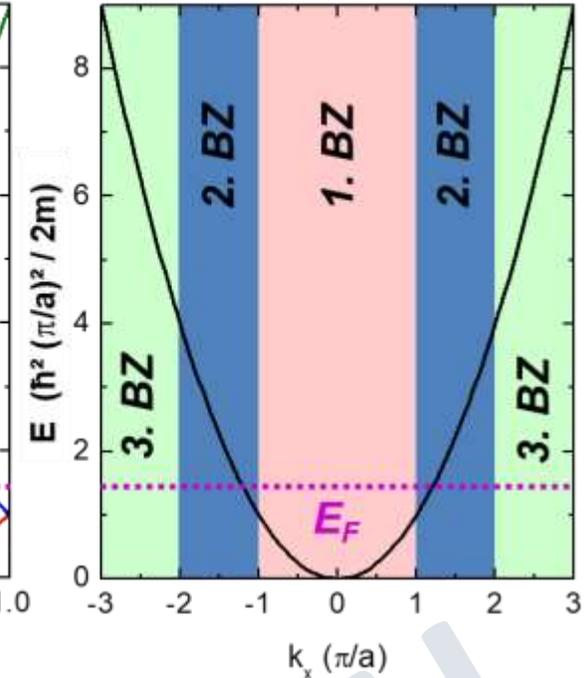
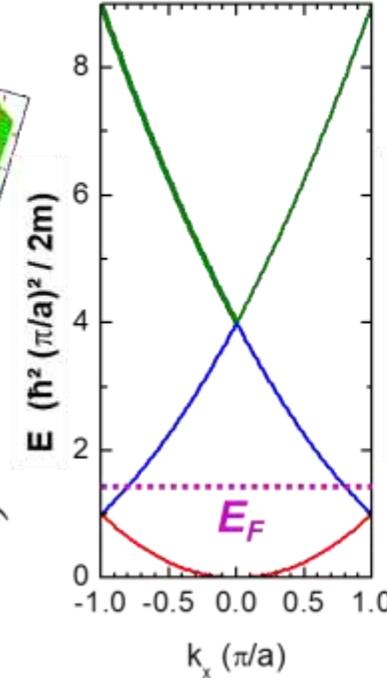
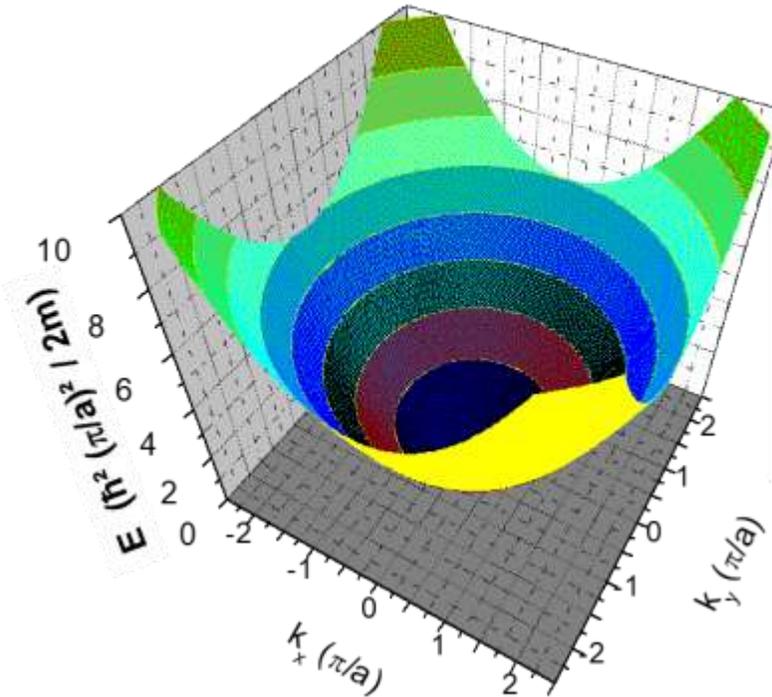
$$E_{\min} = E_{(0,0)} = E_A - \alpha - 4\beta \quad E_{\max} = E_{\left(\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}\right)} = E_A - \alpha + 4\beta$$

$$\text{Bandbreite } W = E_{\max} - E_{\min} = 8\beta$$

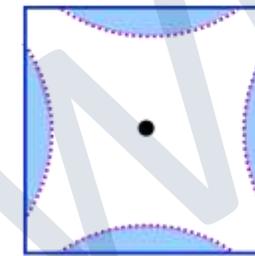


8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

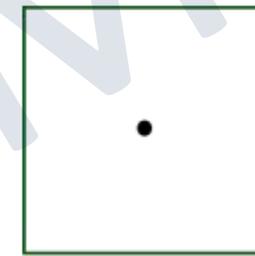
- Zum Vergleich:
Energiedispersion $E(\mathbf{k})$
von freiem Elektronengas



1. Band



2. Band



3. Band

8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Energiedispersion $E(\mathbf{k})$: **Beispiel kubisch raumzentriertes (bcc) Gitter (3D)**

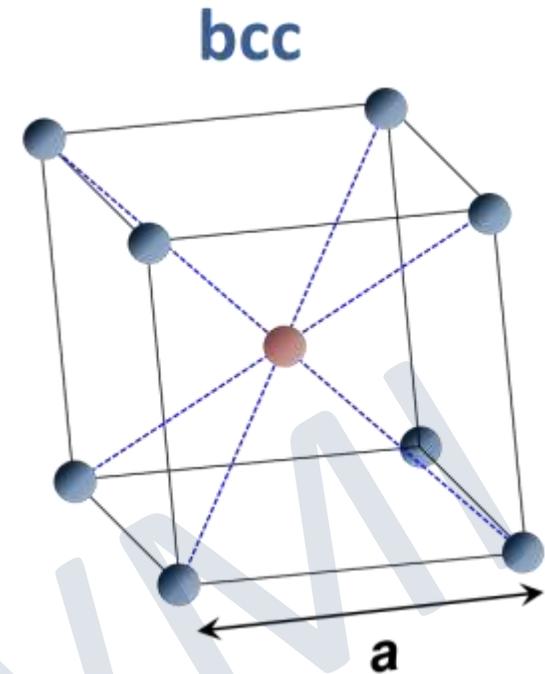
bcc Gitter: 8 nächste Nachbarn bei $\mathbf{R}_{1,2} = \left(\pm \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$, $\mathbf{R}_{3,4} = \left(\pm \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$, $\mathbf{R}_{5,6} = \left(\pm \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right)$ $\mathbf{R}_{7,8} = \left(\pm \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right)$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - \beta \sum_{\mathbf{R}'=\text{NN}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_0-\mathbf{R}')}$$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - \beta \left[e^{i k_x \cdot a/2} e^{i k_y \cdot a/2} e^{i k_z \cdot a/2} + e^{-i k_x \cdot a/2} e^{i k_y \cdot a/2} e^{i k_z \cdot a/2} + \dots \right]$$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 8\beta \left[\cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2) \right]$$

Bandbreite $W = E_{\max} - E_{\min} = 16 \beta$

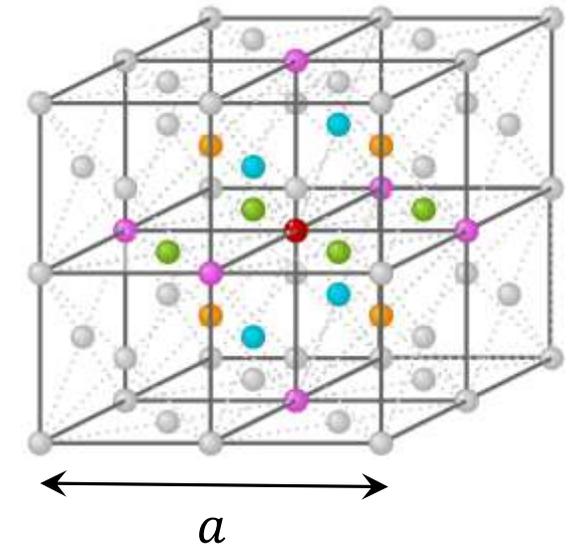


8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Energiedispersion $E(\mathbf{k})$: **Beispiel kubisch flächenzentriertes (fcc) Gitter (3D)**

fcc Gitter: **12 nächste Nachbarn** bei $\mathbf{R}_{1,2,3,4} = \left(\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, 0\right)$, $\mathbf{R}_{5,6,7,8} = \left(\pm \frac{a}{2}, 0, \pm \frac{a}{2}\right)$,
 $\mathbf{R}_{9,10,11,12} = \left(0, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}\right)$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - \beta \sum_{\mathbf{R}'=\text{NN}} e^{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}')}$$



$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - \beta [e^{i k_x a/2} e^{i k_y a/2} + e^{i k_x a/2} e^{-i k_y a/2} + e^{-i k_x a/2} e^{i k_y a/2} + e^{-i k_x a/2} e^{-i k_y a/2} + \dots]$$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 4\beta [\cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2) + \cos(k_z a/2) \cos(k_x a/2) + \cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2)]$$

Bandbreite $W = E_{\max} - E_{\min} = 24 \beta$

➔ **Bandbreite nimmt mit zunehmender Zahl der nächsten Nachbarn zu !**

8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Verhalten der Dispersion $E(\mathbf{k})$ in der Nähe des Bandminimums und Bandmaximums

Diskussion anhand der Dispersionsrelation für ein sc-Gitter: $E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 2\beta[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$

$$E_{\min} = E_{(0,0,0)} = E_A - \alpha - 6\beta \quad E_{\max} = E_{\left(\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}\right)} = E_A - \alpha + 6\beta$$

- Verhalten beim Bandminimum im Zentrum der 1. Brillouin-Zone (Γ -Punkt)

wir entwickeln die Kosinus-Funktion und erhalten

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 2\beta \left[1 - \frac{1}{2}(k_x a)^2 + 1 - \frac{1}{2}(k_y a)^2 + 1 - \frac{1}{2}(k_z a)^2 \right] = \underbrace{E_A - \alpha - 6\beta}_{= E_u} + \beta a^2 k^2$$

$$E(\mathbf{k}) = E_u + \beta a^2 k^2$$

- wir erhalten parabolische Dispersionsrelation wie bei freien Elektronen
- in Analogie zu freien Elektronen können wir eine **effektive Masse** $m^* = \hbar^2 / (\partial^2 E / \partial k^2)$ angeben

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2}$$

➔ effektive Masse kann positiv oder negativ sein, abhängig vom Vorzeichen von β

Wichtig: - WW des Elektrons mit periodischem Gitter wird in m^* gesteckt
 - man tut dann so, als ob man freies Teilchen mit einer aufgrund der WW geänderten effektiven Masse hat

8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Verhalten der Dispersion $E(\mathbf{k})$ in der Nähe des Bandminimums und Bandmaximums

Diskussion anhand der Dispersionsrelation für ein sc-Gitter: $E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 2\beta[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$

$$E_{\min} = E_{(0,0,0)} = E_A - \alpha - 6\beta \quad E_{\max} = E_{\left(\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}\right)} = E_A - \alpha + 6\beta$$

- Verhalten beim Bandmaximum am Rand der 1. Brillouin-Zone (L-Punkt)

wir entwickeln die Kosinus-Funktion bei $\mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ unter Verwendung von $Q = \left(k_x - \frac{\pi}{a}, k_y - \frac{\pi}{a}, k_z - \frac{\pi}{a}\right)$ und erhalten

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 2\beta[\cos(\pi - Q_x a) + \cos(\pi - Q_y a) + \cos(\pi - Q_z a)] = E_A - \alpha - 2\beta[-\cos(Q_x a) - \cos(Q_y a) - \cos(Q_z a)]$$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha + 2\beta \left[\left(1 - \frac{1}{2}(Q_x a)^2\right) + \left(1 - \frac{1}{2}(Q_y a)^2\right) + \left(1 - \frac{1}{2}(Q_z a)^2\right) \right]$$

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha + 6\beta - \beta a^2 [Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2] = \underbrace{E_A - \alpha + 6\beta}_{= E_o} - \beta a^2 Q^2$$

$$E(\mathbf{k}) = E_o - \beta a^2 Q^2$$

nach unten gekrümmte Parabel

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2}$$

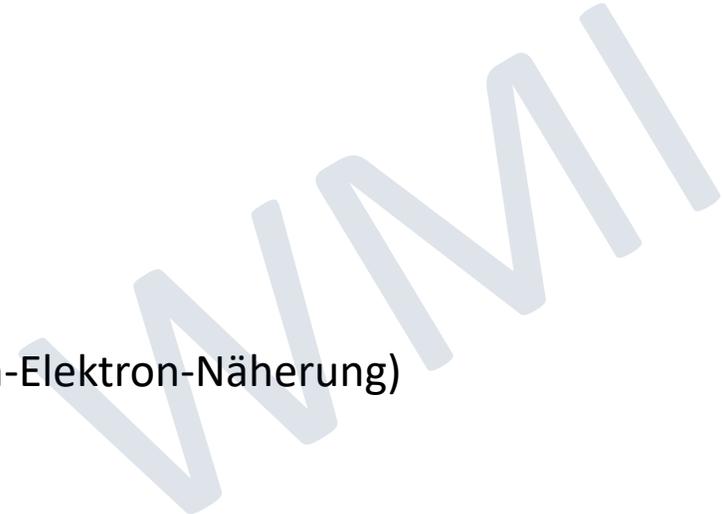
effektive Masse



8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- weitere Methoden zur Bandstrukturberechnung

- **bisher diskutiert:** zwei einfache Näherungsmethoden zur Bestimmung der Bandstruktur
- **heute:** zahlreiche verfeinerte Methoden, unterscheiden sich hinsichtlich Wahl der Basisfunktionen, Form des effektiven Kristallpotenzials,
 - orthogonalisierten ebenen Wellen (OPW: orthogonal plane wave)
 - fortgesetzte ebene Wellen (APW: augmented plane wave)
 - Methoden der Greenschen Funktionen wie z. B. die Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Methode
 - LCAO-Methode (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals)
 - LMTO-Methode (LMTO: Linear Muffin-Tin Orbital)
 - Pseudopotenzial-Methode
 -
- **immer noch schwierig:** Behandlung von korrelierten Elektronensystemen (bisher alles Ein-Elektron-Näherung)



8.3 Näherung stark gebundener Elektronen

- Hinweis zur Spin-Bahn-Kopplung

- bisher wurde Spin nicht berücksichtigt
- Bandstruktur wird ohne Spin berechnet und dann werden zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin auf die Zustände gepackt
- in Realität tritt Kopplung zwischen Spin- und Bahn-Freiheitsgrad auf → **Spin-Bahn-Kopplung**
 - ➔ genaue Diskussion folgt später bei der Behandlung von Magnetismus

WMI

- **Modell quasi-gebundener Elektronen (tight binding):** gebundene Elektronen + Hüpfen zu NN

$$\mathcal{H}\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}) = E^i(\mathbf{k})\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r})$$

$$V(\mathbf{r}) = V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) + \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$$

Lösungsansatz:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \underbrace{\phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R})}_{\text{atomare Orbitale}}$$

$\tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$ = zusätzliches Coulomb-Potenzial aller anderen Atome

Linearkombination von **atomaren Orbitalen**

- **Eigenenergien:**

$$E(\mathbf{k}) = E_A^i \cdot \alpha^i \cdot \beta^i \sum_{NN} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}')} \leftarrow k\text{-abhängig} \rightarrow \text{Dispersion}$$

Energie-Eigenwert des gebundenen Atomelektrons im i -ten Niveau

Coulomb-Integral

$$\alpha^i = - \int dV (\phi_A^i)^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$$

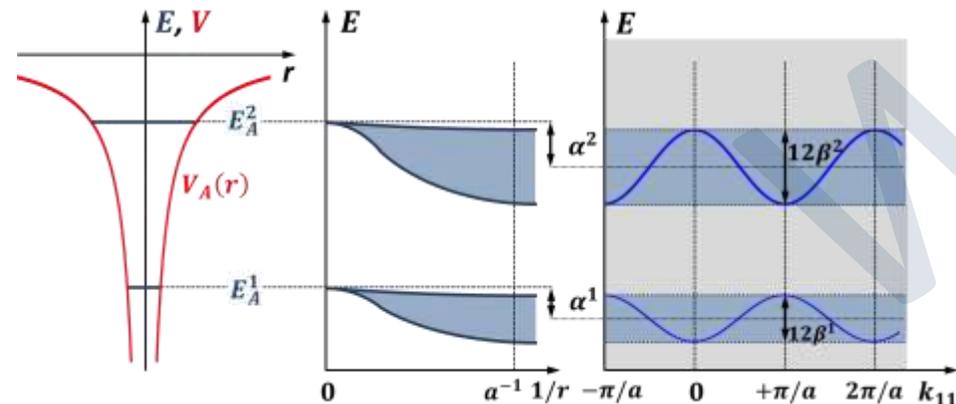
zusätzliche Coulomb-Energie durch Coulomb-Potenzial \tilde{V} aller anderen Atome

Transfer-Integral

$$\beta^i = - \int dV (\phi_A^i)^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \tilde{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) \phi_A^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$$

Änderung der Coulomb-Energie durch Hüpfen zu NN-Plätzen

- **Änderung der Energieniveaus bei Änderung des Atomabstands:**



Zusammenfassung: Teil 20, 21.01.2021/2

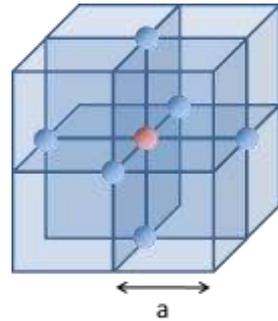
- **Tight Binding Modell:**

$$E(\mathbf{k}) = E_A^i - \alpha^i - \beta^i \sum_{NN} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')}$$

- **Beispiel: kubische Gitter**

3D, sc:

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 2\beta [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

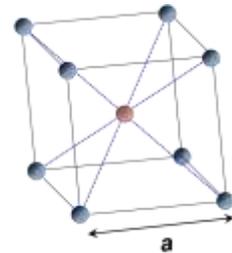


6NN, Bandbreite: 12 β

$$\mathbf{R}_{1,2} = (\pm a, 0, 0), \quad \mathbf{R}_{3,4} = (0, \pm a, 0), \\ \mathbf{R}_{5,6} = (0, 0, \pm a)$$

3D, bcc:

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 8\beta [\cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2)]$$

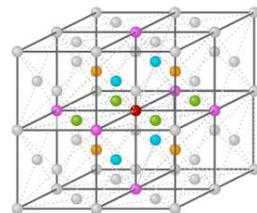


8NN, Bandbreite: 16 β

$$\mathbf{R}_{1,2} = \left(\pm \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{R}_{3,4} = \left(\pm \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right), \\ \mathbf{R}_{5,6} = \left(\pm \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{R}_{7,8} = \left(\pm \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2} \right)$$

3D, fcc:

$$E(\mathbf{k}) = E_A - \alpha - 4\beta [\cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2) + \cos(k_z a/2) \cos(k_x a/2) + \cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2)]$$



12NN, Bandbreite: 24 β

$$\mathbf{R}_{1,2,3,4} = \left(\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, 0 \right), \quad \mathbf{R}_{5,6,7,8} = \left(\pm \frac{a}{2}, 0, \pm \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{R}_{9,10,11,12} = \left(0, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2} \right)$$

2D, sc

