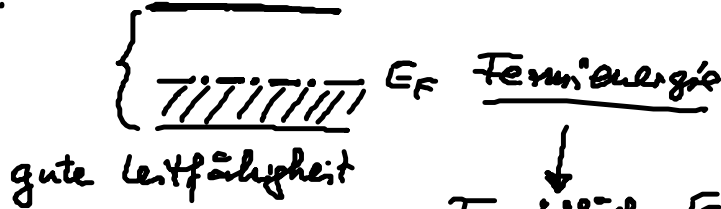


4.4 Bandstruktur von Kristallen

abgeschlossene Schalen des Einzelatoms \rightarrow volle Bänder

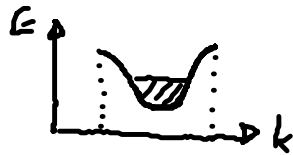
Bänder der Valenzelektronen \rightarrow (i) nicht voll a) Metall
 \rightarrow (ii) voll $\begin{cases} \text{b) Halbleiter} \\ \text{c) Isolator} \end{cases}$

a) Metall : $T = 0$



\downarrow
 Fermifläche $E(\mathbf{k}) = E_F$ im \mathbf{k} -Raum
 wichtige Größe zur Charakterisierung
 von Metallen

z.B. Alkali-Metalle (Na): 1 Valenzel. (3s), aber 2 Zustände (4s)

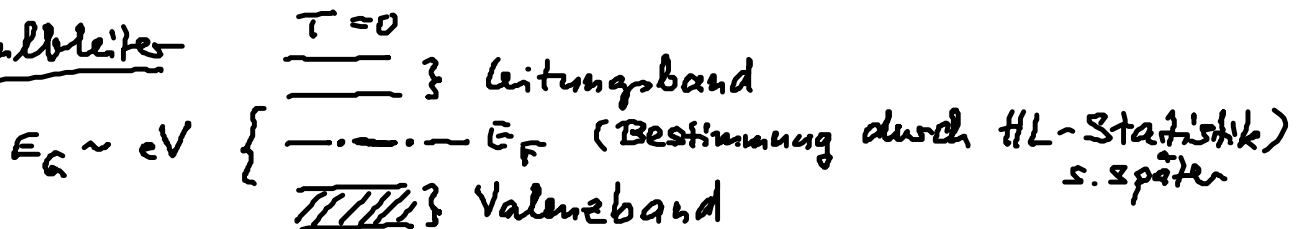


\Rightarrow s-Band halbvoll

Fermifläche \approx Kugel (fast freie El.)

Übergangsmetalle (Fe, Co, Ni): zahlreiche schmale
 d-Bänder (nicht voll)

b) Halbleiter



- volle Valenzband trägt nicht bei zur Leitfähigkeit
- therm./opt. Anregung von Elektr. über E_G \Rightarrow Leitfähigkeit steigt mit T



- wichtig: Eigenschaften in der Nähe der Bandkanten:

$$E(\underline{k}) \approx E(k_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 t_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} (k-k_0)_\alpha (k-k_0)_\beta$$

eff. Massentensor m^*

Flächen konstanter Energie: Ellipsoide

Klassifizierung: direkte Bandlücke \rightsquigarrow

indirekte Bandlücke \rightsquigarrow



$\left\{ \begin{array}{l} \text{GaAs} \\ \text{nielle} \\ \text{III-V} \\ \text{Ge, Si} \end{array} \right.$

c) Isolator

=

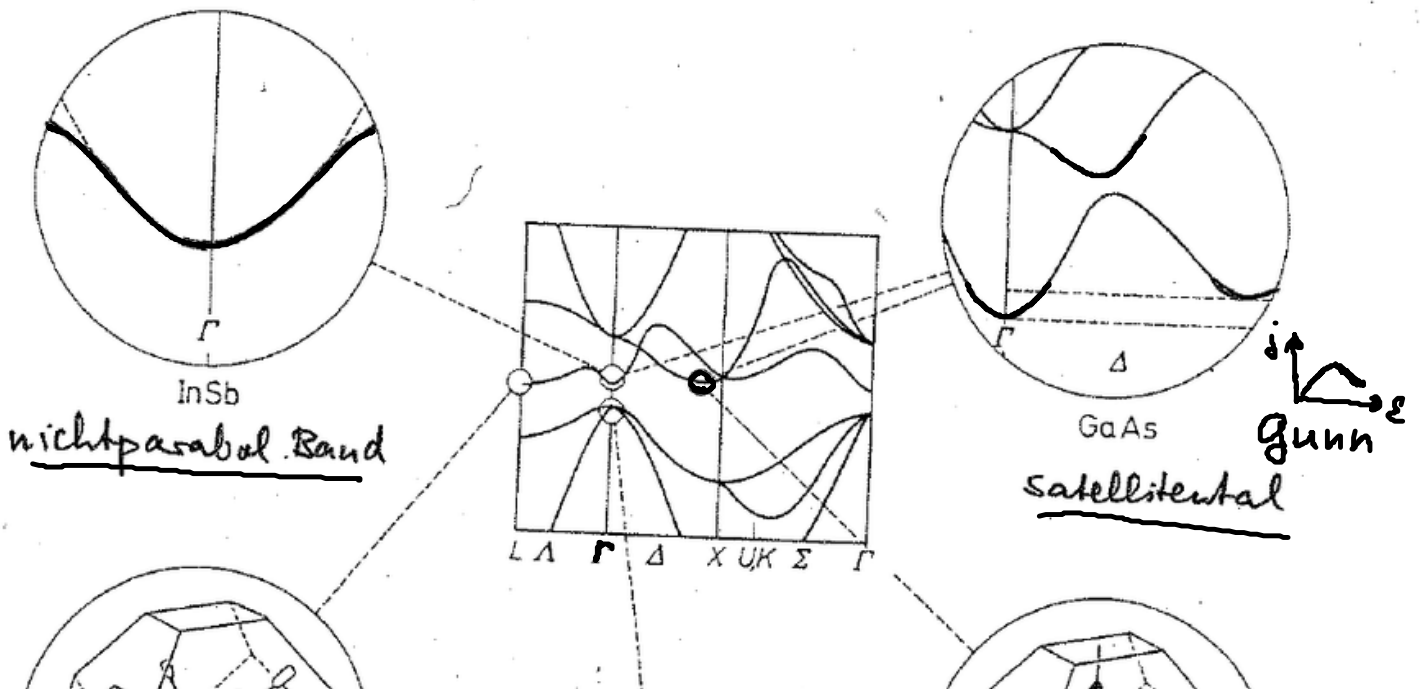
$E_G \sim 10 \text{ eV}$

III

nur opt. Anregung

keine Leitfähigkeit

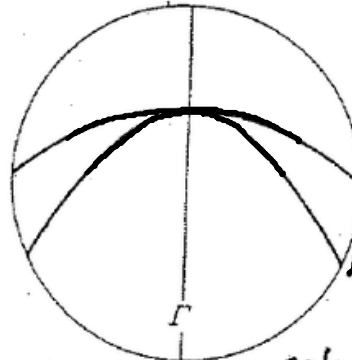
Bandstruktur von Halbleitern:





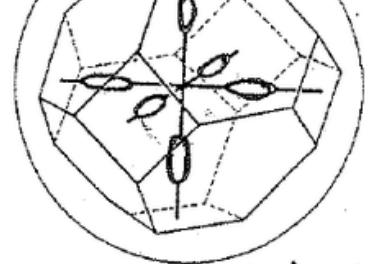
Ge

indirekte Lücke:
 anisotrope Massen,
 8 äquivalente Täler



IV, III-V, ...

schweres
leichtes } Loch

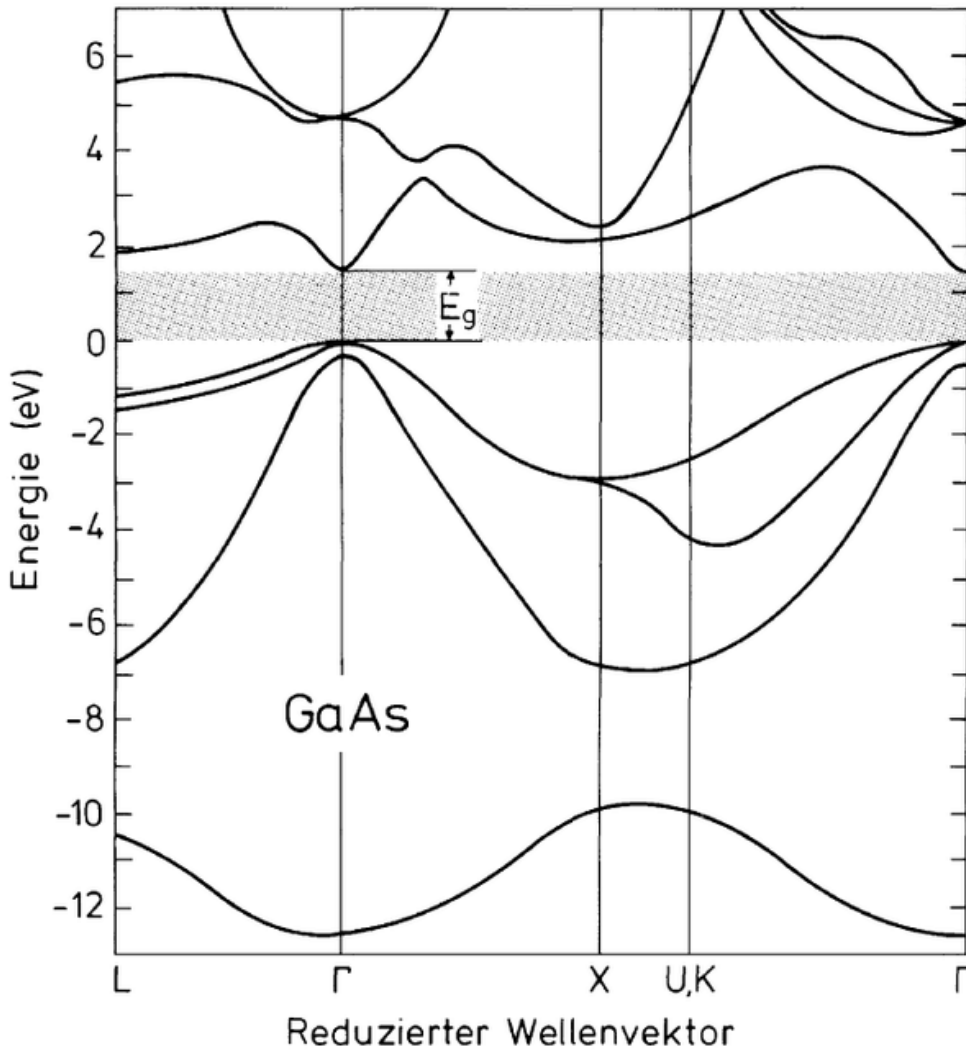


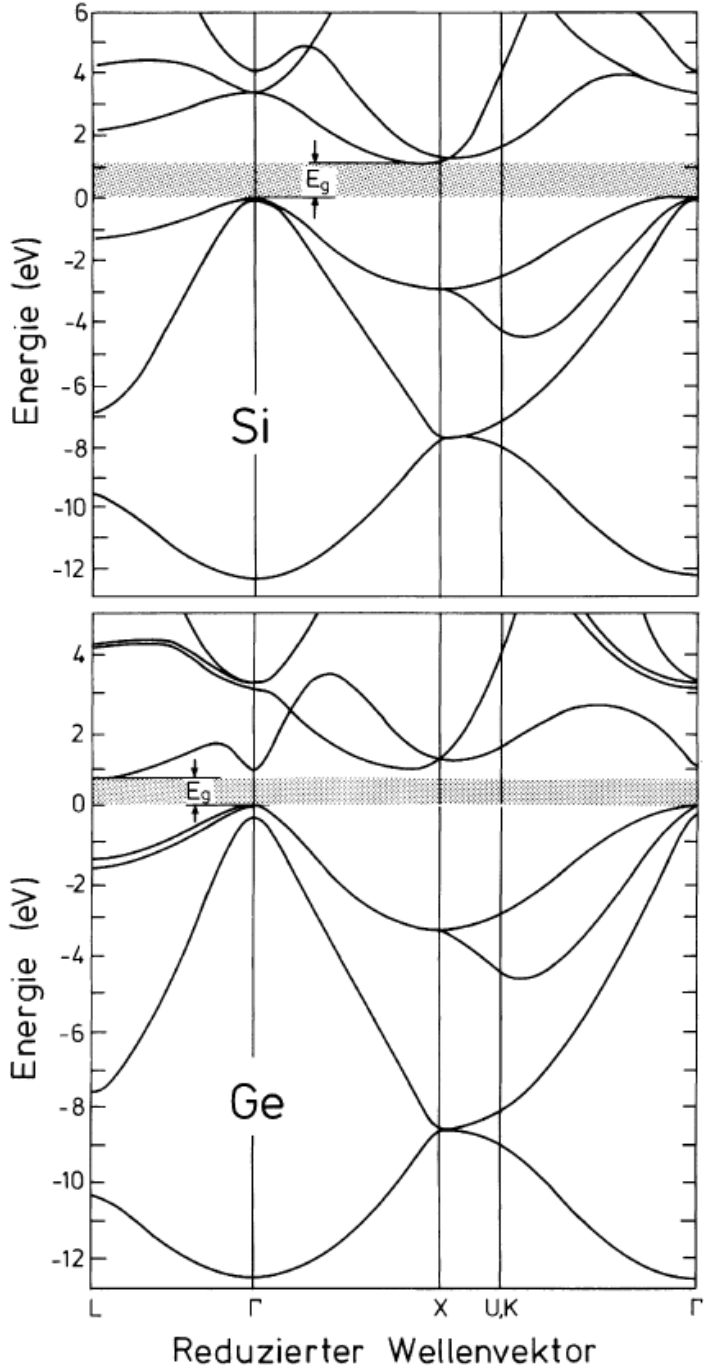
Si indir. Lücke
 6 äquivalente Täler
 (Energie-Ellipsoide)

hh im Valenzband
 lh im Valenzband

Abb. 39. Die wichtigsten Details der Bandstruktur eines Halbleiters

(Madelung)





4.5 Hartree-Fock-Näherung

Ziel: Die Elektron-Elektron-WW soll in selbst-konsistenter Weise im Pot. $V(\underline{r})$ der Einteilchen-Schrödinger-ge.

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(\underline{r}) \right] \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = E(\underline{k}) \varphi_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

berücksichtigt werden.

Ausgangspunkt

$$H_E \phi(r_1, \dots, r_N) = E \phi(r_1, \dots, r_N) \quad \begin{array}{l} N\text{-Elektronen} \\ - qe \end{array}$$

mit

$$H_E = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right)}_{H_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}}_{H_{ij}}$$

Produktansatz:

$$\phi(r_1, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i)$$

Wegen H_{ij} separiert die Schrödingergl. nicht!

$\Rightarrow \phi$ ist kein Energie-Eigenzustand

Energie-Erwartungswert:

$$\langle \phi | H_E | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N \left(\langle \varphi_1 | \dots \langle \varphi_i | \dots \langle \varphi_N | \right) H_i \left(| \varphi_1 \rangle \dots | \varphi_i \rangle \dots | \varphi_N \rangle \right) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N \left(\langle \varphi_1 | \dots \langle \varphi_i | \dots \langle \varphi_j | \dots \right) \frac{1}{|r_i - r_j|} \left(| \varphi_1 \rangle \dots | \varphi_i \rangle \dots | \varphi_j \rangle \dots \right)$$

$$\langle \phi | H_E | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | H_i | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \langle \varphi_i | \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_i \rangle | \varphi_j \rangle$$

Variationsverfahren: $E \leq \langle \phi | H_E | \phi \rangle$ ($\langle \phi | \phi \rangle = 1$!)
Grundzustand!

Minimum von $\langle \phi | H_E | \phi \rangle$ durch Variation der $\langle \varphi_i |$
unter der Nebenbed. $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1$ (Lagrange-Par. E_i)

$$\delta \left(\langle \phi | H_E | \phi \rangle - \sum_i E_i (\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1) \right) = 0$$

$$\sum_i \langle \delta \varphi_i | H_i | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \left(\langle \delta \varphi_i | \langle \varphi_j | + \langle \varphi_i | \langle \delta \varphi_j | \right) \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_i \rangle | \varphi_j \rangle - \sum_i E_i \langle \delta \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0$$

$$\sum_i \langle \delta \varphi_i | \left\{ H_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \langle \varphi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_j \rangle - E_i \right\} | \varphi_i \rangle = 0$$

für alle Variationen $\langle \delta \varphi_i |$

$$\Rightarrow \left[H_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \varphi_j | \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} | \varphi_j \rangle \right] | \varphi_i \rangle = E_i | \varphi_i \rangle$$

in Ortsdarstellung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int d^3r' \frac{|\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r} - \underline{r}'|} \right] \varphi_i(\underline{r}) = E_i \varphi_i(\underline{r})$$

Hartree-GE. (nichtlinear in φ_i !)

beschreibt 1 Elektron (i) im Pot. $V(\underline{r})$ der Gitterionen und im Coulomb-Pot. der Ladungsdichte $-e \sum_j |\varphi_j|^2$ der anderen Elektronen $j (\neq i)$.

\Rightarrow mean field - Näherung

Erweiterung: Pauli-Prinzip (Elektronen sind ununterscheidbar, Fermionen)

Total antisymm. N -Elektronen-Wellenfkt.:

$$| \Phi \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} | \varphi_1 \rangle_1 & | \varphi_1 \rangle_2 & \dots & | \varphi_1 \rangle_N \\ | \varphi_2 \rangle_1 & | \varphi_2 \rangle_2 & \dots & | \varphi_2 \rangle_N \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ | \varphi_N \rangle_1 & | \varphi_N \rangle_2 & \dots & | \varphi_N \rangle_N \end{vmatrix} = \sqrt{N!} \hat{A} (| \varphi_1 \rangle_1 \dots \varphi_N \rangle_N)$$

Slater-Determinante

(Det. verschwindet, wenn 2 Zeilen gleich sind \Rightarrow Pauli-Prinzip)

Ortsdarstellung:

$$\Phi(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\underline{r}_1) & \varphi_2(\underline{r}_2) & \dots & \varphi_1(\underline{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(\underline{r}_1) & \varphi_N(\underline{r}_2) & \dots & \varphi_N(\underline{r}_N) \end{vmatrix}$$

Normierung: $1 = f_N^2 \langle \varphi_1 \dots \varphi_N | \hat{A} \hat{A} | \varphi_1 \dots \varphi_N \rangle$
 \hat{A} (Antisymm. op. = $\frac{1}{N!} | \dots |$)
 ist Projektor

$$= \frac{f_N^2}{N!} \begin{vmatrix} \underbrace{\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle}_1 & \underbrace{\langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle}_0 & \dots & \underbrace{\langle \varphi_N | \varphi_1 \rangle}_0 \\ \vdots & & & \\ \underbrace{\langle \varphi_1 | \varphi_N \rangle}_0 & \underbrace{\langle \varphi_2 | \varphi_N \rangle}_0 & \dots & \underbrace{\langle \varphi_N | \varphi_N \rangle}_1 \end{vmatrix}$$

$$\Rightarrow f_N = \sqrt{N!}$$

1 wegen Orthogonalität der φ_i .