

4.4 Bandstruktur von Kristallen

abgedichtete Schalen des Einzelatoms \rightarrow volle Bänder

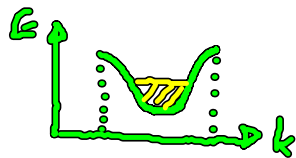
Bänder der Valenzelektronen \rightarrow (i) nicht voll a) Metall
 \rightarrow (ii) voll { b) Halbleiter
 { c) Isolator

a) Metall : $T=0$



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

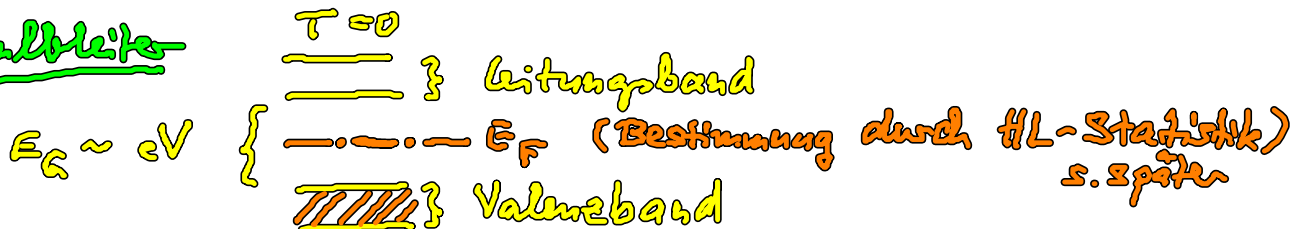
z.B. Alkali-Metalle (Na): 1 Valenzel. (3s), aber 2 Zustände (4s)



\Rightarrow s-Band halbvoll
 Fermifläche \approx Kugel (fast freie El.)

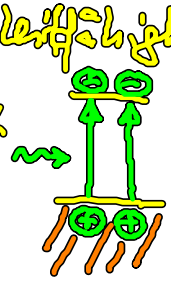
Übergangsmetalle (Fe, Co, Ni): zahlreiche schmale
 d-Bänder (nicht voll)

b) Halbleiter



- volle Valenzband trifft nicht bei zur Leitfähigkeit
- therm./opt. Anregung von Electr. über E_G

\Rightarrow Leitfähigkeit steigt mit T



- wichtig: Eigenschaften in der Nähe der Bandkanten:

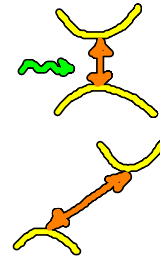
$$E(\mathbf{k}) \approx E(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 t_{\alpha\beta}^2 \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} (\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)_{\alpha} (\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)_{\beta}$$

eff. Massentemer m^*

Flächen konstanter Energie: Ellipsoide

Klassifizierung: direkte Bandlücke

indirekte Bandlücke



GeAs
{ viele
II-V
Ge, Si

c) Isolator

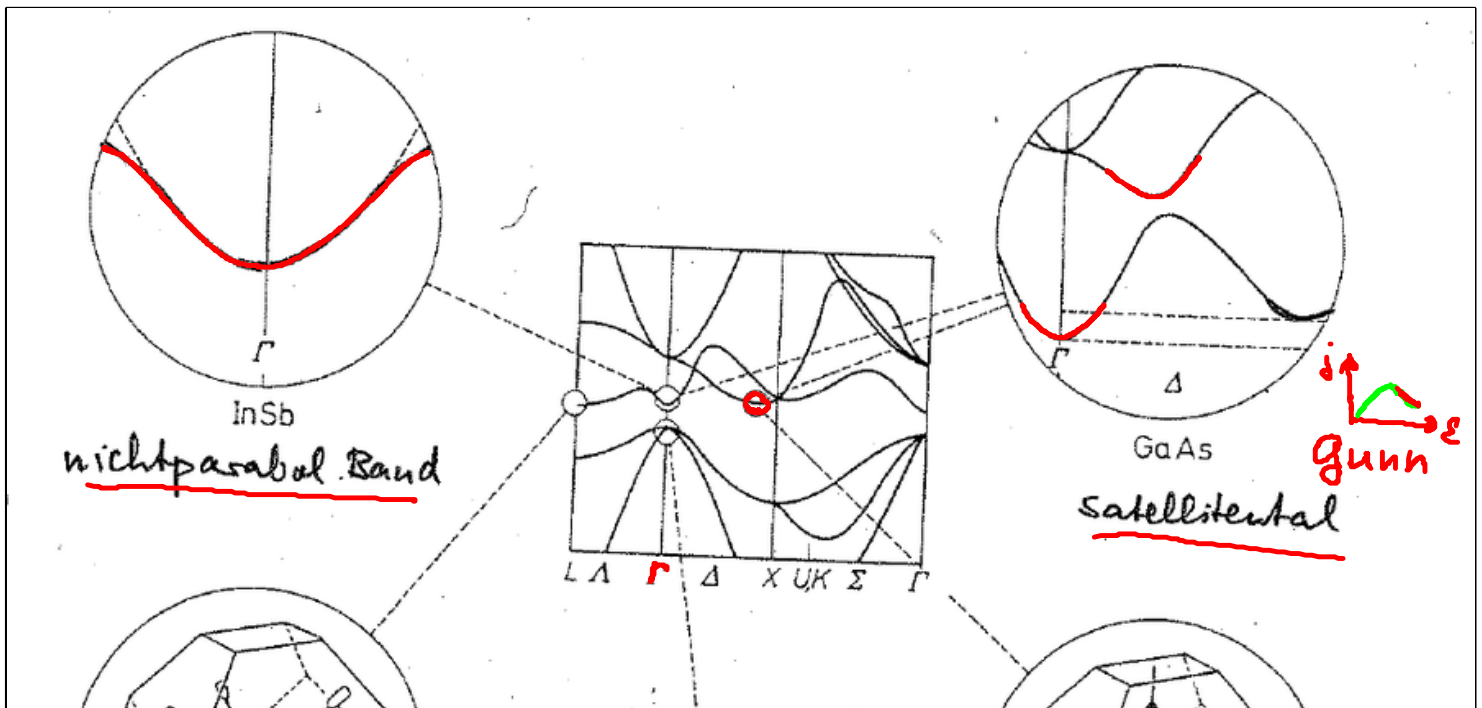
=

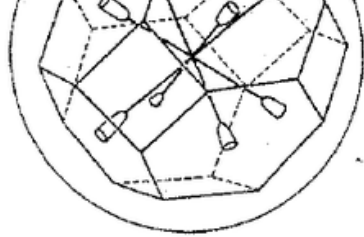
} $E_G \sim 10\text{eV}$

keine Leitfähigkeit

nur opt. Anregung

Bandstruktur von Halbleitern:





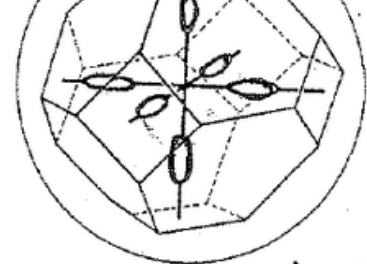
Ge

indirekte Lücke:
anisotrope Massen,
8 äquivalente Täler



IV, III-V, ...

schweres
leichtes } Loch

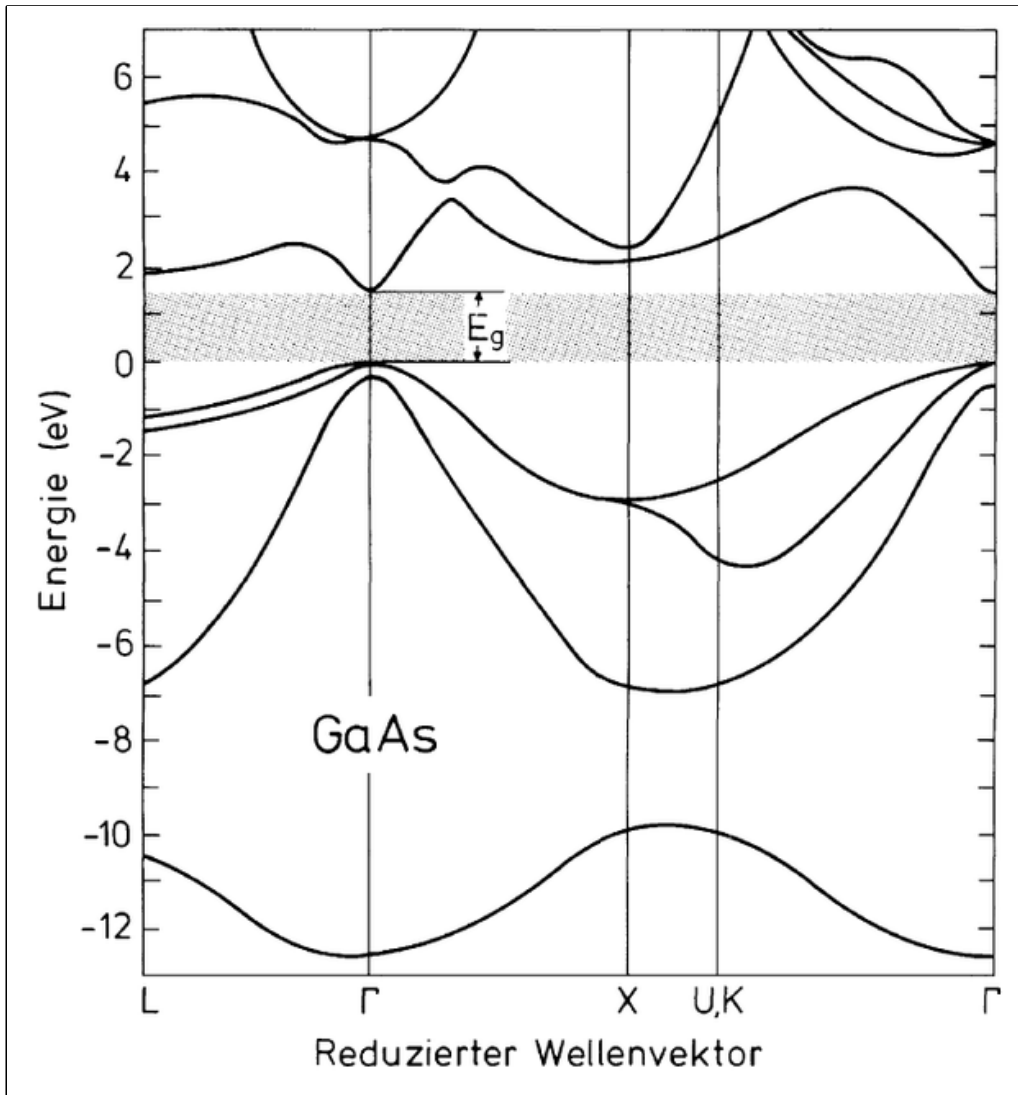


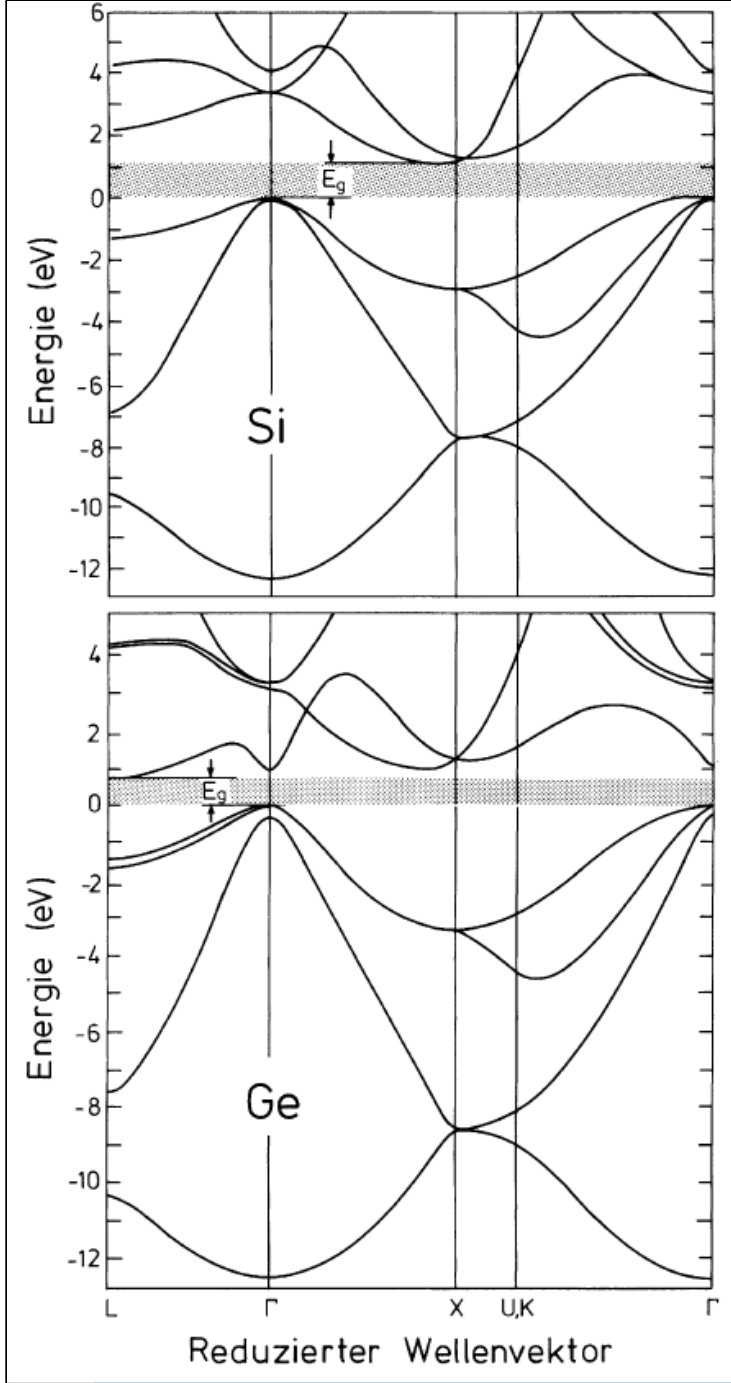
Si indirekte Lücke
6 äquivalente Täler
(Energie-Ellipsoide)

hh im Valenzband
lh im Valenzband

(Modellung)

Abb. 39. Die wichtigsten Details der Bandstruktur eines Halbleiters





4.5 Hartree-Fock-Näherung

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

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

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-Erwertungswert:

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

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

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)

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

$$\sum_i \langle \delta \varphi_i | H_i | \varphi_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ij} (\langle \delta \varphi_i | \langle \varphi_j | + \langle \varphi_i | \langle \delta \varphi_j |) \frac{1}{|r_i - r_j|} | \varphi_i \rangle | \varphi_j \rangle$$

$$- \sum_i E_i \langle \delta \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0$$

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

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

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

in Ortsdarstellung:

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

Hartree-Gl. (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 $j (\neq i)$.

⇒ 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} (Antisymmetrie.op. = $\frac{1}{N!} | \dots |$)
 ist Projektor

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

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

1 wegen Orthogonalität der φ_i .