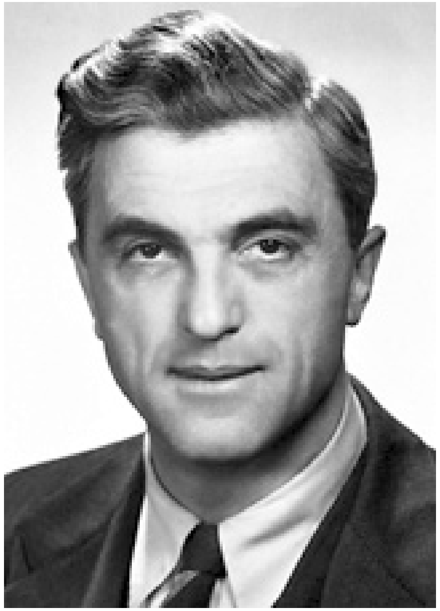
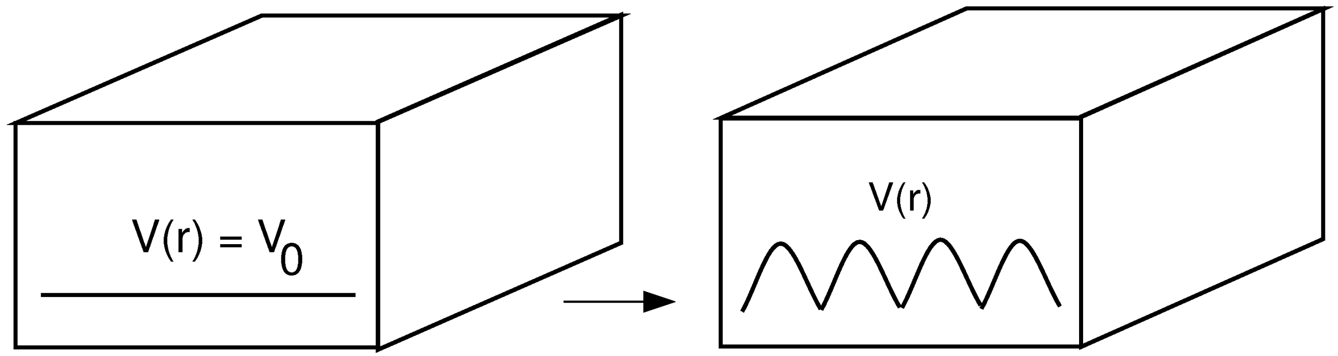
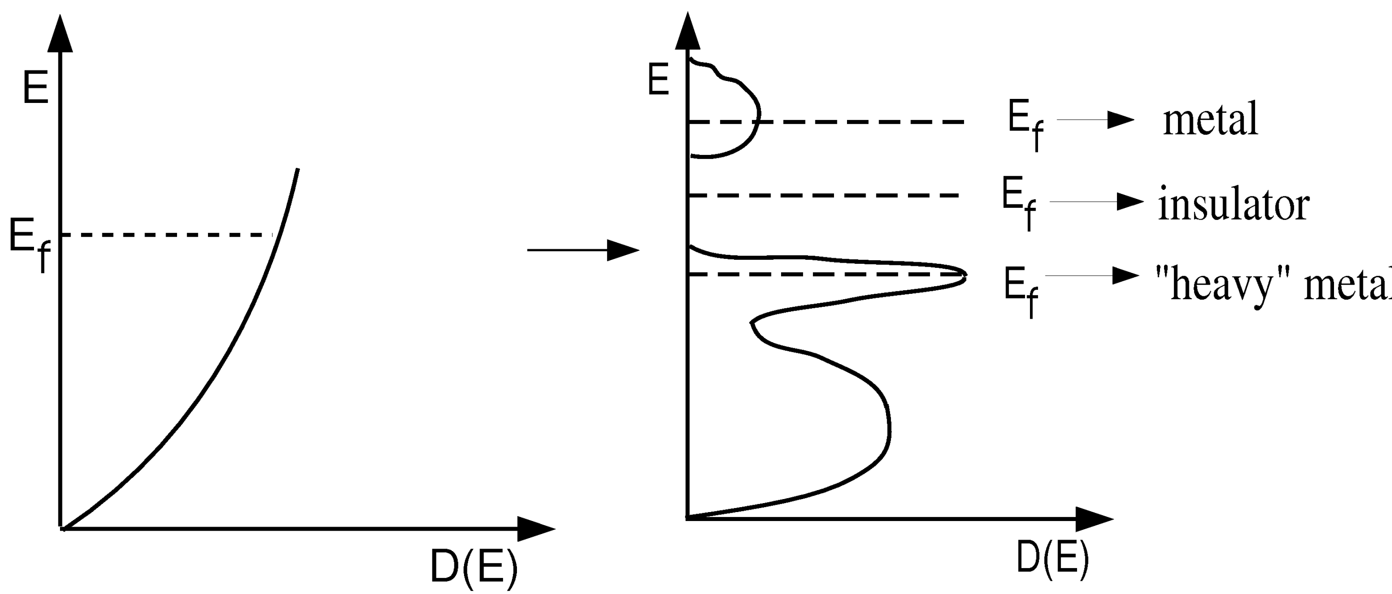
The Electronic Band Structure of Solids

Felix Bloch & John C. Slater
(1905 – 1983) (1900 - 1976)



Free electrons -FLT → Band Structure





$$H\Psi_n = \Psi E_n = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_n \qquad H\Psi_n = \Psi E_n = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - V(r)\right)\Psi_n$$

Symmetry of Ψ(r)

Due to the translational symmetry of the lattice V (r) is periodic

$$V(\mathsf{r}) = V(\mathsf{r} + \mathsf{r}_n), \qquad \mathsf{r}_n = n_1\mathsf{a}_1 + n_2\mathsf{a}_2 + n_3\mathsf{a}_3$$

and may then be expanded in a Fourier expansion

$$V(r) = \sum_{\mathsf{G}} V_{\mathsf{G}}\, e^{i\mathsf{G}\cdot\mathsf{r}}, \qquad \mathsf{G} = h\mathsf{g}_1 + k\mathsf{g}_2 + l\mathsf{g}_3$$

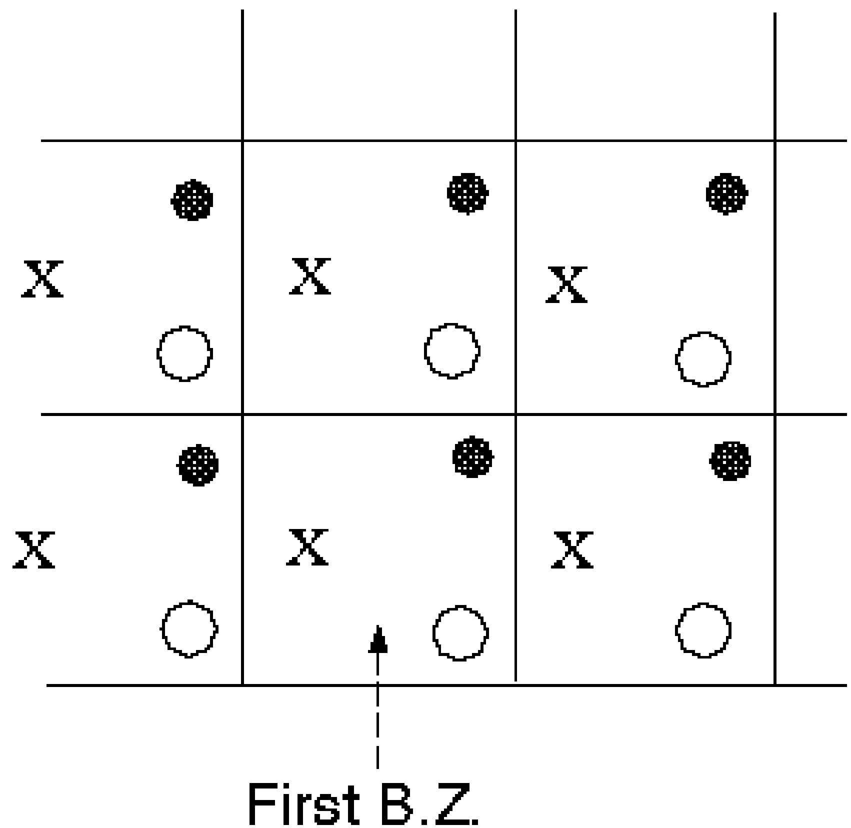
Since $\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}_n = 2\pi m$ $(m \in Z)$ guarantees $V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{r}_n)$ and letting $\psi(\mathsf{r}) = \sum_{\mathsf{k}} C_{\mathsf{k}} e^{i\mathsf{k}\cdot\mathsf{r}}$ the Schroedinger equation becomes

$$\sum_{\mathsf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_{\mathsf{k}} e^{i\mathsf{k}\cdot\mathsf{r}} + \sum_{\mathsf{k}'\mathsf{G}} C_{\mathsf{k}'} V_{\mathsf{G}}\, e^{i(\mathsf{k}'+\mathsf{G})\cdot\mathsf{r}} = E \sum_{\mathsf{k}} C_{\mathsf{k}} e^{i\mathsf{k}\cdot\mathsf{r}}, \qquad \mathsf{k}' \to \mathsf{k} - \mathsf{G}$$

$$\sum_{\mathsf{k}} e^{i\mathsf{k}\cdot\mathsf{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\mathsf{k}} + \sum_{\mathsf{G}} V_{\mathsf{G}}\, C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}} \right\} = 0 \forall \mathsf{r}$$

Since this is true for any ***r***, it must be that

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\mathsf{k}} + \sum_{\mathsf{G}} V_{\mathsf{G}}\, C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}} = 0, \qquad \forall \mathsf{k}$$



$$\psi_{\mathsf{k}}(\mathsf{r}) = \sum_{\mathsf{G}} C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}}\, e^{i(\mathsf{k}-\mathsf{G})\cdot\mathsf{r}} = \left(\sum_{\mathsf{G}} C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}}\, e^{-i\mathsf{G}\cdot\mathsf{r}}\right) e^{i\mathsf{k}\cdot\mathsf{r}}$$

$$\psi_{\mathsf{k}}(\mathsf{r}) = U_{\mathsf{k}}(\mathsf{r}) e^{i\mathsf{k}\cdot\mathsf{r}}, \qquad \text{where } U_{\mathsf{k}}(\mathsf{r}) = U_{\mathsf{k}}(\mathsf{r} + \mathsf{r}_n)$$

Bloch's Theorem

$$\psi_{\mathsf{k}}(\mathsf{r}) = U_{\mathsf{k}}(\mathsf{r}) e^{i\mathsf{k}\cdot\mathsf{r}}, \qquad \text{where } U_{\mathsf{k}}(\mathsf{r}) = U_{\mathsf{k}}(\mathsf{r} + \mathsf{r}_n)$$

$$\begin{aligned} \psi_{\mathsf{k}+\mathsf{G}}(\mathsf{r}) &= \sum_{\mathsf{G}'} C_{\mathsf{k}+\mathsf{G}-\mathsf{G}'} e^{-i(\mathsf{G}'-\mathsf{k}-\mathsf{G})\cdot\mathsf{r}} = \left(\sum_{\mathsf{G}''} C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}''} e^{-i\mathsf{G}''\cdot\mathsf{r}}\right) e^{i\mathsf{k}\cdot\mathsf{r}} \\ &= \psi_{\mathsf{k}}(\mathsf{r}), \qquad \text{where } \mathsf{G}'' \equiv \mathsf{G}' - \mathsf{G} \end{aligned}$$

And as a result

$$H\psi_{\mathsf{k}} = E(\mathsf{k})\psi_{\mathsf{k}} \quad \Rightarrow \quad H\psi_{\mathsf{k}+\mathsf{G}} = E(\mathsf{k}+\mathsf{G})\psi_{\mathsf{k}+\mathsf{G}}$$

$$= \quad H\psi_{\mathsf{k}} = E(\mathsf{k}+\mathsf{G})\psi_{\mathsf{k}+\mathsf{G}}$$

⇒ ***E(k + G) = E(k)*** : *E(k)* is periodic then since both $\psi_k(\mathbf{r})$ and *E(**k**)* are periodic in reciprocal space, one only needs knowledge of them in the first BZ to know them everywhere.

The nearly free Electron Approximation

If the potential is weak, $V_G \approx 0 \quad \forall$ G, then we may solve the $V_G = 0$ problem, subject to our constraints of periodicity, and treat V_G as a perturbation.

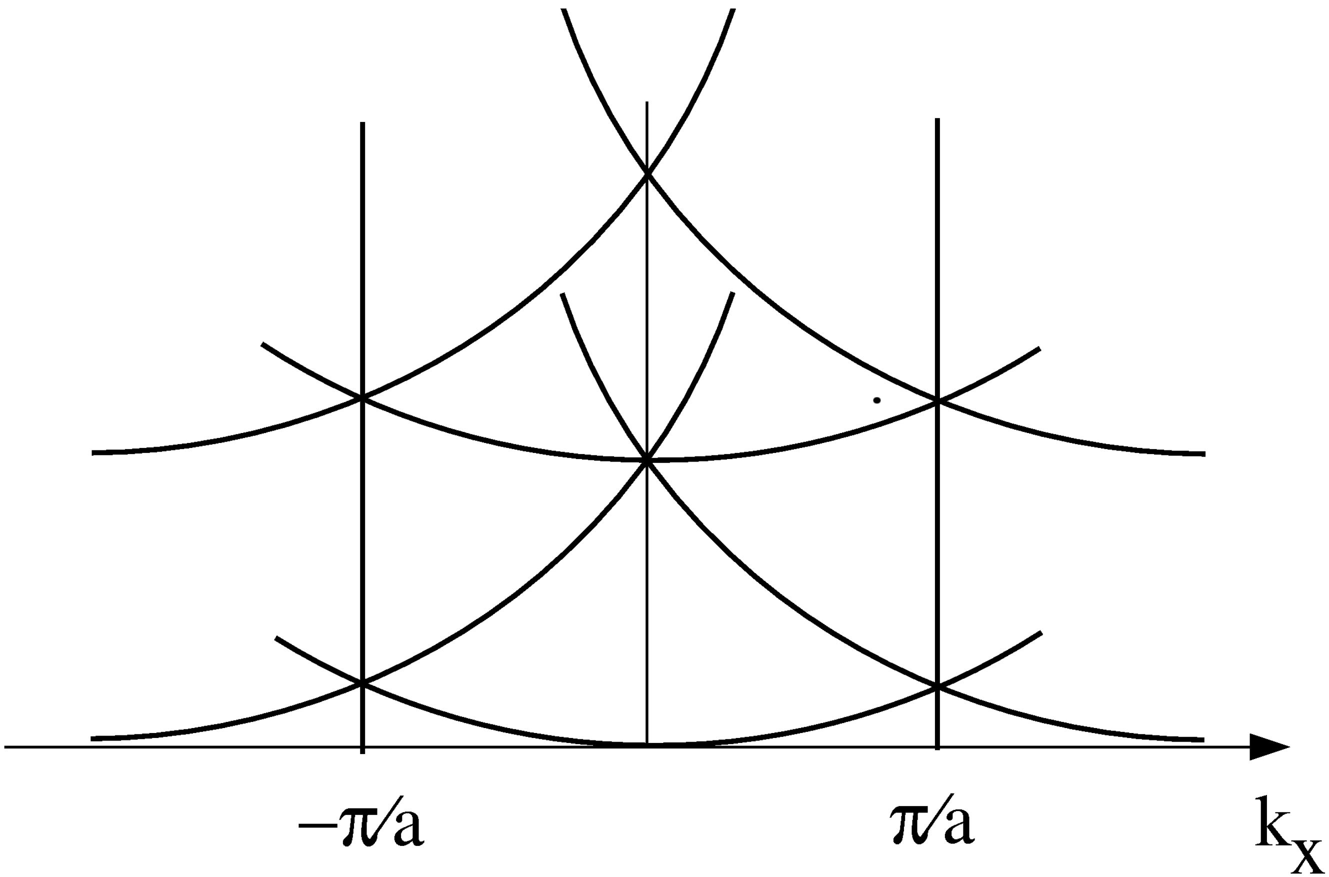
$V_{G=0}$

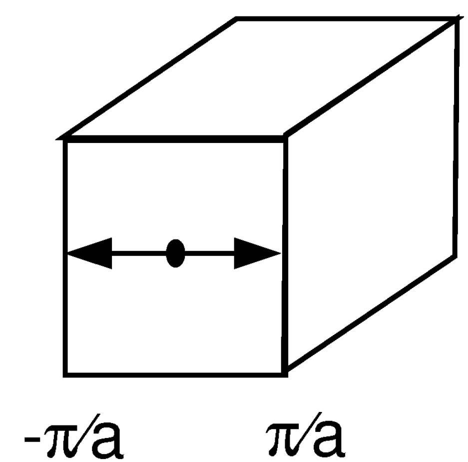
$$E(\mathsf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathsf{k}^2}{2m} \qquad \text{free electron}$$

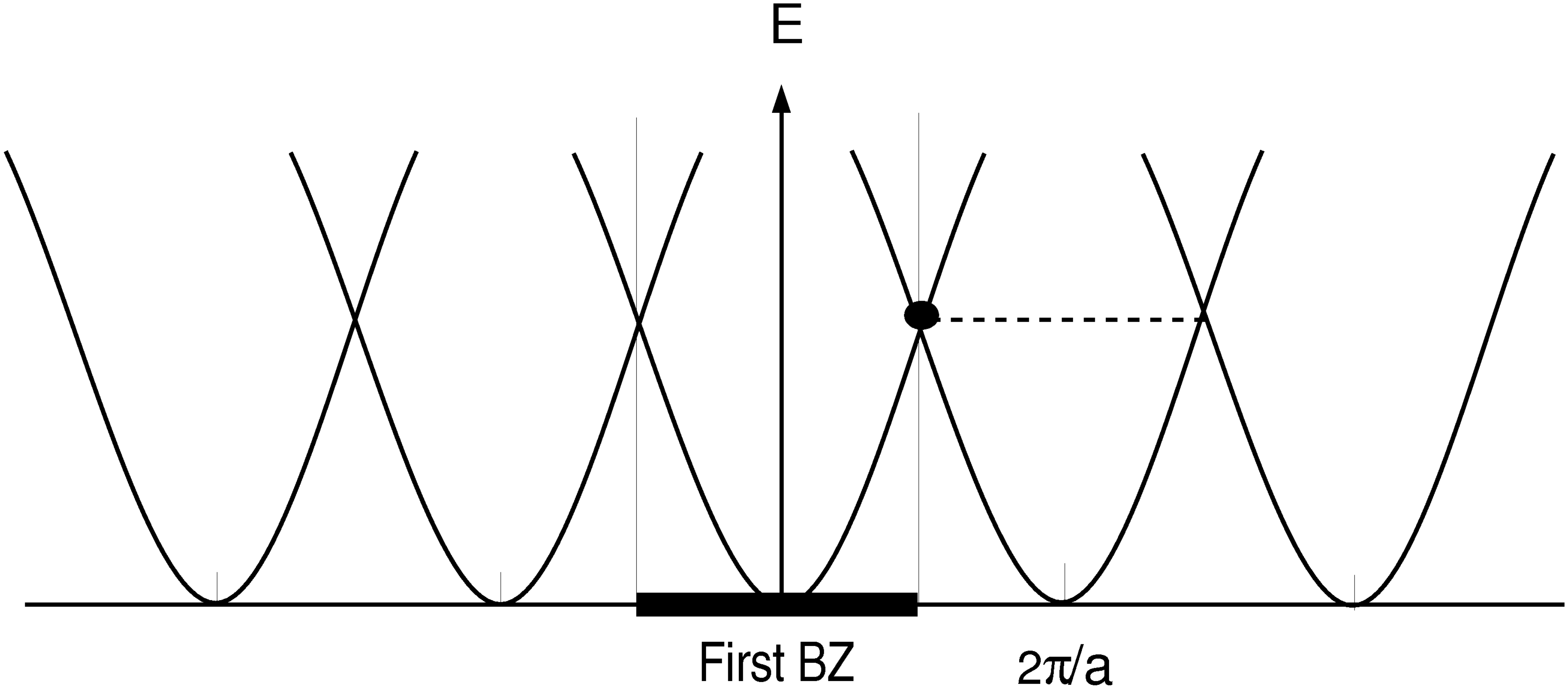
$V_{G\neq 0}$

$$E(\mathsf{k}) = E(\mathsf{k} + \mathsf{G}) \approx \frac{\hbar^2}{2m} |\mathsf{k} + \mathsf{G}|^2$$

3-D cubic lattice the energy band structure along k_x ($k_y = k_z = 0$)







An electron state with $k=\pi/a$ will involve at least the two ***G*** values *G=0, 2π* . Of course, the exact solution must involve all ***G*** since

$$\left(\frac{\hbar^2 \mathsf{k}^2}{2m} - E_{\mathsf{k}}\right) C_{\mathsf{k}} + \sum_{\mathsf{G}} V_{\mathsf{G}}\, C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}} = 0$$

We can generally take $V_0=0$ since this just sets a zero for the potential. Then, those ***G*** for which $E_{\mathsf{k}} = E_{\mathsf{k}-\mathsf{G}} \approx \frac{\hbar^2 \mathsf{k}^2}{2m}$ are going to give the largest contribution since

$$C_{\mathsf{k}} = \sum_{\mathsf{G}} V_{\mathsf{G}} \frac{C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}}}{\frac{\hbar^2 \mathsf{k}^2}{2m} - E_{\mathsf{k}-\mathsf{G}}}$$

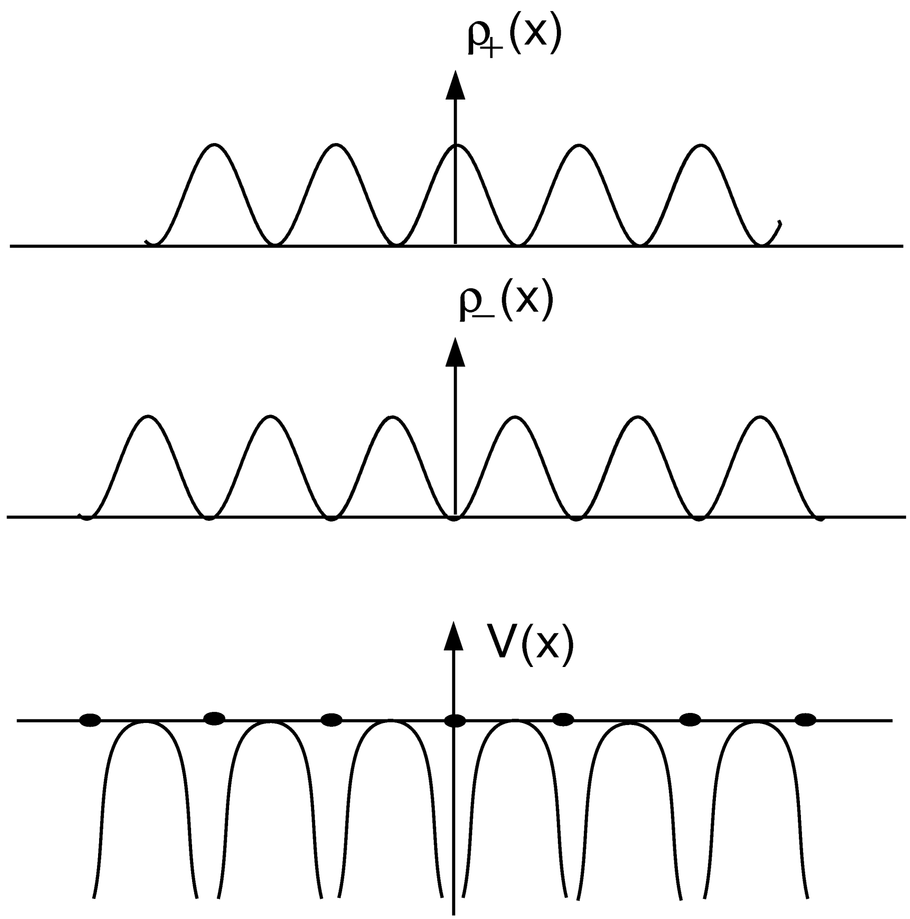
$$C_{\mathsf{k}} \sim V_{\mathsf{G}_1} \frac{C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}_1}}{\frac{\hbar^2 \mathsf{k}^2}{2m} - E_{\mathsf{k}-\mathsf{G}_1}}$$

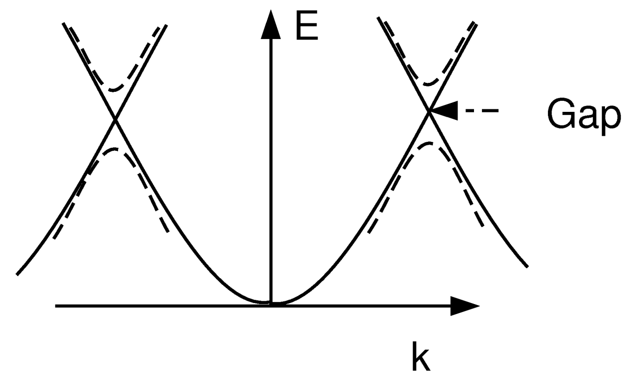
$$C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}_1} = \sum_{\mathsf{G}} V_{\mathsf{G}} \frac{C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}_1-\mathsf{G}}}{\frac{\hbar^2 \mathsf{k}^2}{2m} - E_{\mathsf{k}-\mathsf{G}-\mathsf{G}_1}}$$

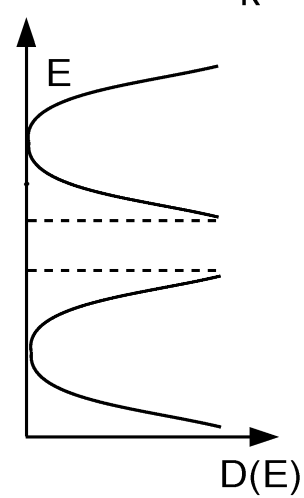
$$C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}_1} \sim V_{-\mathsf{G}_1} \frac{C_{\mathsf{k}}}{\frac{\hbar^2 \mathsf{k}^2}{2m} - E_{\mathsf{k}}}$$

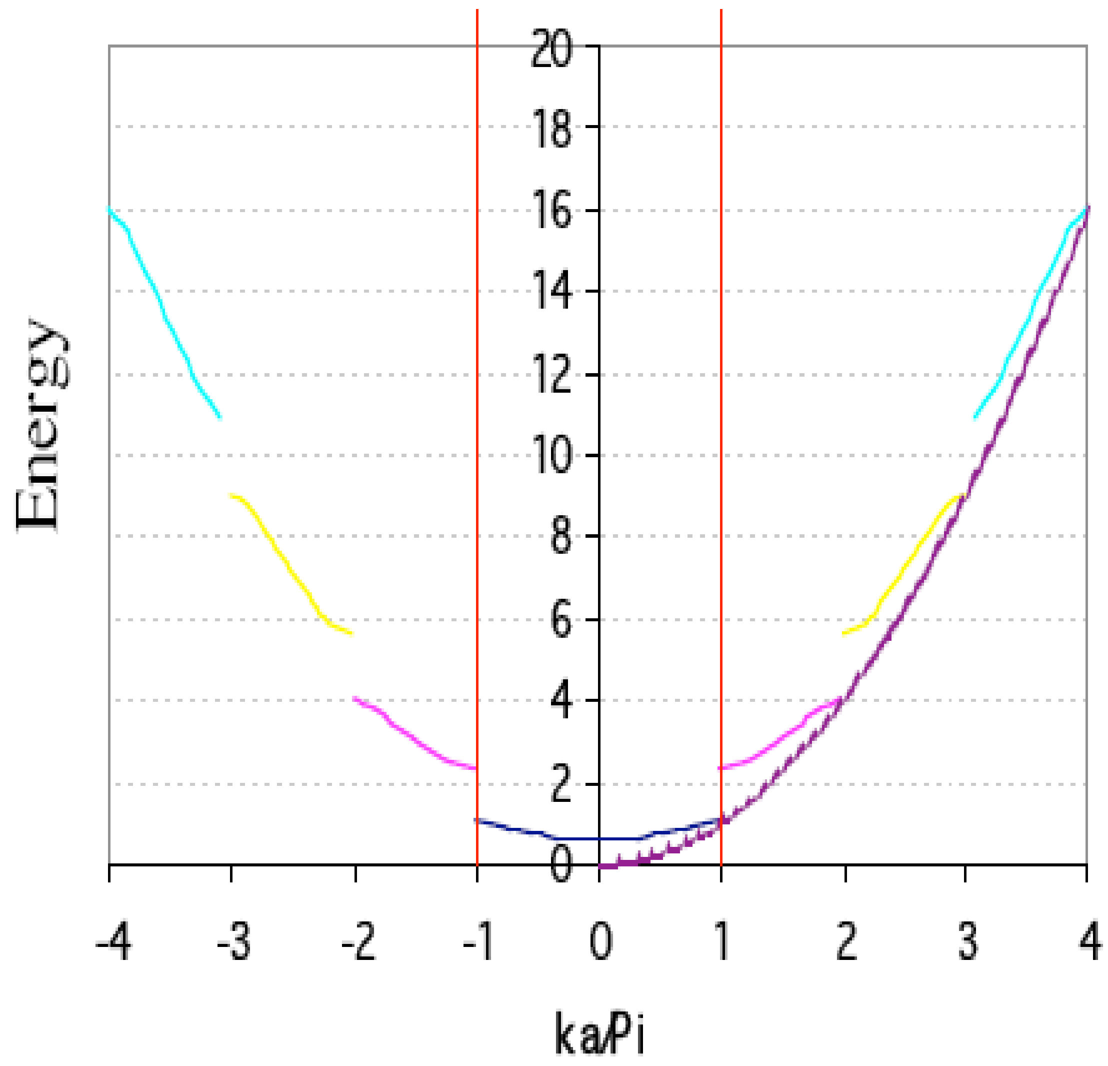
Thus to a first approximation, we may neglect the other C_{k-G}, and since $V_G = V_{-G}$ (so that V (r) is real)
$|C_k| \approx |C_k - G1| \gg$ other G_{k-G}

$$\psi_{\mathsf{k}}(\mathsf{r}) = \sum_{\mathsf{G}} C_{\mathsf{k}-\mathsf{G}}\, e^{i(\mathsf{k}-\mathsf{G})\cdot\mathsf{r}} \sim \begin{cases} (e^{iGx/2} + e^{-iGx/2}) \sim \cos\frac{\pi x}{a} \\ (e^{iGx/2} - e^{-iGx/2}) \sim \sin\frac{\pi x}{a} \end{cases}$$









Energy
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-4
-3
-2
-1
0
1
2
3
4
ka/Pi