Lecture 7

Electronic band Structure.

ปัญหาของ free electron model.

แก้ได้จาก energy gap

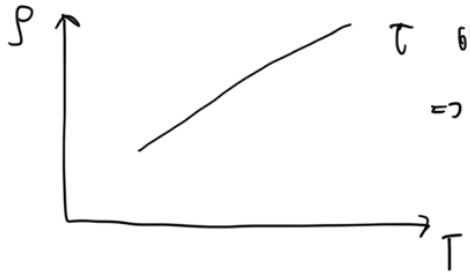
1. ความต้านทานของสารมี range ที่กว้างมาก ~32 decades

$$\rho \sim 10^{-10}\ \Omega\cdot cm \rightarrow 10^{22}\ \Omega\cdot cm$$

ตัวนำ ↑ ↑ insulator.

จาก free electron model มีแค่ 1 parameter คือ τ

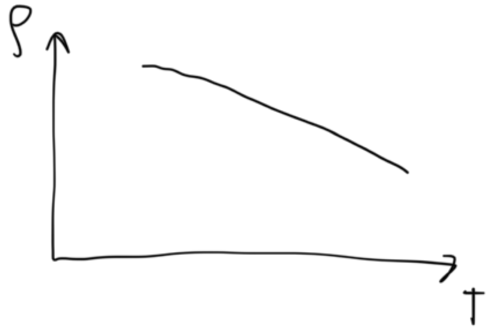
2. พวกโลหะ



τ เพิ่มขึ้น เมื่อ T ↓

$\Rightarrow \dfrac{d\rho}{dT} > 0.$

พวก semiconductor



$\dfrac{d\rho}{dT} < 0$

3. R_H สามารถเป็น + หรือ −

charge carrier เป็นประจุ +

charge carrier เป็นประจุ −

free e^- model ใช้ไม่ได้.

1. [illegible]

↳ สมมติฐานของ free e [illegible]

↳ ต้องรวม interaction ระหว่าง e^- กับ nucleus

พิจารณา Hamitonian ของ free e^- model

$$\mathcal{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad ; \quad \mathcal{H} = \frac{p^2}{2m}$$

ใน x-basis

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$$

solution เป็น plane wave

$$\psi(\vec{x}) = Ae^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} + Be^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}$$

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \text{parabolic function}$$

$\rightarrow \infty$ ถ้า $k \rightarrow \infty$

แต่จากการทดลองจะพบว่า ε_k ของ e^- มีค่าได้ ไม่ทุกค่า

มี energy gap คือ ค่าพลังงานที่ไม่มี e^- อยู่

origin ของ energy gap:

พิจารณ plane wave :

$$\psi_+ \propto \cos(kx)$$

$$\psi_- \propto \sin(kx)$$

ให้ nucleus อยู่ที่ตำแหน่ง (ใน 1 มิติ)

$$x = 0, \pm a, \pm 2a, \pm 3a, \ldots,$$

$$k = \frac{\pi}{a}$$

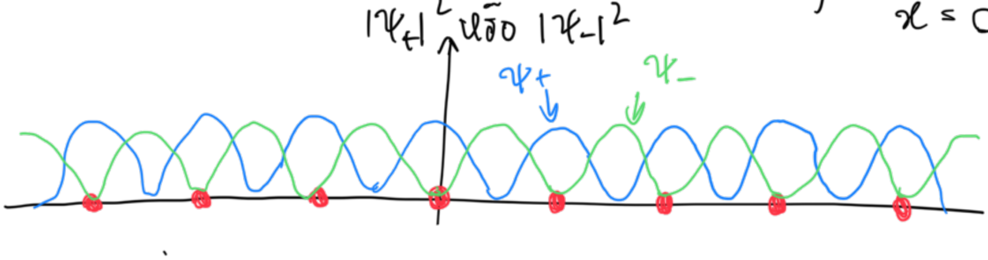
$$\Rightarrow \quad \psi_+ \propto \cos(\pi x/a)$$

$$\psi_- \propto \sin(\pi x/a)$$

ความน่าจะเป็นที่จะเจอ e^-

$\rightarrow |\psi_+|^2 \propto \cos^2(\pi x/a) \Leftarrow$ maximax $x = 0, \pm a, \pm 2a$

$\rightarrow |\psi_-|^2 \propto \sin^2(\pi x/a) \Leftarrow$ minimum ที่ $x = 0, \pm a, \pm 2a$



e^- ที่มี wave function เป็น ψ_+ หรือ ψ_- จะมีพลังงานต่างกัน

ψ_+ มีพลังงานน้อยกว่า ψ_-

ผลต่างของพลังงานระหว่าง ψ_+ กับ ψ_- คือ เป็น energy gap.

Bloch Theorem

$$H = \frac{P^2}{2m} + U(\vec{x})$$ มีความเป็น periodicity

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{x})\right]\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$$

$U(\vec{x})$ เป็น periodic potential

↳ $U(\vec{x}+\vec{a}) = U(\vec{x})$

ถ้าพิจารณา wave function ใน 1 มิติ

$$\psi(x+a) \propto \psi(x)$$

⇒ $$\psi(x+a) = C\psi(x)$$

โดยที่ C เป็น complex number

ใช้ boundary condition ที่ให้ atom ที่ N+1 กลับมาที่จุดเริ่มต้น

$$\psi(x+Na) = \psi(x)$$

แต่ $$\psi(x+Na) = C^N\psi(x)$$

$$C^N = 1$$

⇒ C ต้องเป็น N roots ของ 1

$$C = e^{i2\pi n/N}$$

โดยที่ $n = 0, 1, 2, 3, \ldots, N-1$

จะได้ว่า $$\psi(x) = e^{i2\pi nx/Na}\, U_k(x)$$

Bloch Theorem → $$\boxed{\psi(x) = e^{ikx}\, U_k(x)}$$

โดยที่ $\boxed{k = \frac{2\pi n}{\underbrace{Na}_{L}}}$ และ $U_k(x)$ มีความเป็น perioc

⇒ $$\boxed{U_k(x+a) = U_k(x)}$$

พิจารณา

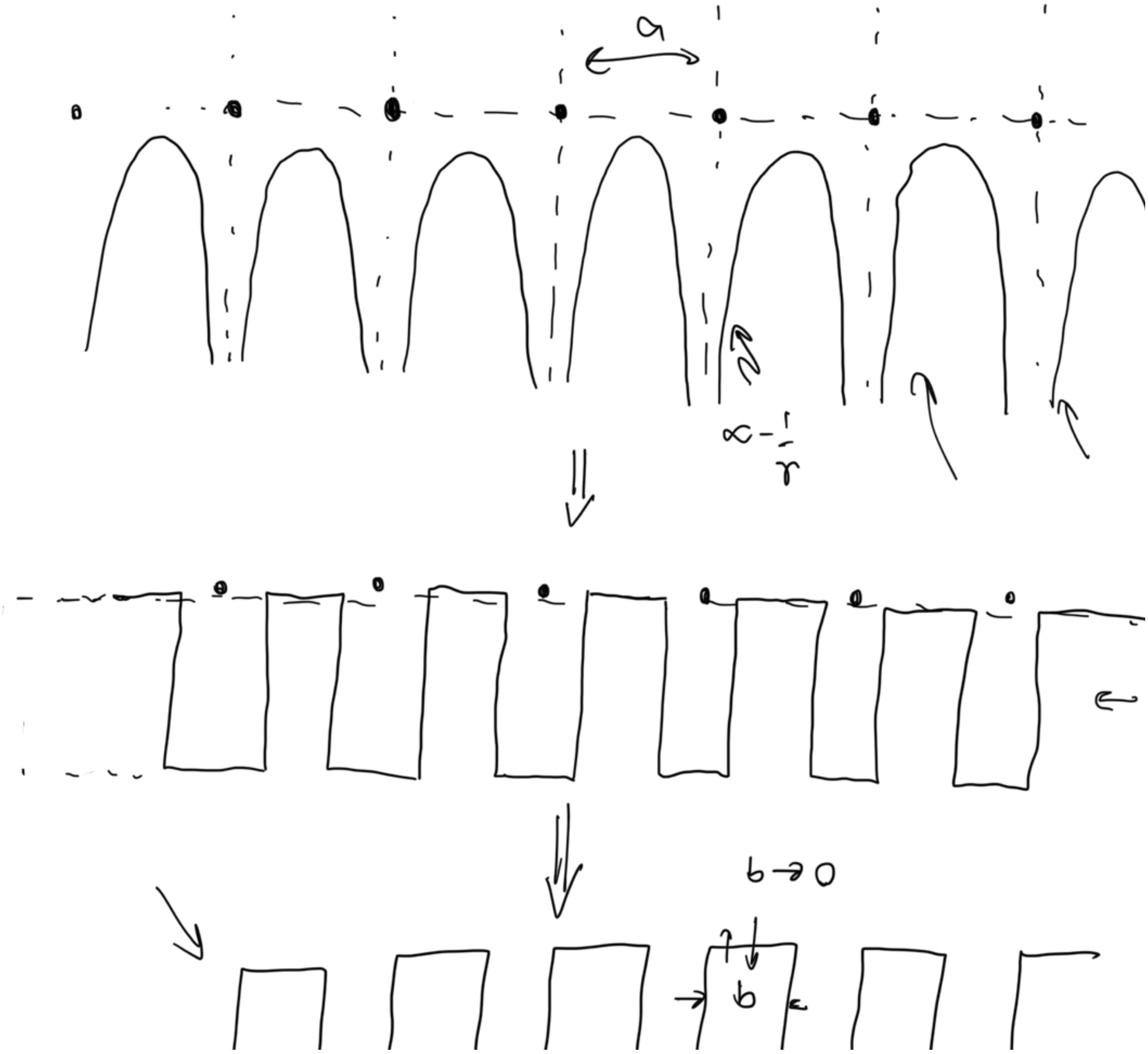
$$\psi(x+a) = e^{ik(x+a)} \underbrace{U_k(x+a)}$$

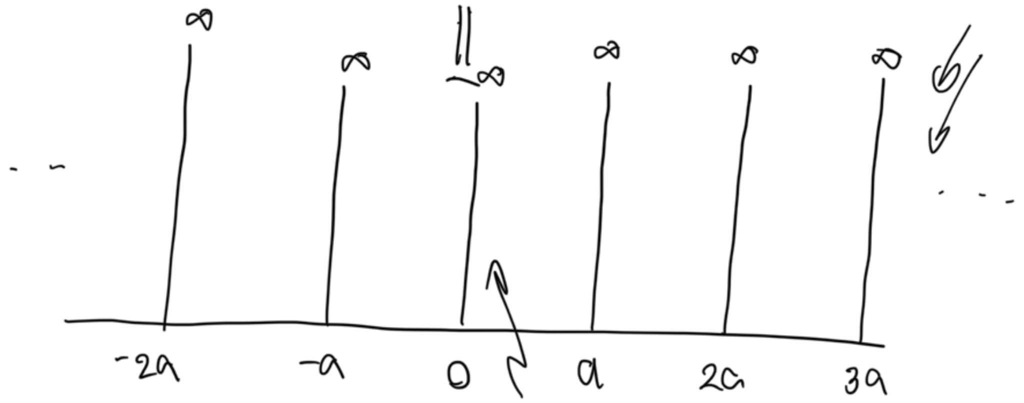
$$= e^{ikx} \cdot e^{ika}\, U_k(x)$$

$$= \underbrace{e^{ika}}_{C} \cdot \underbrace{e^{ikx}\, U_k(x)}_{\psi(x)} \qquad 0, 1, \ldots, N-1$$

$$C = e^{i \cdot 2\pi n a / Na} = e^{i 2\pi n / N}\, e$$

Application ของ Bloch Theorem กับระบบที่ e^- มี interaction กับ nucleus.





δ-function

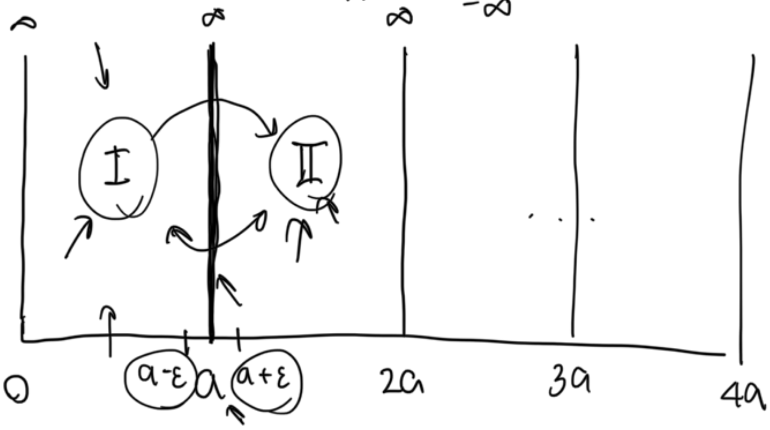
1D lattice ของ δ-function potential

$$U(x) = \frac{\hbar^2}{m}\lambda \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-na)$$

โดยที่ a เป็นระยะห่างระหว่าง δ-function.

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + U(x).$$

$$\rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{\hbar^2}{m}\lambda \sum_{-\infty}^{\infty}\delta(x-na)\,\psi(x) = E\psi(x)$$



พิจารณา region I.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi(x).$$ ภายใน I

$$\boxed{\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}}$$

$\rightarrow \quad E(k) = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$ หรือ $k = \sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$

ใน region II. จาก Bloch Theorem.

$$\psi(x+a) = e^{ik(x+a)} U_k(x+a)$$

$$= e^{ika}\underbrace{\left(e^{ikx} U_k(x)\right)}_{\psi(x)}$$

k : wave vector ของ e^-

k vs E(K)

$\boxed{k \text{ vs } K}$

$\Rightarrow$?

$$= e^{ika}\psi(x)$$

$$\boxed{\psi_{II}(x) = e^{ika}\psi(x-a)}$$

x บริเวณ II

อยู่ในบริเวณ I.

$$\Rightarrow \boxed{\psi_{II}(x) = e^{ika}\left(Ae^{ik(x-a)} + Be^{-ik(x-a)}\right)}$$

Match boundary condition ที่ $x = a$.

สำหรับ δ - function.

1. wave-function ต้อง continuous.

$\rightarrow$ 2. first derivative discontinuous

① : $\psi_I(a) = \psi_{II}(a)$

$$\Rightarrow Ae^{ika} + Be^{-ika} = Ae^{ika} + Be^{ika}$$

(1) $$\Rightarrow \boxed{A(e^{ika} - e^{ika}) + B(e^{-ika} - e^{ika}) =}$$

② : พิจารณา discontinuity ของ 1st derivative

จาก Schrödinger equation

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\left[\underbrace{\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} dx \frac{d^2\psi}{dx^2}} - \underbrace{2\lambda\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} dx\, \psi(x)\,\delta(x-a)}_{-2\lambda\psi(a)} = \underbrace{-\frac{2m}{\hbar^2}E\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} dx\,\psi}_{\cancel{\sim \frac{2m}{\hbar^2}E\,\psi(a)\,2}\ \to 0}\right.$$

$$\underbrace{\left[\frac{\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{a+\varepsilon} - \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{a-\varepsilon}}{2\cancel{\varepsilon}}\right]}_{\frac{d^2\psi}{dx^2}} \cdot 2\cancel{\varepsilon} - 2\lambda\psi(a) = 0$$

$$\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{a^+} - \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{a^-} - 2\lambda\psi(a) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{a^{+}} - \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{a^{-}} = 2\lambda\psi(a)}$$

⇓

$$\boxed{\left.\frac{d\psi_{II}}{dx}\right|_a - \left.\frac{d\psi_I}{dx}\right|_a = 2\lambda\psi_{I,II}(a)}$$

$$\underbrace{\left[-iKAe^{iKa} + iKBe^{-iKa}\right]}_{-\left.\frac{d\psi_I}{dx}\right|_a} + \underbrace{\left[iKAe^{ika} - iKBe^{ika}\right]}_{\left.\frac{d\psi_{II}}{dx}\right|_a}$$

$$= 2\lambda\underbrace{\left[Ae^{iKa} + Be^{-iKa}\right]}_{\psi_I(a)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} &A\left(\underbrace{2\lambda e^{iKa} + iKe^{iKa} - iKe^{ika}}\right) \\ &+ B\left(2\lambda e^{-iKa} - iKe^{-iKa} + iKe^{ika}\right) = 0. \end{aligned}}$$

$$\begin{bmatrix} - & - \\ - & - \end{bmatrix}\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} e^{iKa} - e^{ika} & e^{-iKa} - e^{ika} \\ 2\lambda e^{iKa} + iKe^{iKa} - iKe^{ika} & 2\lambda e^{-iKa} - iKe^{-iKa} + iKe^{ik} \end{vmatrix} = 0$$

Goal: หาสมการระหว่าง k vs K $\rightarrow$ $E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$

wave vector พลังงาน

ของ e ... 2m
(momentum)

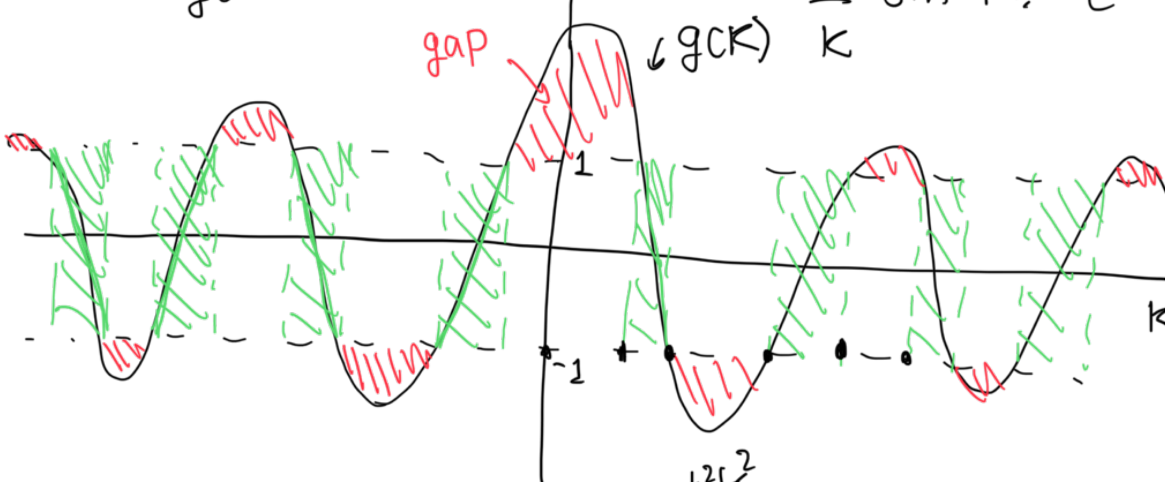
$$\boxed{\cos(ka) = \cos(Ka) + \frac{\lambda}{K}\sin(Ka)}$$

$$f(k) = g(K)$$

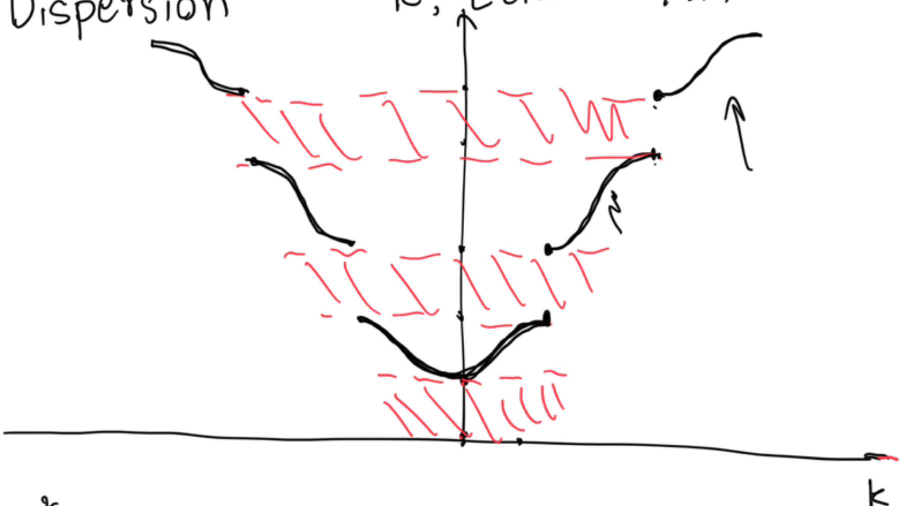
$\cos(ka)$ มีค่าระหว่าง $[1,-1]$

ถ้าให้ $a = 1$ และ $\lambda = 15$

$$g(k) = \cos K + \frac{15}{K}\sin K,\ e$$



Dispersion

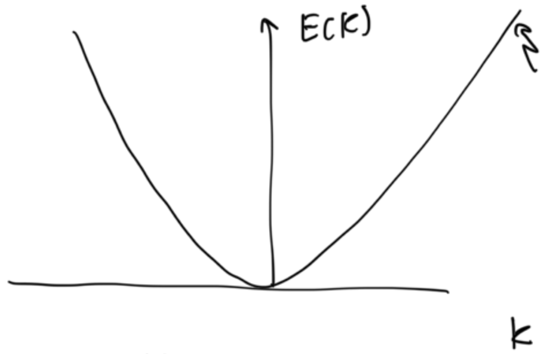


ถ้า $\lambda = 0$

$$\Rightarrow \cos(ka) = \cos(Ka)$$

$$k = K$$

จะได้ free electron



$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

จาก Block Theorem

มีสมบัติฐาน $U(x)$ เป็น periodic potential.

ทำ Fourier transform ของ $U(x)$

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}.$$

Fourier components

G : reciprocal lattice vector.

สามารถเขียน Schrödinger equation ได้ใหม่

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \sum_G U_G e^{iGx}\right)\psi(x) = E\psi(x$$

$\psi(x)$ ก็เป็น periodic function ด้วย

$$\psi(x) = \sum_k C_k e^{ikx}$$

$k = k' - ($

$k' = G + ($

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_k C_k (ik)^2 e^{ikx} + \sum_G \sum_k U_G C_k e^{i(\overbrace{G+k}^{k'})x}$$

$$= E\sum_k C_k e^{ikx}$$

$+G$

$$\underbrace{\sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k + \sum_G \sum_{k-G} U_G C_{k-G} - E \sum_k C_k}_{=0} \Big) \Big(e$$

$$\Rightarrow \sum_k \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k + \sum_G U_G C_{k-G} - E C_k \right] = 0$$

$\sum_k$ กับ $\sum_{k-G}$ เท่ากัน.

รู้จาก $U(x)$

$$\boxed{\Big(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \Big) C_k + \sum_G U_G C_{k-G} = 0.}$$

$\equiv \lambda_k$

$$\Rightarrow \quad \boxed{(\lambda_k - E) C_k + \sum_G U_G C_{k-G} = 0.}$$

Central equation.

ถ้าเรารู้ C_k ทั้งหมด เราจะได้

$$\psi(x) = \sum_G C_{k-G} e^{i(k-G)x}.$$

$$= \Big(\sum_G C_{k-G} e^{-iGx} \Big) e^{ikx}$$

$U_k(x)$ periodic functi

$$\boxed{\psi(x) = e^{ikx} U_k(x)}$$

$$U_k(x+a) = U_k(x)$$

ถ้า $U_k(x) = \sum_G C_{k-G} e^{-iGx}$

$$U_k(x+a) = \sum_G C_{k-G} e^{-iG(x+a)}$$

$$= \sum_G \underbrace{e^{-iGa}} \cdot C_{k-G} e^{-iGx}$$

$$Ga = 2\pi \cdot n \Rightarrow e^{-iGa} = 1$$

$$U_k(x+a) = \sum_G C_{k-G} e^{-iGx} = U_k(x)$$

Application ของ central equation กับ periodic δ-function potential

จาก $\boxed{U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}}$

ให้ $U(x) = \frac{\hbar^2}{m} \lambda \sum_n \delta(x - na)$

ต้องการหา U_G สำหรับ periodic δ-function

$\int^{\infty}$ $-iGx$

$$\rightarrow U_G = \int_{-\infty} dx\, U(x)\, e$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot \frac{\hbar^2}{m}\lambda \sum_n \delta(x-na)\, e^{-iG}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sum_G U_G e^{iGx} \cdot e^{-iG'x}\, dx = \sum_G \int_{-\infty}^{\infty} U_G \underbrace{e^{i(G-G')}}_{\delta(G-G')}$$

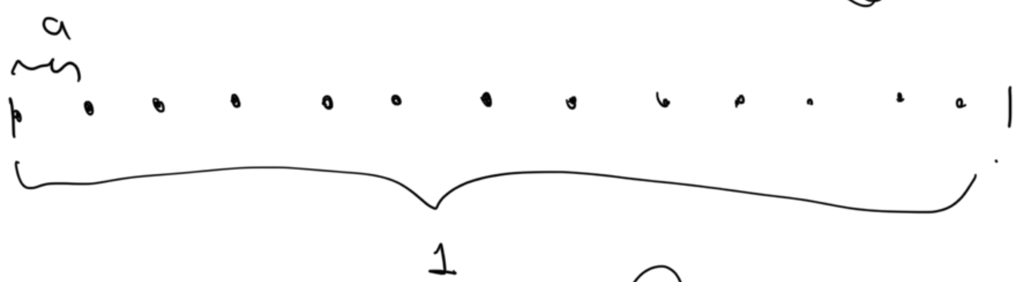
$$= U_{G'}$$

$$= \frac{\hbar^2}{m}\lambda \sum_n \underbrace{e^{-iG\cdot na}}_{=1}$$

sum over n all integers ของ crystal.

ถ้าให้ crystal มีขนาด เท่ากับ 1,

n จะมีค่า ตั้งแต่ 0 ถึง $\frac{1}{a}$



$$\sum_n 1 = n = \frac{1}{a}$$

$$\Rightarrow \quad U_G = \frac{\hbar^2}{m}\lambda \underbrace{\sum_n 1}_{=1/a} = \frac{\hbar^2}{m}\lambda \cdot \frac{1}{a}$$

ทก Central equation.

$$(\lambda_k - E)C_k + \sum_G U_G C_{k-G} = 0.$$

$G = \frac{2\pi n}{a}$ ใน 1 มิติ

$U_G = \frac{1}{a}\frac{\hbar^2}{m}\lambda$

$C_{k-G} = C_{k-\frac{2\pi n}{a}}$

$\sum_G \rightarrow \sum_n$

$$\Rightarrow (\lambda_k - E)C_k + \frac{1}{a}\frac{\hbar^2}{m}\lambda \underbrace{\sum_n C_{k-\frac{2\pi n}{a}}}_{f(k)} = 0$$

ให้ $f(k) = \sum_n C_{k-\frac{2\pi n}{a}}$

$$\Rightarrow (\lambda_k - E)C_k + \frac{1}{a}\frac{\hbar^2}{m}\lambda f(k) = 0$$

เปลี่ยน $k \rightarrow k - \frac{2\pi n}{a}$ และ sum over n

$$\sum_n \left[(\lambda_{k-2\pi n/a} - E) C_{k-2\pi n/a} + \frac{1}{a}\frac{\hbar^2}{m}\lambda \underbrace{f\left(k-\frac{2\pi n}{a}\right)}_{= f(k)} \right]$$

หารด้วย $\lambda_{k-2\pi n/a} - E$ ตลอด.

$$\underbrace{\sum_n C_{k-2\pi n/a}}_{f(k)} + \sum_n \left[\frac{1}{\underbrace{\lambda_{k-2\pi n/a} - E}} \frac{1}{a}\frac{\hbar^2}{m}\lambda f(k) \right] = 0$$

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\lambda_{k-\frac{2\pi n}{a}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k - 2\pi n/a)^2$$

$$\frac{1}{\lambda_{k-2\pi n/a} - E} = \frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m}(k-2\pi n/a)^2 - E}$$

$$= \frac{2m/\hbar^2}{(k-2\pi n/a)^2 - 2mE/\hbar^2}$$

$$f(k) + \sum_n \left[\frac{\cancel{2m/\hbar^2} \cdot \frac{1}{a} \cdot \cancel{\frac{\hbar^2 \lambda}{m}}}{(k-2\pi n/a)^2 - 2mE/\hbar^2} f(k) \right]$$

$$\Rightarrow \cancel{f(k)} + \sum_n \frac{2\lambda/a}{(k-2\pi n/a)^2 - \underbrace{2mE/\hbar^2}_{K^2}} \cancel{f(k)} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{a}{2\lambda} = -\sum_n \frac{1}{(k-2\pi n/a)^2 - K^2}}$$

โดยที่ $K^2 = 2mE/\hbar^2$

$$-\sum_n \frac{1}{(k-\frac{2\pi n}{a})^2 - K^2} = -\sum_n \frac{1}{(k-2\pi n/a - K)(k-2\pi n/a + K)}$$

$$-\left(-\right)\frac{1}{}\sum\left[\frac{1}{} - \frac{1}{}\right]$$

$$2k^{n}\Big[(k-\frac{2\pi n}{a}-k) \qquad (k-\frac{2\pi n}{a}+K\Big]$$

$$= \frac{1}{2k}\cdot\frac{a}{2}\sum_n \left[\underbrace{\frac{1}{\pi n-\frac{a}{2}(k-K)}}_{-\cot\left(\frac{a(k-K)}{2}\right)} - \underbrace{\frac{1}{\pi n-\frac{a}{2}(k+K)}}_{+\cot\left(\frac{a(k+K)}{2}\right)}\right]$$

$$\cot(x) = \sum_n \frac{1}{n\pi+x}$$

$$\Rightarrow \frac{a}{2\lambda} = \frac{1}{2k}\cdot\frac{a}{2}\cdot\left[-\cot\left(\frac{a(k-K)}{2}\right)+\cot\left(\frac{a(k+K)}{2}\right)\right]$$

מ־ $\cot a - \cot b = \dfrac{2\sin(b-a)}{\cos(a-b)-\cos(a+b)}$

$$\Rightarrow \frac{\cancel{a}}{\cancel{2}\lambda} = \frac{\cancel{a}}{\cancel{4}k}\cdot\frac{\cancel{2}\sin(Ka)}{\cos(ka)-\cos(Ka)}$$

$$\cos(ka) - \cos(Ka) = \frac{\lambda}{K}\sin(Ka)$$

$$\Rightarrow \boxed{\cos(ka) = \cos(Ka) + \frac{\lambda}{K}\sin(Ka)}$$

Application של Central equation

Central Equation:

ב־ 2D $\vec{G} = (k_x, k_y)$

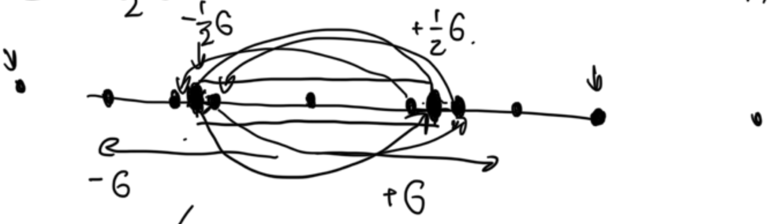
ב־ 1D

$G = G$

$$\rightarrow \boxed{(\lambda_k - E)C_k + \sum_G U_G C_{k-G} = 0.}$$

- หา energy gap ที่ zone boundary.

$k = \pm\frac{1}{2}G$ ← ตำแหน่งของ zone boundary



ให้ $k = \frac{1}{2}G$

$$(\lambda - E)C_{\frac{1}{2}G} + UC_{-\frac{1}{2}G} = 0$$

ที่ $k = \frac{1}{2}G$

$k = -\frac{1}{2}G$

$$(\lambda - E)C_{-\frac{1}{2}G} + UC_{\frac{1}{2}G} = 0$$

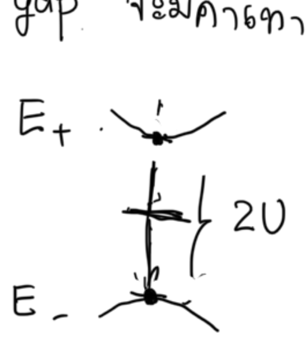
ที่ $k = -\frac{1}{2}G$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \lambda - E & U \\ U & \lambda - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{\frac{1}{2}G} \\ C_{-\frac{1}{2}G} \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \lambda - E & U \\ U & \lambda - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow E_{\pm} = \lambda \pm U = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{2}G\right)^2 \pm U$$

Energy gap จะมีค่าเท่ากับ 2U.



$k = \frac{1}{2}G$ หรือ $-\frac{1}{2}G$.

จะหา พลังงานรอบๆ จุดที่ zone boundary.

ให้ k อยู่รอบๆ $\pm\frac{1}{2}G$

$$(\lambda_k - E)C_k + UC_{k-G} = 0$$

$$(\lambda_{k-G} - E)C_{k-G} + UC_k = 0$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \lambda_k - E & U \\ U & \lambda_{k-G} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_{\pm k} = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + U^2\right]^{1/2}$$

ให้ $\tilde{k} = k - \frac{1}{2}G$

$$E_{\pm\tilde{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{4}G^2 + \tilde{k}^2\right) \pm \left[4\lambda\left(\frac{\hbar^2\tilde{k}^2}{2m}\right) + U^2\right]^{1/2}$$

ประมาณ $|U| \gg \sqrt{\lambda\left(\frac{\hbar^2\tilde{k}^2}{2m}\right)}$

ใช้ $(1+x)^n \simeq 1 + nx$ ถ้า $x \ll 1$

$$E_{\pm\tilde{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{4}G^2 + \tilde{k}^2\right) \pm U\left[1 + \underbrace{\frac{4\lambda}{U^2}\left(\frac{\hbar^2\tilde{k}^2}{2m}\right)}_{\ll 1}\right]^{1/2}$$

$$\simeq \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{4}G^2 + \tilde{k}^2\right) \pm U\left[1 + \frac{2\lambda}{U^2}\left(\frac{\hbar^2\tilde{k}^2}{2m}\right)\right]$$

$$= \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{4}G^2}_{} + \frac{\hbar^2\tilde{k}^2}{2m} \pm U \pm \frac{2\lambda}{U}\left(\frac{\hbar^2\tilde{k}^2}{2m}\right)$$

$\bar{E}_\pm$

$$E_{\pm\tilde{k}} = E_\pm + \frac{\hbar^2\tilde{k}^2}{2m}\left(1 \pm \frac{2\lambda}{U}\right)$$

=> เป็น parabolic คว่ำกับหงาย มี curvature ที่ตรงกันข้าม.