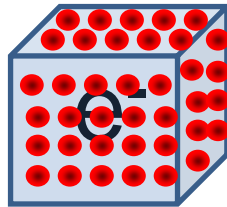
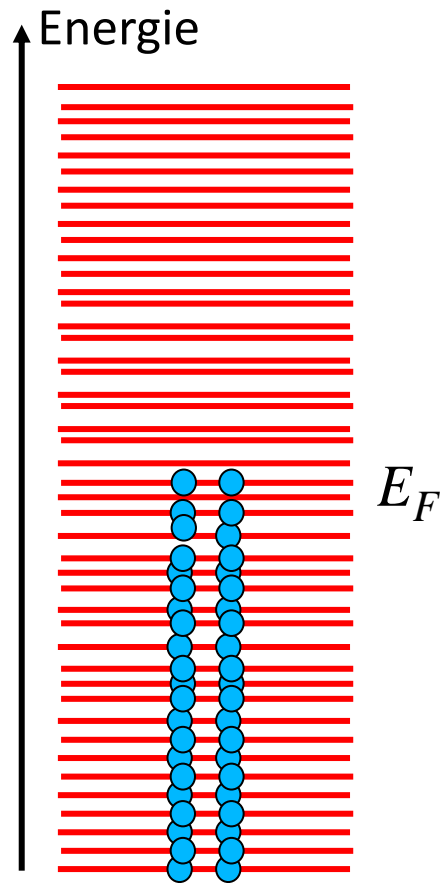


# Périodicité et structure de bandes



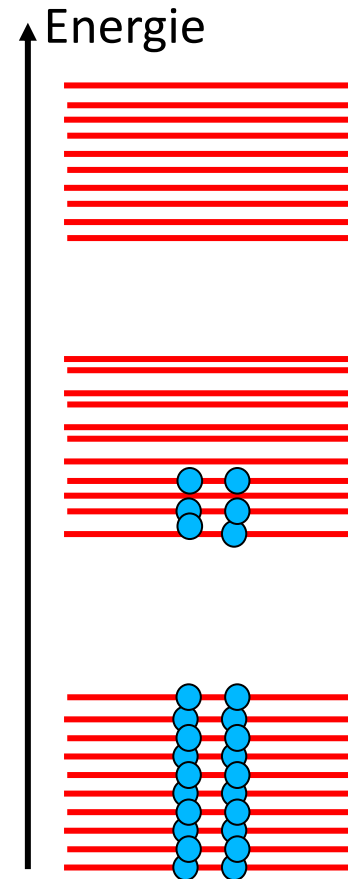
**Electron dans un solide  
avec un potentiel cristallin**

# ELECTRON LIBRE



Pseudocontinuum

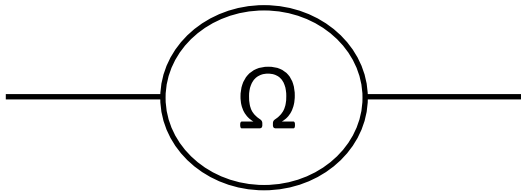
# THEORIE DES BANDES (effet du réseau cristallin)



Structure de bandes

# Structure de bandes et...

## Propriétés électrique



- Métal
- Semiconducteur
- Isolant

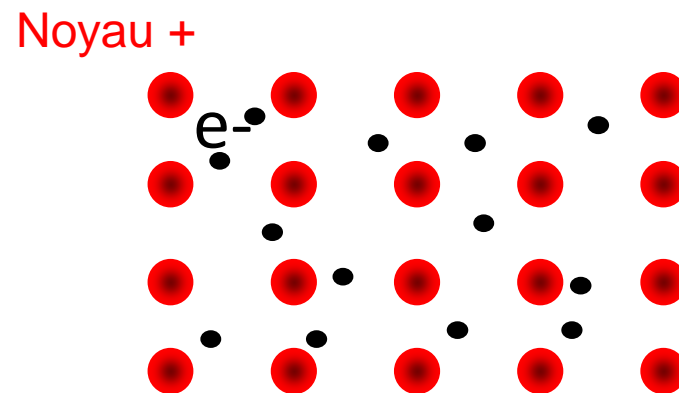
## Propriétés optique



- Opaque
- Transparent



# Equation de Schrödinger d'un électron dans un solide



Electrons libres

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

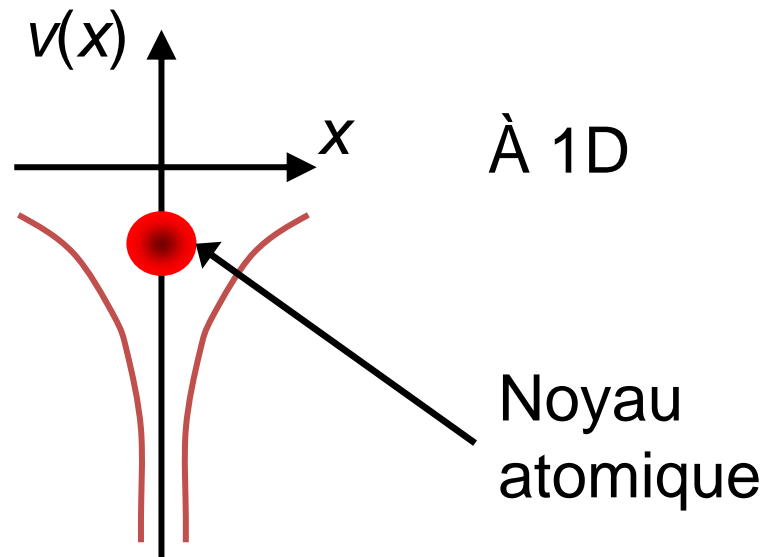
Ajout du potentiel coulombien du réseau cristallin

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$V(\vec{r}) = \sum_i v(\underbrace{\vec{r} - \vec{R}_i}_{\text{distance to nucleus}})$$

$$-\frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}$$



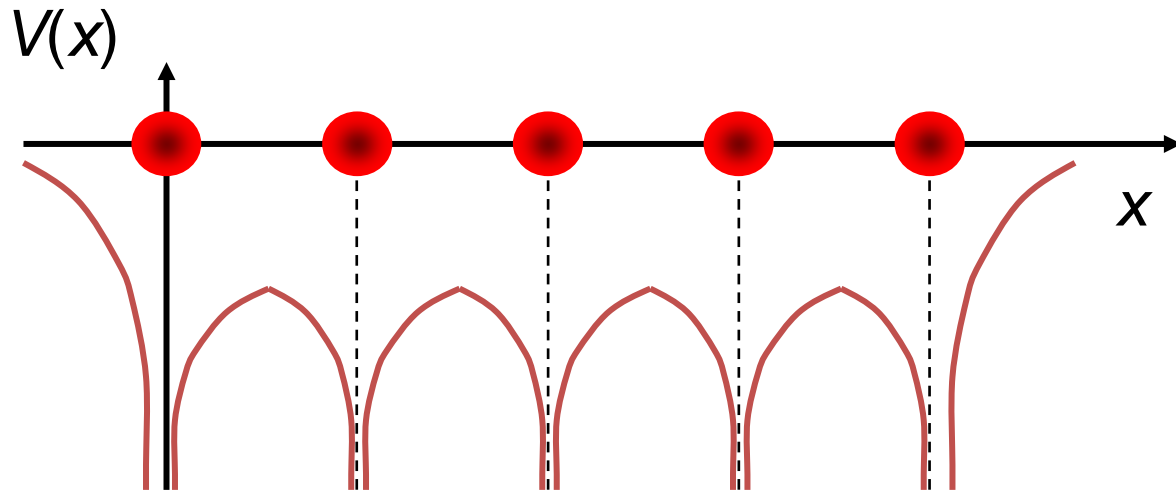
$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Pas de solution analytique exacte  
mais des solutions numériques approchées

- **Théorème de Bloch**
- **CLOA (Combinaison linéaire d'orbitales atomiques)**



## Potentiel d'une chaîne d'atomes

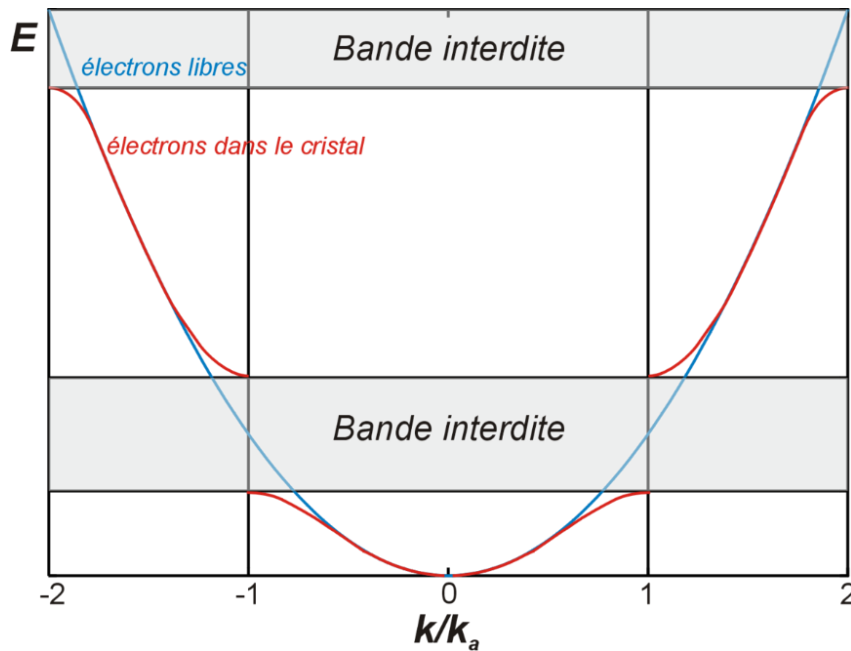


Le potentiel du réseau cristallin est un potentiel périodique

**Ce cours.** On va voir que

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{ikr} u_k(\vec{r})$$

« Théorème de Bloch »



« Théorie des bandes »

a. Dans ce cours, l'équation de Schrodinger de l'électron en présence d'un potentiel cristallin contient ?

- un terme d'énergie cinétique
- un terme d'énergie potentielle pour l'interaction électron – électron
- un terme d'énergie potentielle pour l'interaction entre électron et ions du réseau cristallin
- Un terme d'énergie potentielle de pesanteur

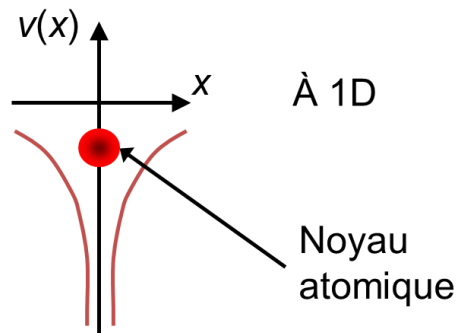
a. Réponse

- **un terme d'énergie cinétique**
- 
- **un terme d'énergie potentielle pour l'interaction entre électron et ions du réseau cristallin**
- 

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$V(\vec{r}) = \sum_i v(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

$$-\frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}$$





# Théorème de Bloch

Détermination de la forme de  $\psi_k(\vec{r})$



Felix Bloch

## Théorème de Bloch

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{ikr} u_k(\vec{r})$$

Facteur  
de phase

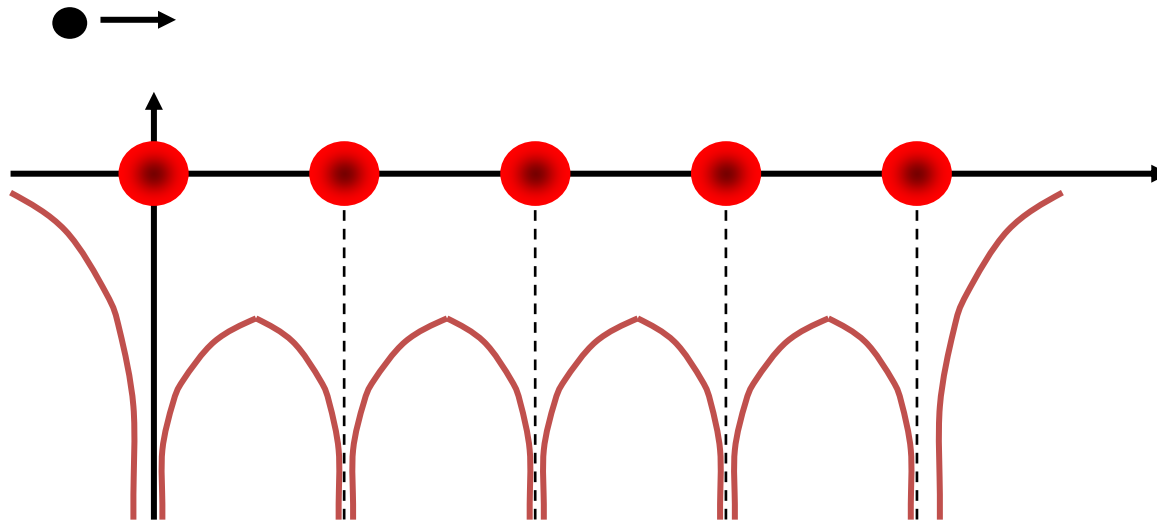
fonction périodique de  
même périodicité que le  
réseau cristallin

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R})$$

$\psi_k(\vec{r})$  Pas nécessairement périodique

# Principe de Curie et théorème de Bloch

« Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits. »

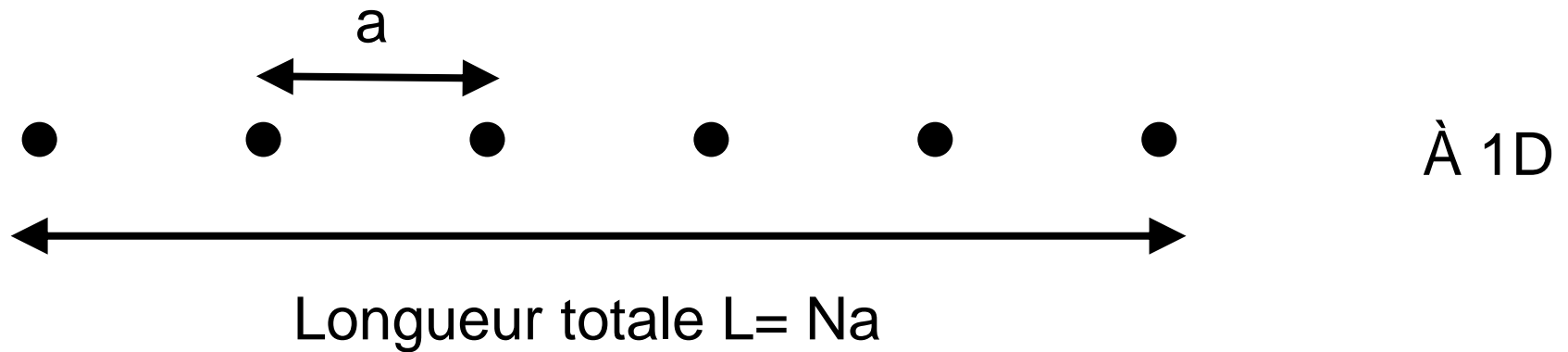


$\psi$  Pas nécessairement périodique

Mais  $|\psi|^2$  densité de charge, mesurable, oui



# Démonstration heuristique du théorème de Bloch



Condition 1. La densité de charge a la périodicité du réseau  
 $|\psi(x)|^2 = |\psi(x + ma)|^2$  avec  $m = 1, 2, \dots, N$

Condition 2. Conditions aux limites périodiques sur L (BVK)  
 $\psi(x = 0) = \psi(x = L)$

**Condition 1. La densité de charge a la périodicité du réseau**

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x + ma)|^2 \text{ avec } m = 1, 2, \dots, N$$

**Vérification :**

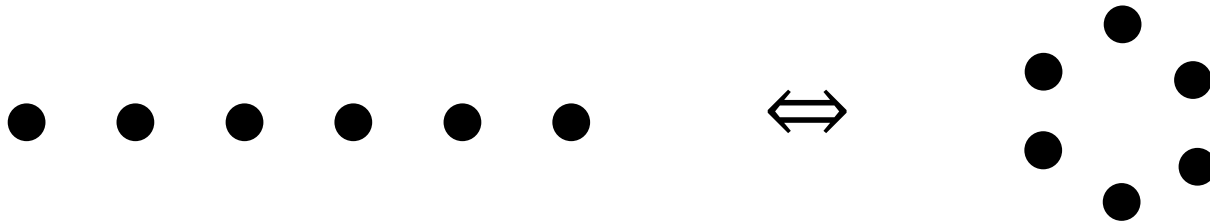
$$\left\{ \begin{array}{l} |\psi_k(x)|^2 = |e^{ikx}|^2 |u_k(x)|^2 = |u_k(x)|^2 \\ |\psi_k(x + ma)|^2 = |e^{ik(x+ma)}|^2 |u_k((x + ma))|^2 = |u_k((x + ma))|^2 \end{array} \right. \quad \text{OK}$$

Rappels  $|z|^2 = z\bar{z}$ ,  $e^{ix}e^{-ix} = e^0 = 1$

## Condition 2. Conditions aux limites périodiques sur L (BVK)

$$\psi(x = 0) = \psi(x = L)$$

Conditions cycliques de Born – Von Karman :



Pour négliger l'effet des bords, on remplace la chaîne périodique par une boucle ayant le même nombre d'atomes

## Condition 2. Conditions aux limites périodiques sur L (BVK)

$$\psi(x = 0) = \psi(x = L)$$

Vérification :

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_k(x = 0) = e^0 u_k(0) = u_k(0) \\ \psi_k(x = L) = e^{ikL} u_k(L) = e^{ikL} u_k(0) \end{array} \right. \quad \text{OK pour } e^{ikL} = 1$$

Comme pour l'électron libre, le confinement impose une quantification de k

$$k = \frac{2\pi n}{L}, n \in \mathbb{Z}$$

Au sujet de l'indice «  $k$  » dans le théorème de Bloch

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{ikr} u_k(\vec{r})$$

$k$ , paramètre essentiel

- n'est plus exactement un vecteur d'onde
- est appelé **moment cristallin**
- permet d'indexer les niveaux d'énergie permis

(b. Pas de questions)

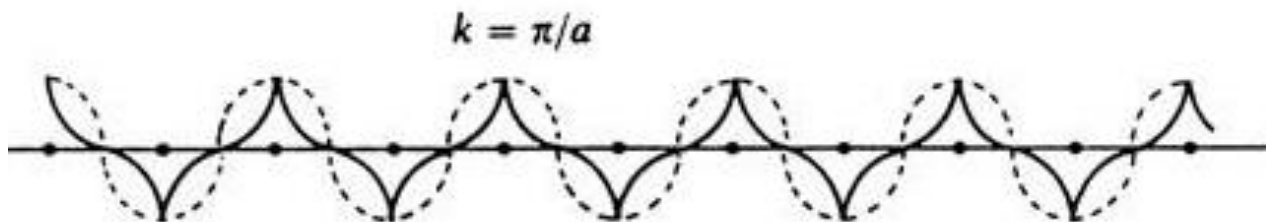
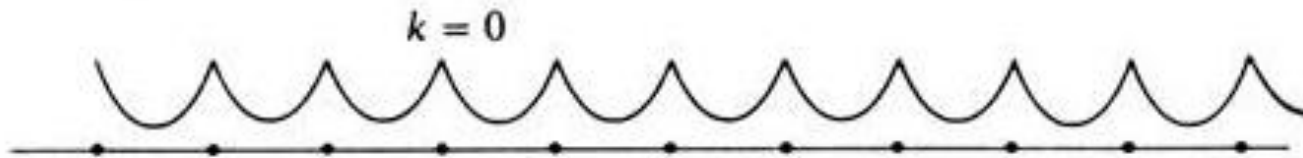


A quoi ressemblent les fonctions d'ondes de Bloch ?

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$$



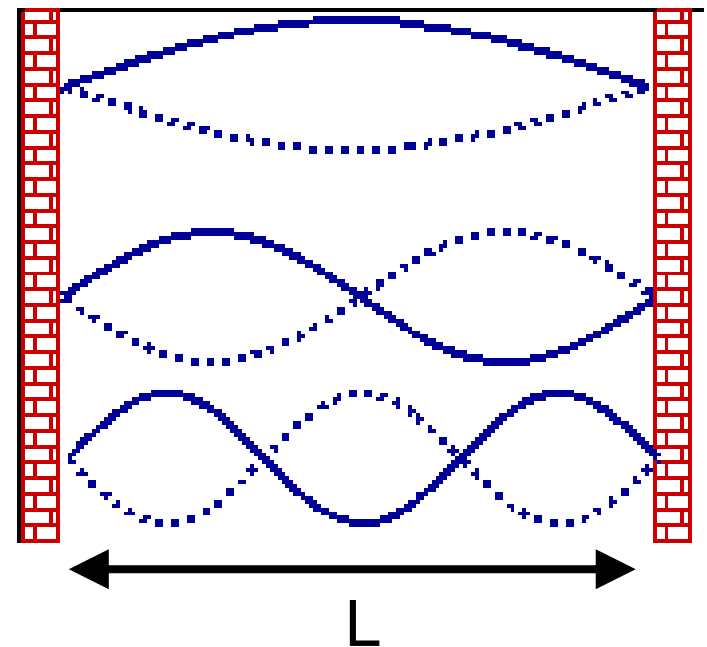
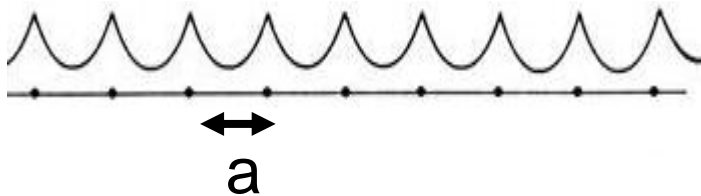
$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$$



$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$$

A quoi ressemblent les fonctions d'ondes de Bloch ?

Fonction périodique  
du réseau cristallin ...



... modulée par les modes de la boîte

Avec  $L \gg a$

### c. La fonction d'onde de Bloch ?

- Est une onde plane
- Est périodique avec la période du réseau cristallin
- Respecte le principe de Curie
- Respecte les conditions de Born Von Karman à condition que les états  $k$  s

### c. La fonction d'onde de Bloch ?

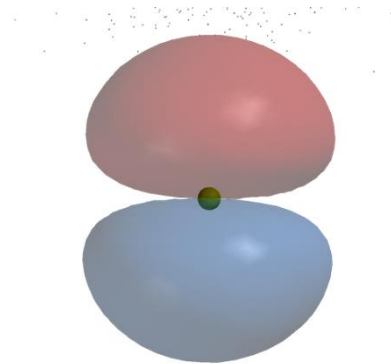
Réponse

- 
- 
- **Respecte le principe de Curie**
- **Respecte les conditions de Born Von Karman à condition que les éta**

Explication. La fonction d'onde de Bloch est une onde plane **multipliée** par une fonction périodique ayant la périodicité du réseau cristallin. Elle respecte le principe de Curie puisque la grandeur mesurable correspondante, la densité de charge qui est le module au carré de la fonction d'onde, a quant à elle la périodicité du réseau. Les conditions BVK sont respectées à condition que  $k=2n\pi/L$ , les notations sont les notations usuelles.



# Combinaison Lineaire D'Orbitales Atomiques (CLOA)



Equation de Schrödinger

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

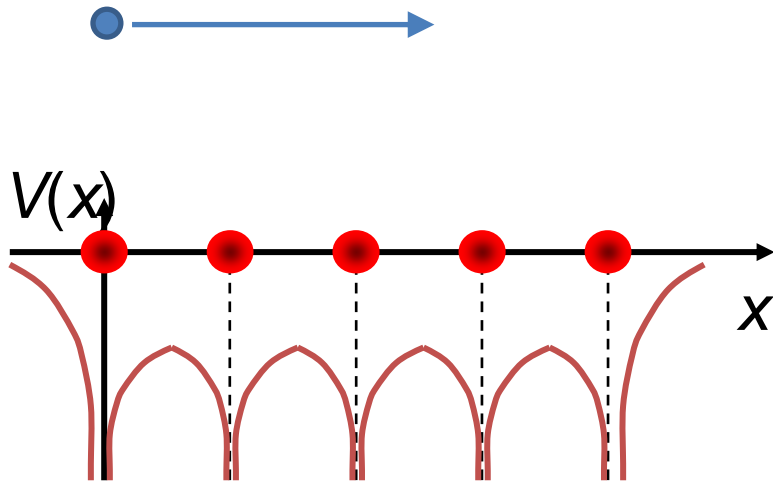
→ Fonction d'onde de Bloch  $\psi_k(\vec{r}) = e^{ikr} u_k(\vec{r})$

→ **Energies permises  $E(k)$  ?**

Deux approches

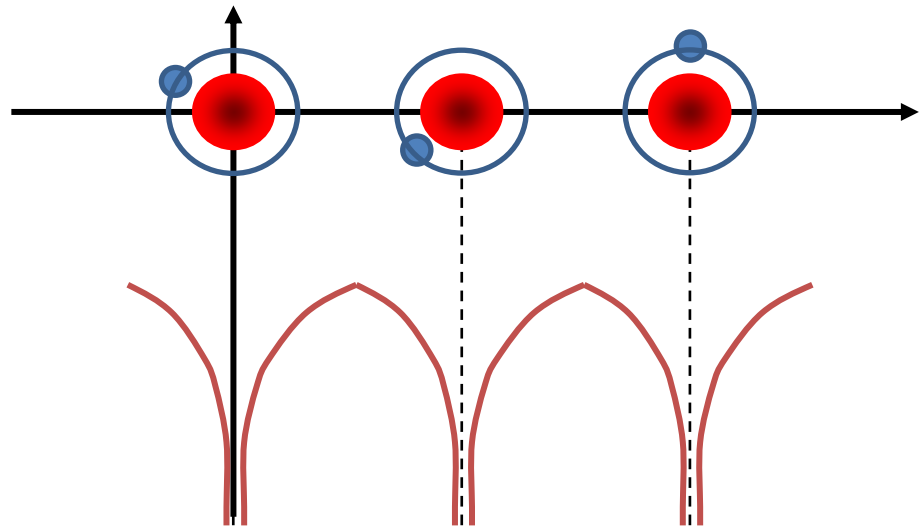
- Electrons quasi libre
- Liaisons fortes / CLOA

## Modèle de l'électron quasi libre



Electron libre &  
Faible perturbation par  $V$

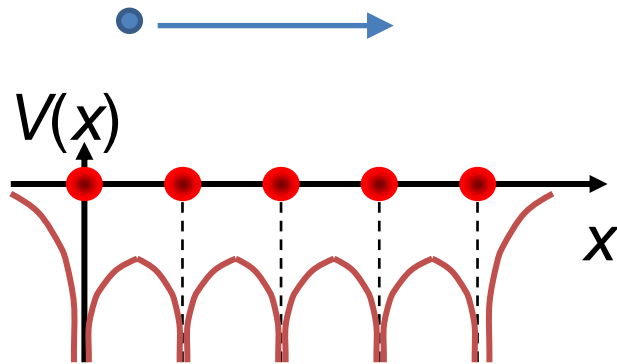
## Modèle des liaisons fortes



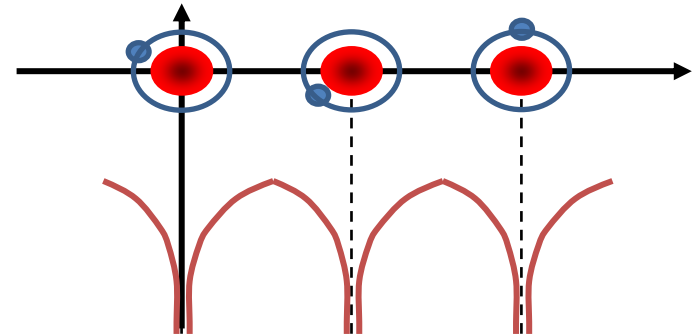
Electron localisé (orbitales atomiques) & interaction entre 1ers voisins



## Modèle de l'électron quasi libre

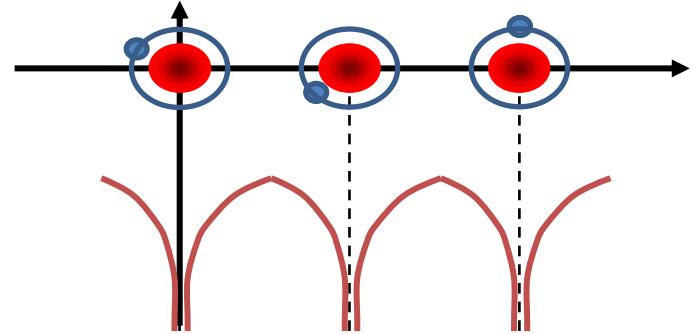


## Modèle des liaisons fortes



Même résultat qualitatif  $E(k)$  sous forme de bande

## Modèle des liaisons fortes

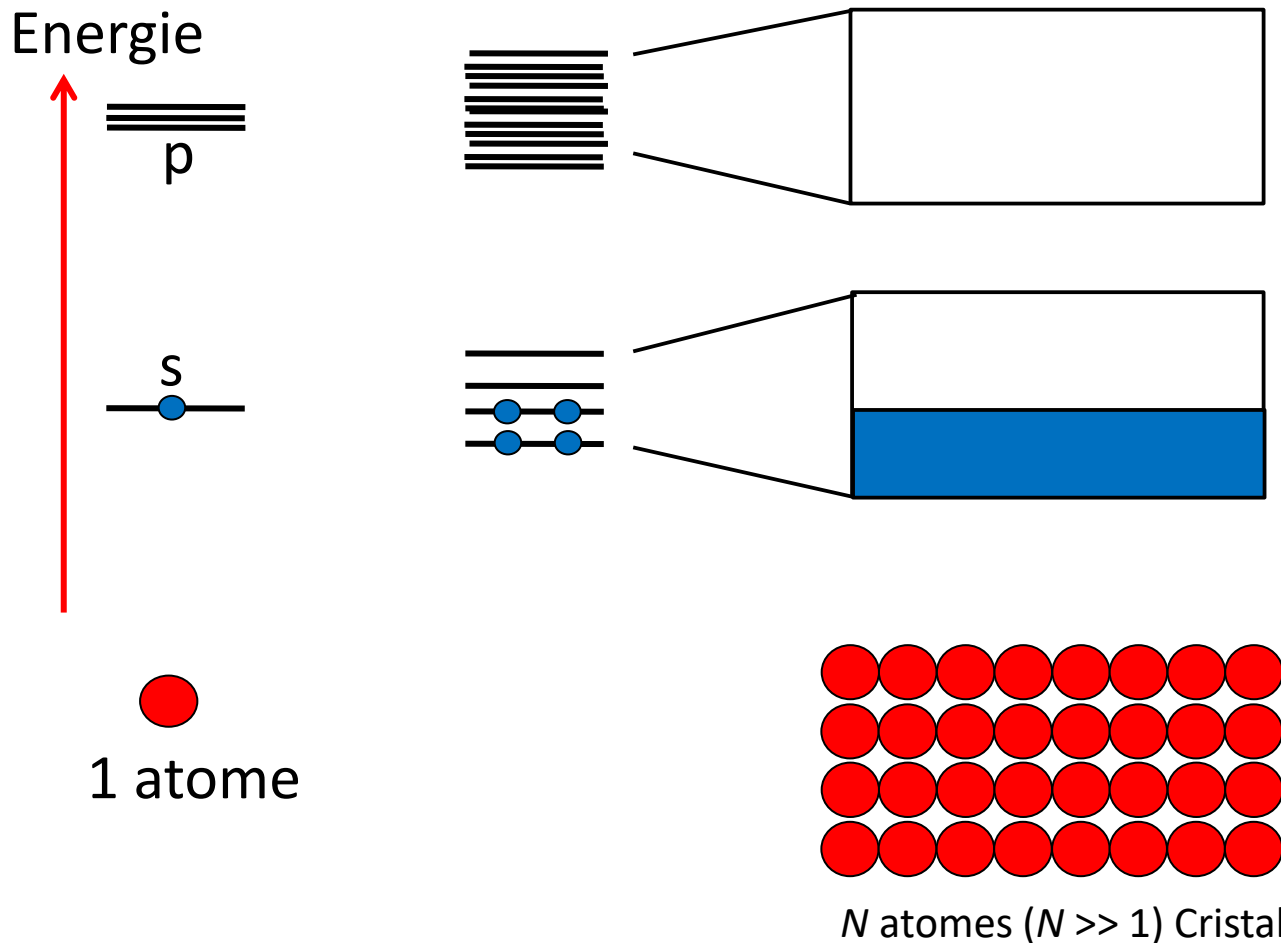


## Combinaison Linéaire D'Orbitales Atomiques (CLOA)

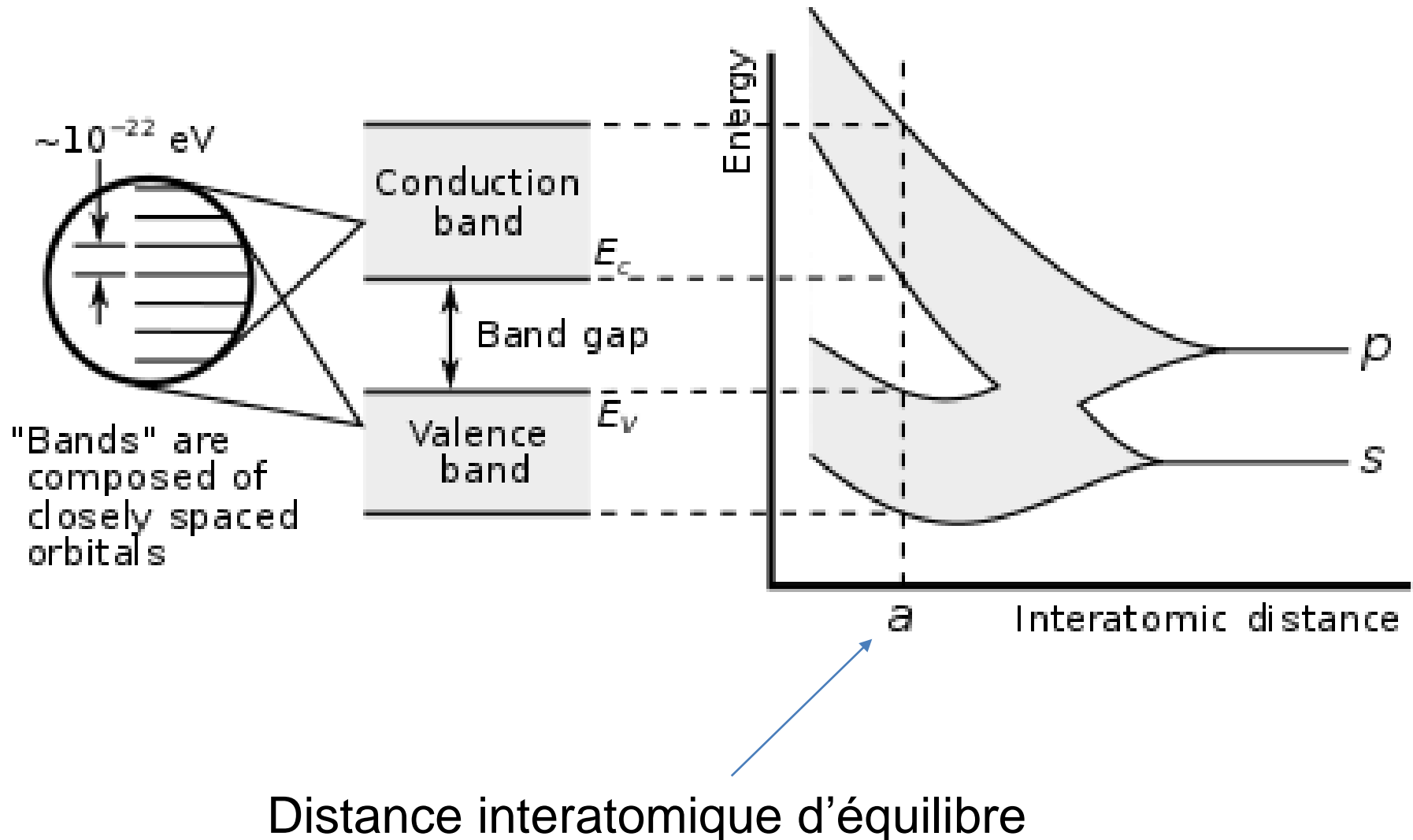
$$\Psi = c_1 \left( \text{orbital 1} \right) + c_2 \left( \text{orbital 2} \right) + c_3 \left( \text{orbital 3} \right) + \dots$$

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu} \Phi_{\nu}^k(r) \quad \nu = 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$$

Compréhension qualitative :  
passage des niveaux d'énergie des orbitales atomiques d'1  
atome aux bandes d'un cristal de  $N$  atomes



# Compréhension qualitative : passage des orbitales atomiques de l'atome aux bandes du cristal



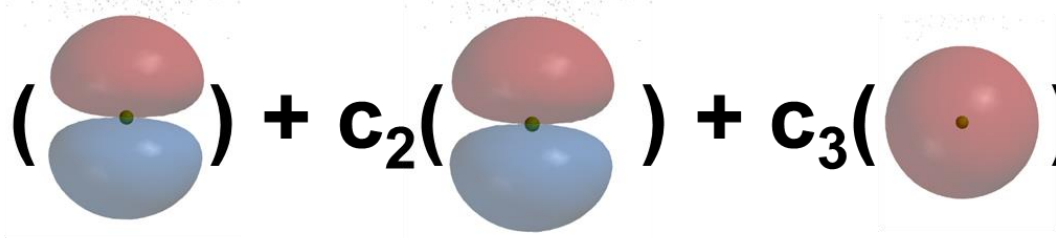
d. Que signifie CLOA ?

- Calcul limité d'ordres antérieurs
- Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
- Charge latente et onde alternée

d. Que signifie CLOA ?

Réponse :

Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

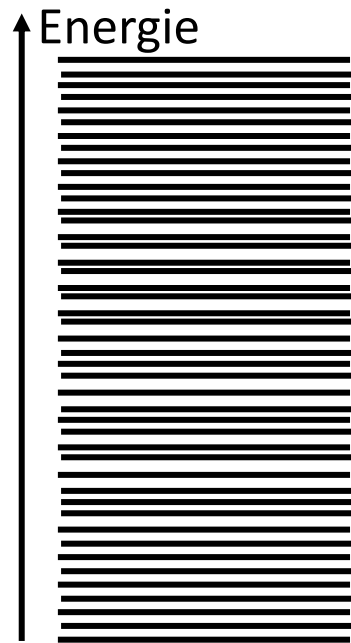
$$\Psi = c_1 \left( \text{orbital 1} \right) + c_2 \left( \text{orbital 2} \right) + c_3 \left( \text{orbital 3} \right) + \dots$$




# Structure de bandes électroniques

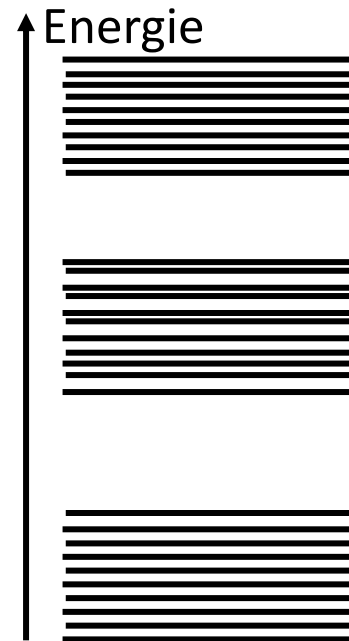


## ELECTRON LIBRE



Pseudocontinuum

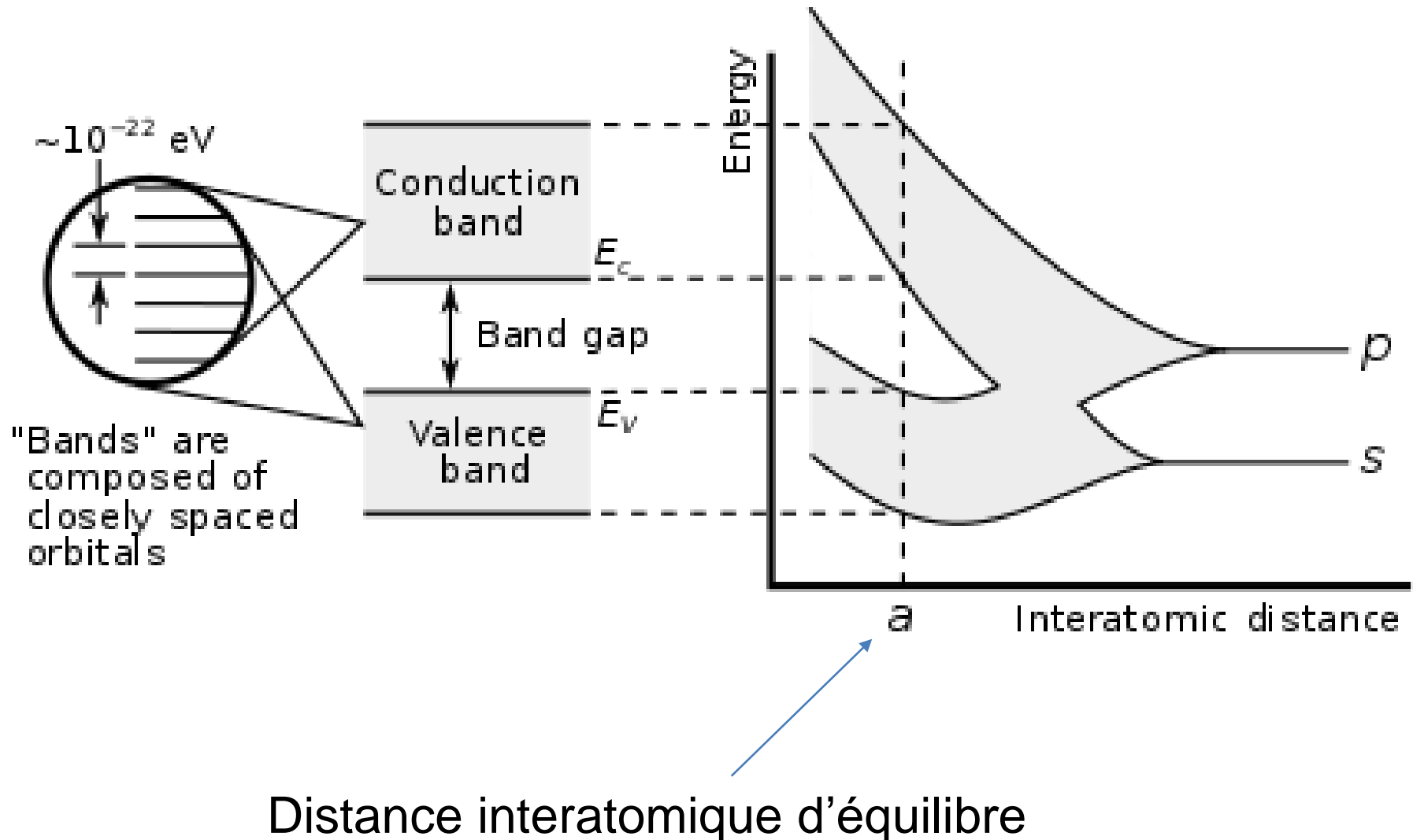
## THEORIE DES BANDES



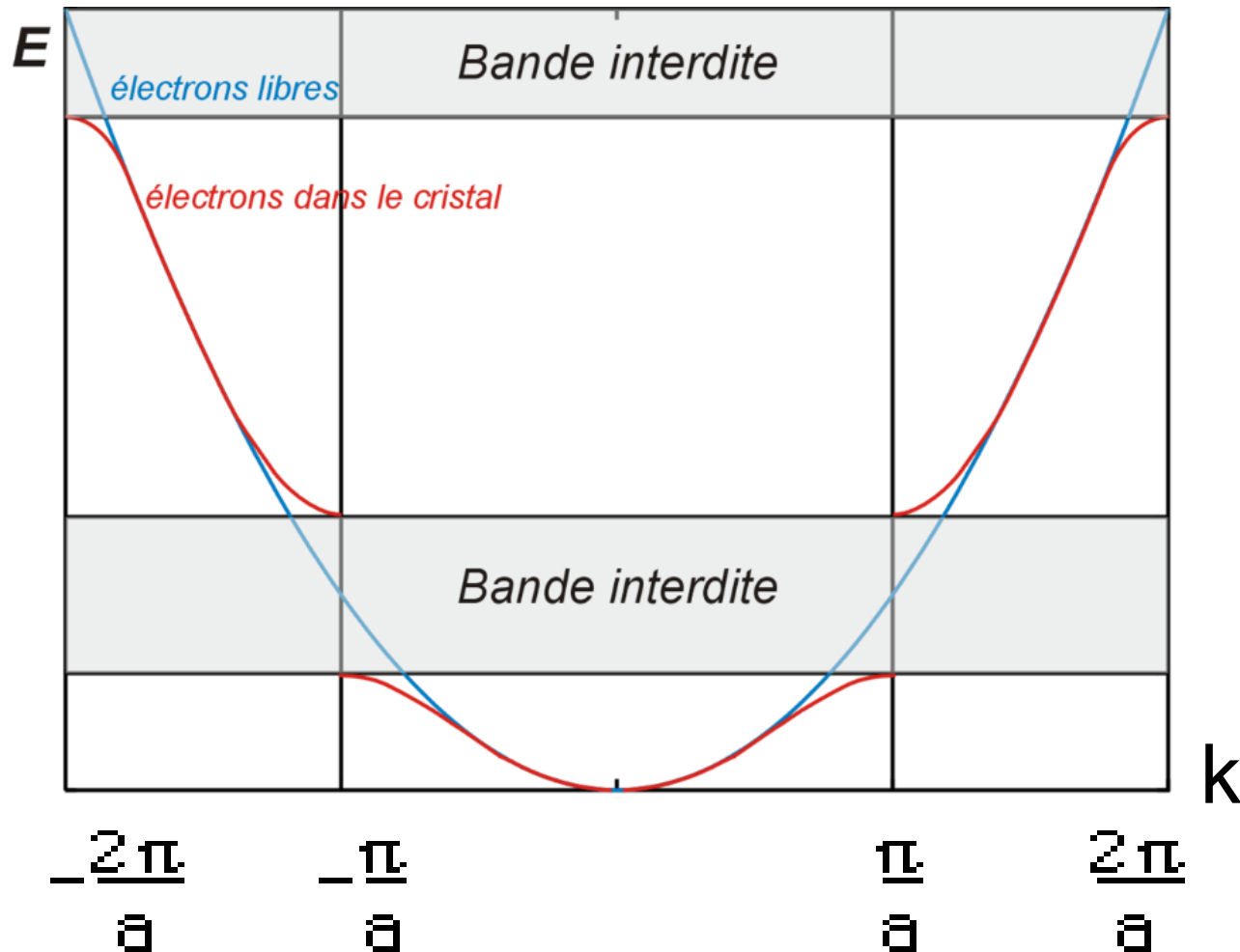
Structure de bandes

La structure de bandes est issu de l'effet du potentiel coulombien périodique du réseau cristallin

# Compréhension qualitative : passage des orbitales atomiques de l'atome aux bandes du cristal

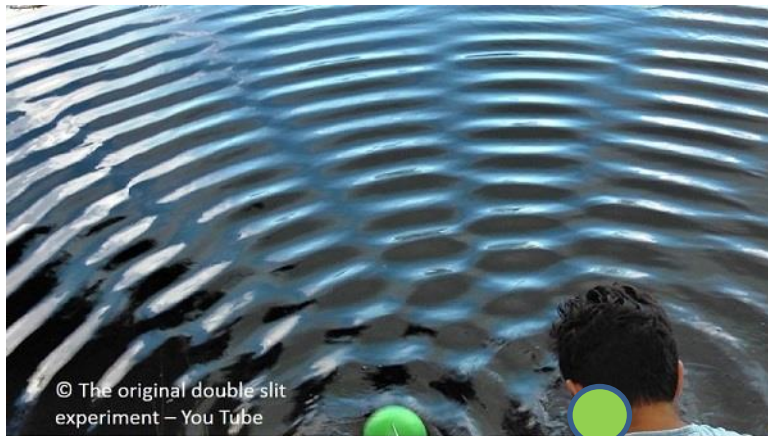
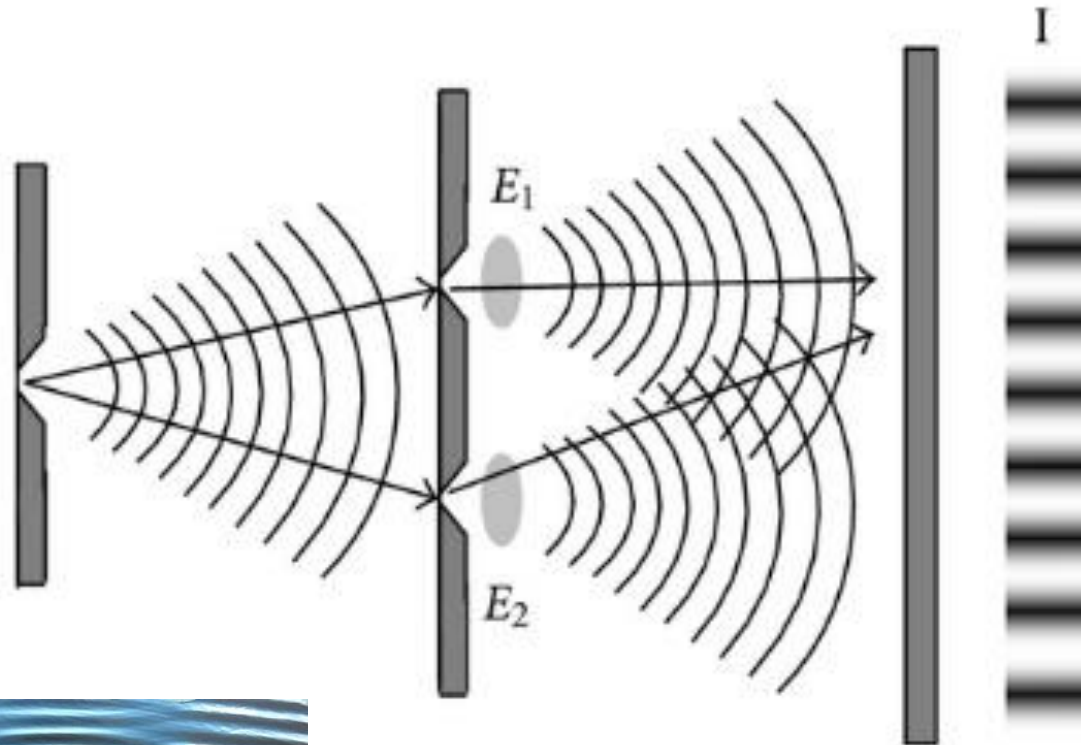


# Relation de dispersion $E(k)$ pour un électron dans un cristal

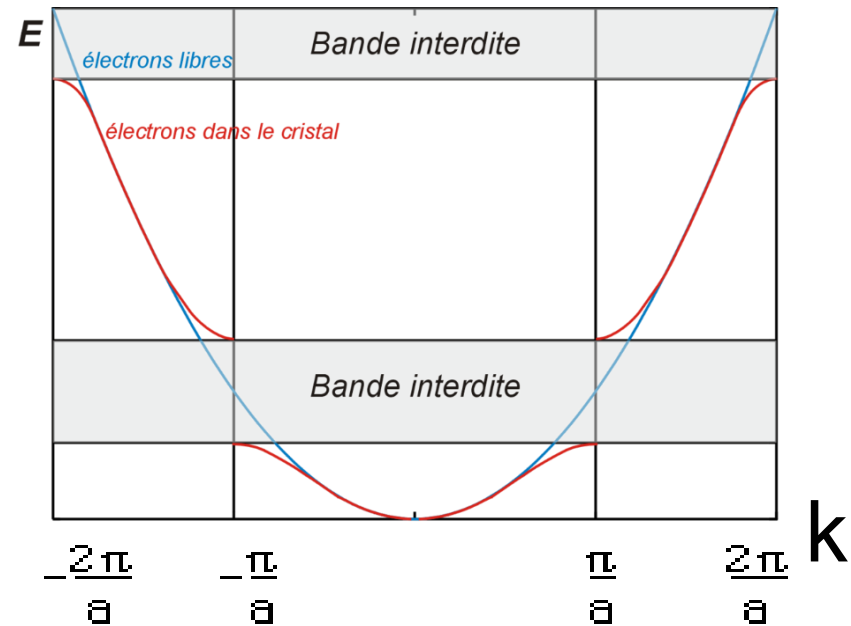
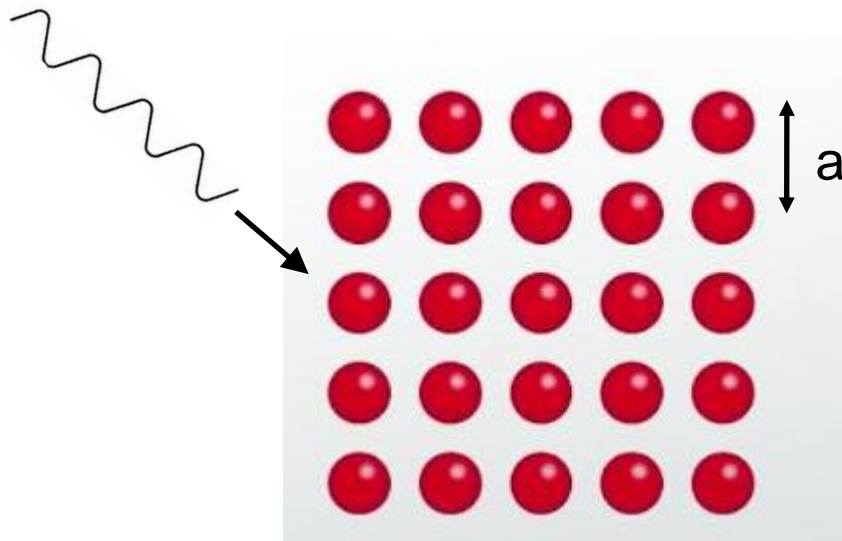


$a$  = distance interatomique

# Rappel interférences / fentes d'Young



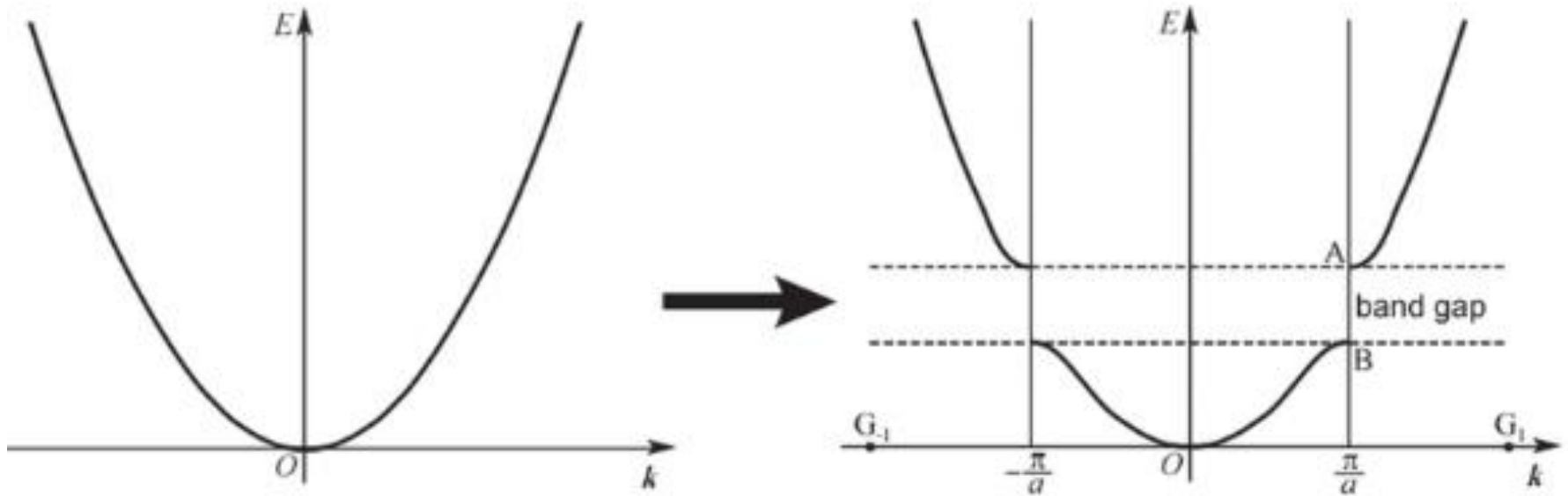
# Structure de bandes : figure de diffraction de l'onde électronique à travers le réseau cristallin



e. (Pas de questions)



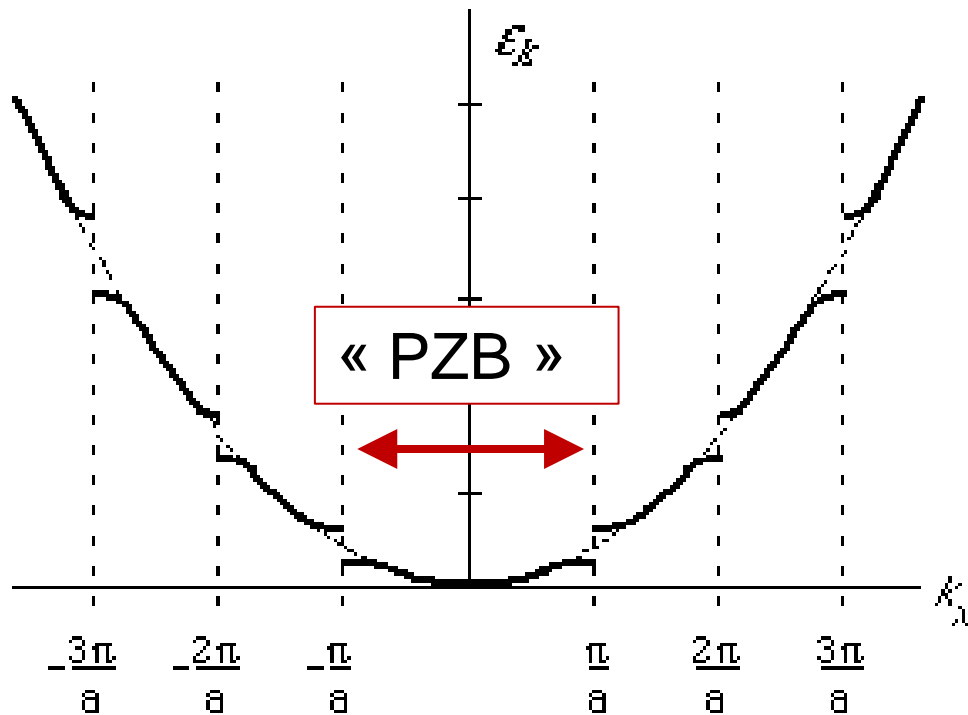
# Représentations de la relation de dispersion – cas 1D





## “première zone de Brillouin” (PZB)

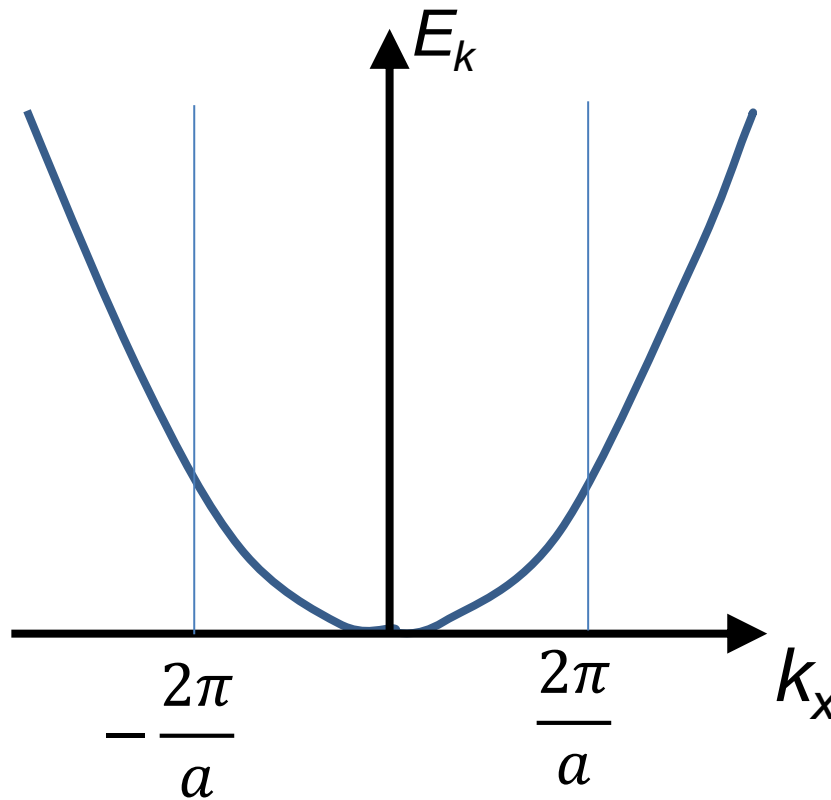
(cristallo) Maille primitive dans l'espace réciproque



Ici :

$$\text{PZB} = [-\pi/a ; \pi/a]$$

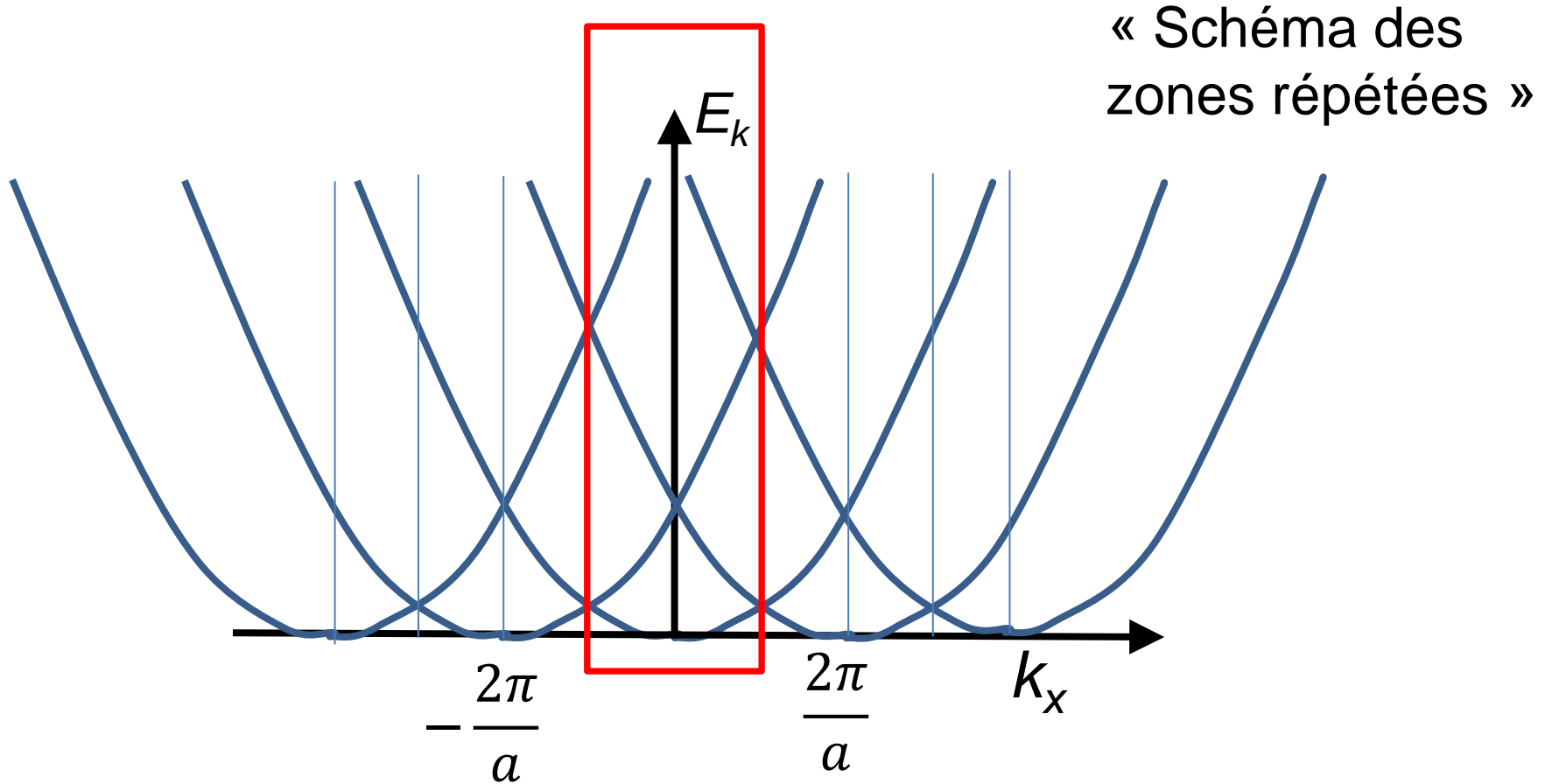
## Représentations usuelles de $E(k)$



« Schéma des zones étendues »

Périodicité  $a$  du réseau  $\rightarrow$  Périodicité  $2\pi/a$  dans l'espace des  $k$

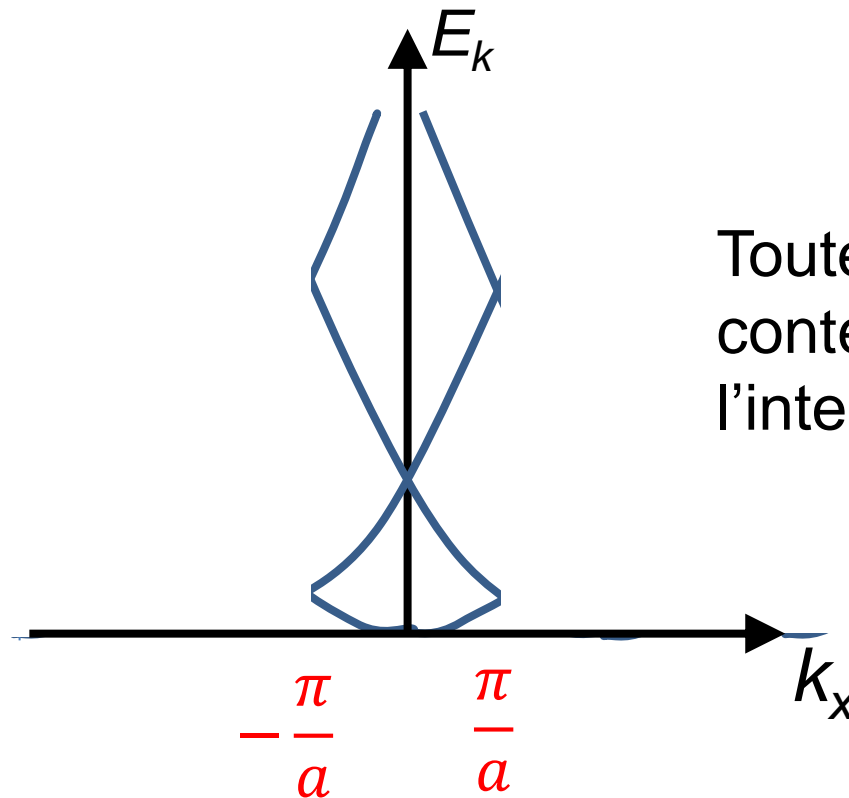
## Représentations usuelles de $E(k)$



Périodicité  $a$  du réseau  $\rightarrow$  Périodicité  $2\pi/a$  dans l'espace des  $k$

## Représentations usuelles de $E(k)$

« Schéma des zones réduites »



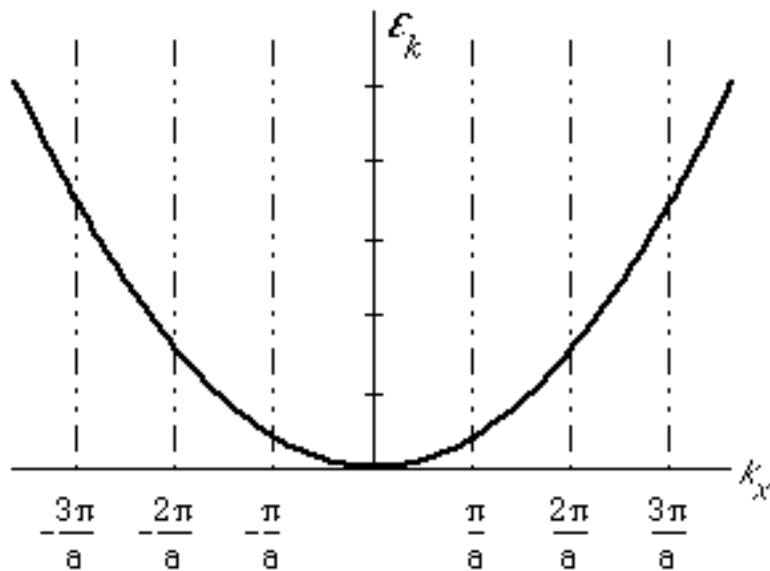
Toute l'information est  
contenue dans  
l'intervalle  $[-\pi/a ; \pi/a]$

Remarque :  $[-\pi/a ; \pi/a] =$  première zone de Brillouin

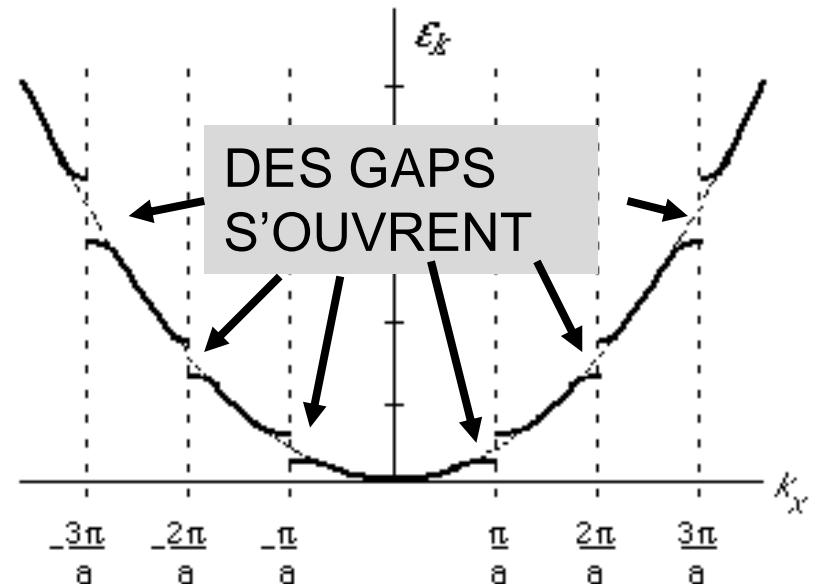
# L'équation de Schrödinger en presence du potential cristallin

$$H\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$V=0$

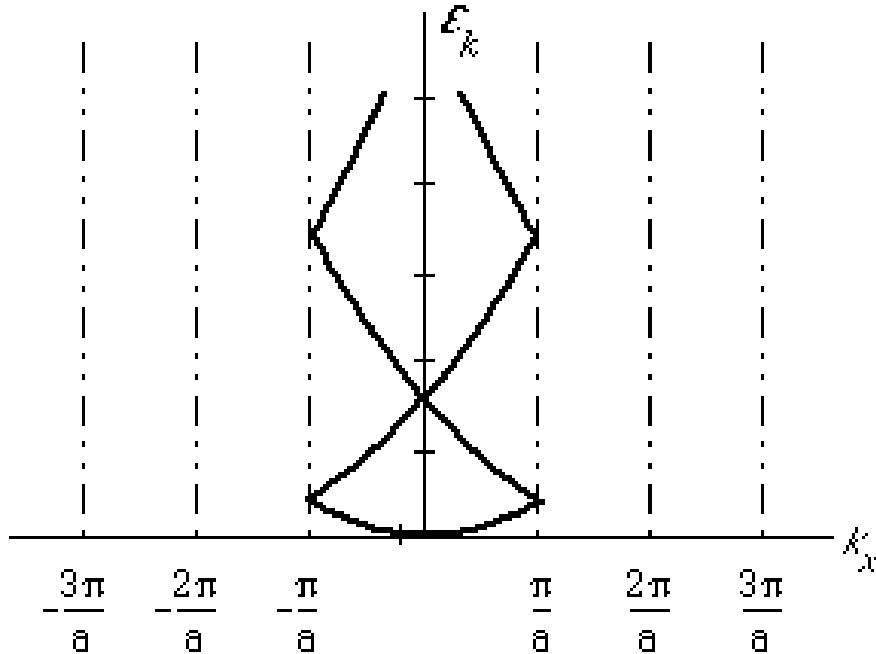


$V \neq 0$

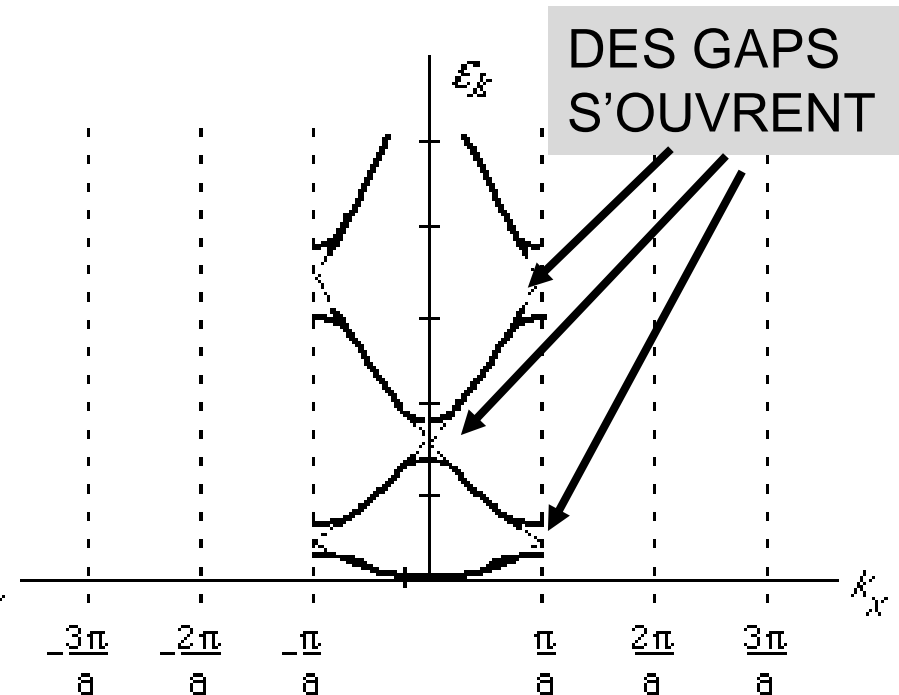


## *En schéma des zones réduites*

$$V = 0$$

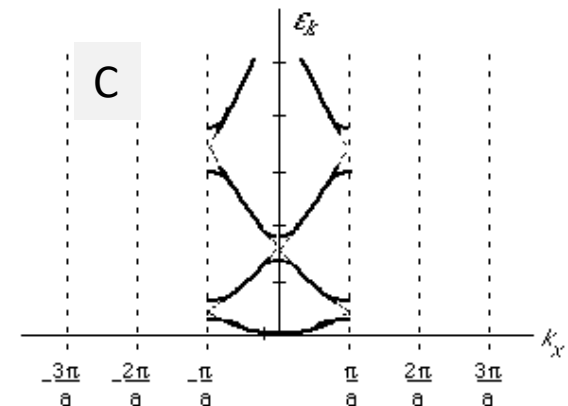
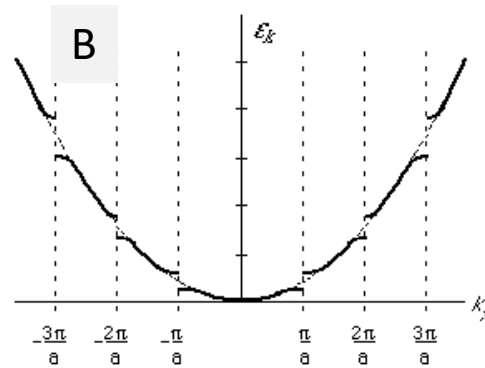
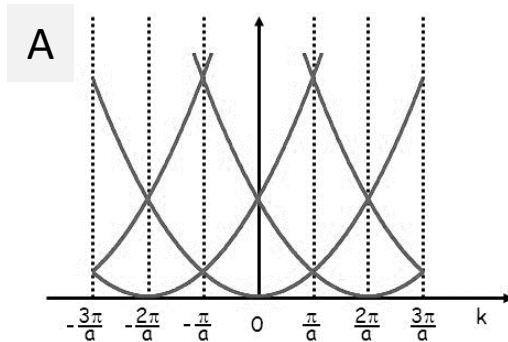


$$V \neq 0$$



f. Associer une image à chaque terme ?

- Schéma des zones étendues
- Schéma des zones répétées
- Schéma des zones réduites



## f. Réponse

Schéma des  
zones répétées

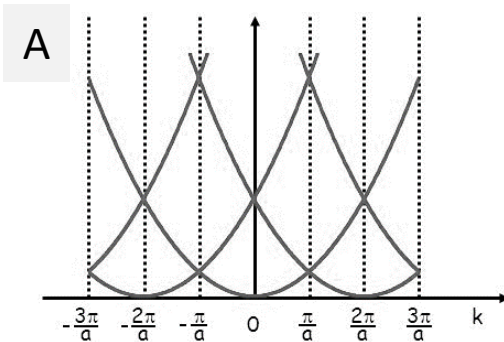


Schéma des  
zones  
étendues

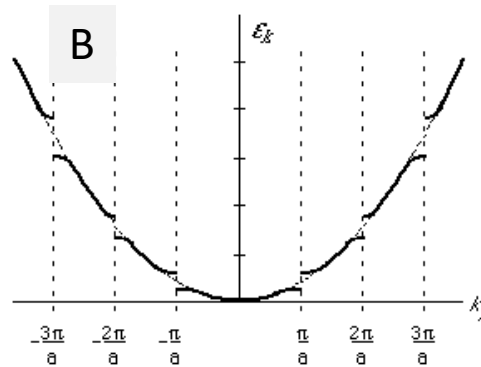
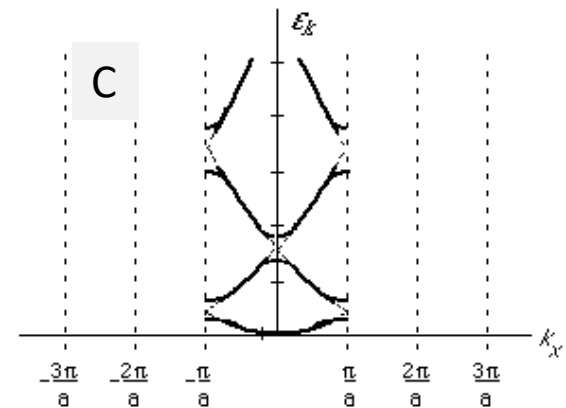


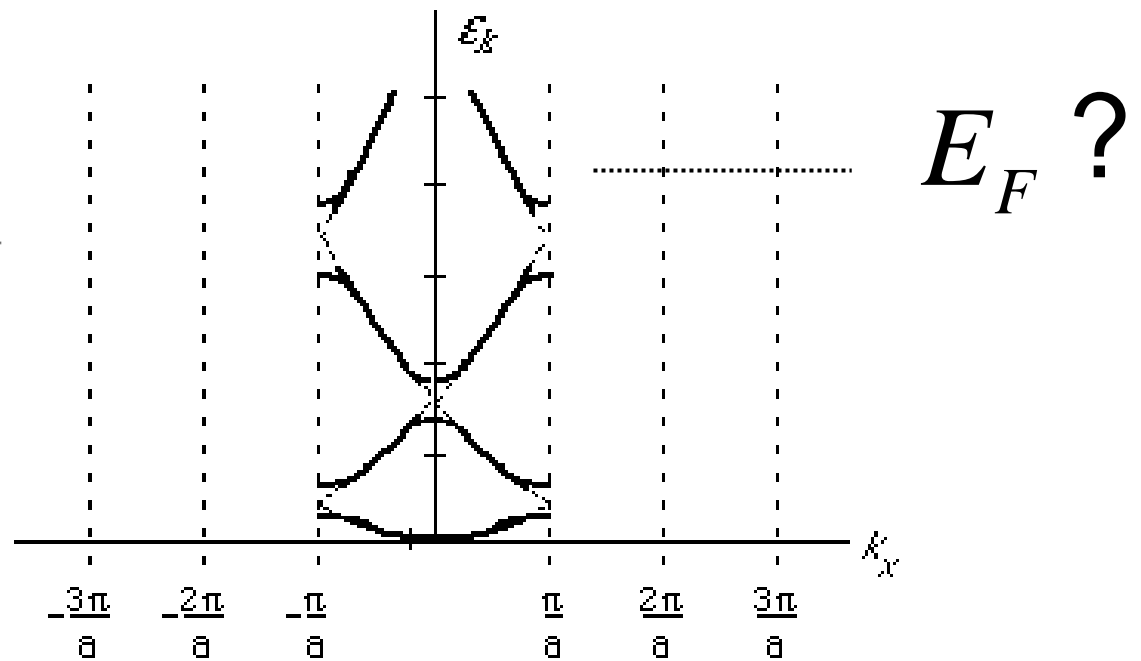
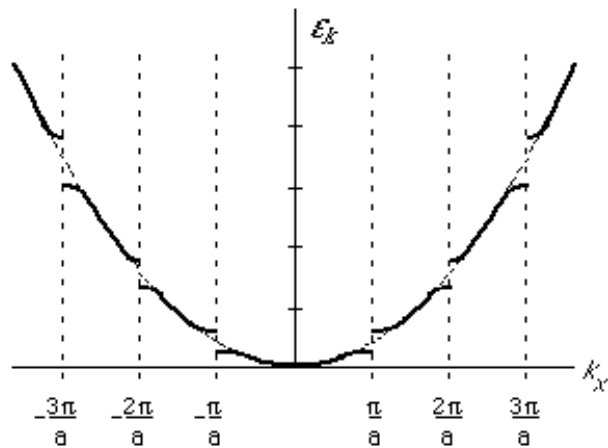
Schéma des  
zones  
réduites



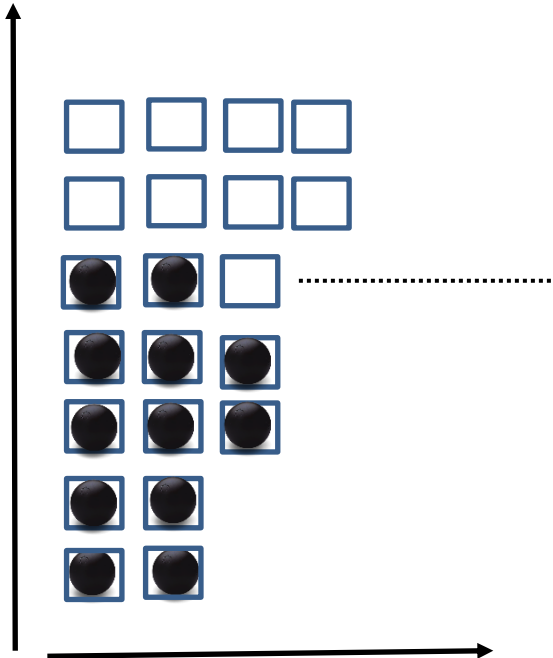




# Remplissage électronique et détermination de l'énergie de Fermi



Energie



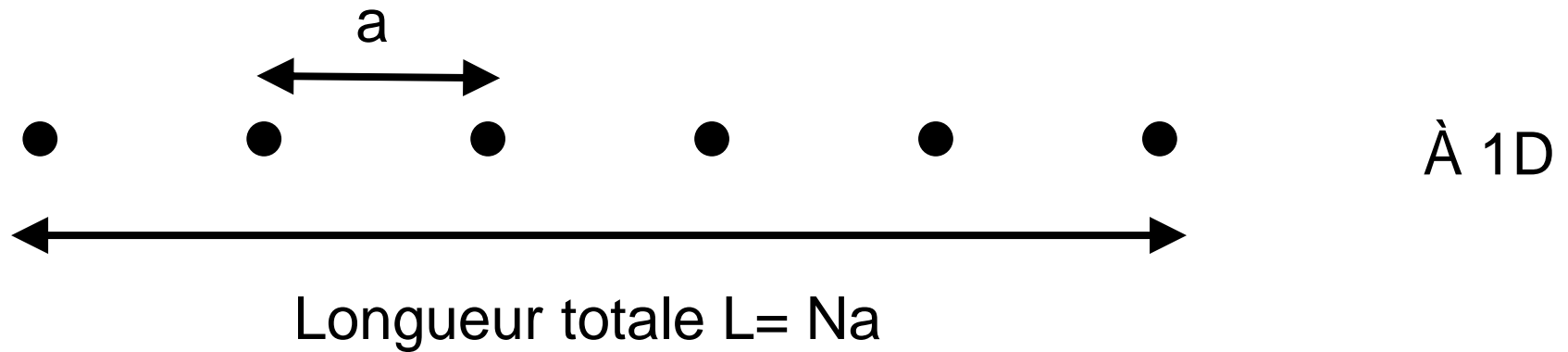
$E_F$

Energie de Fermi

Nombre d'états disponibles

## Nombre d'électrons ?

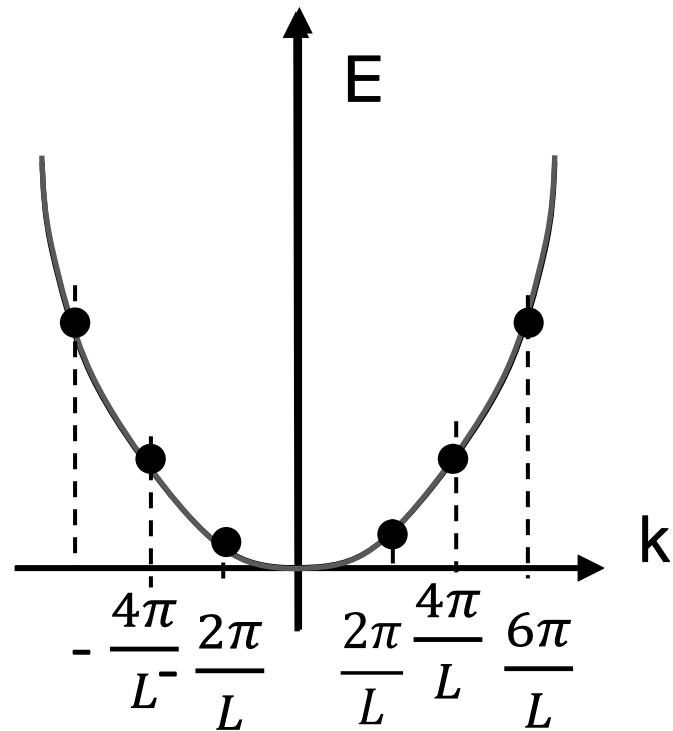
Soit une chaîne linéaire de  $N$  atomes  $\rightarrow$  1 atome par maille



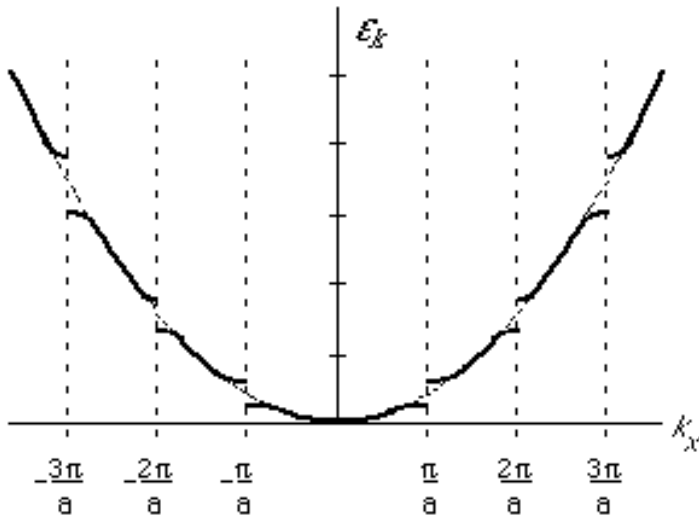
**MATERIAU A.** Chaque atome possède 1 électron de valence  $\rightarrow 1N$  électrons

**MATERIAU B.** Chaque atome possède 4 électrons de valence  $\rightarrow 4N$  électrons

Nombre d'états ?



Combien d'états  $k_n$  sur l'intervalle  $k = [-\pi/a ; \pi/a]$  ?



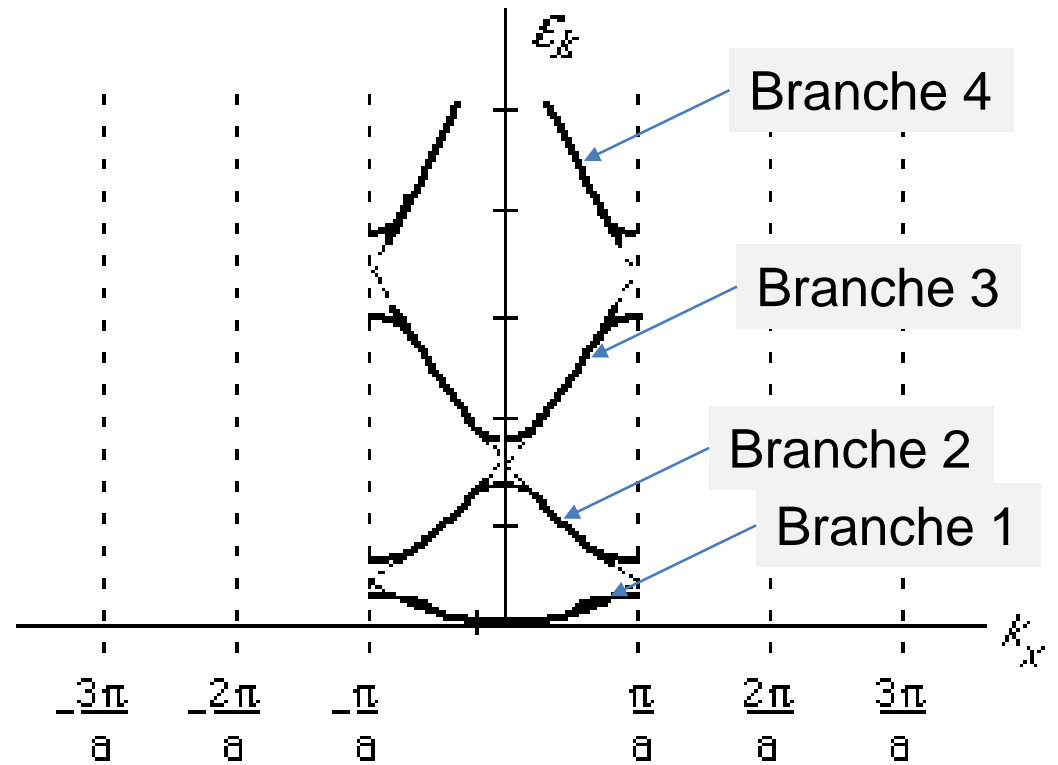
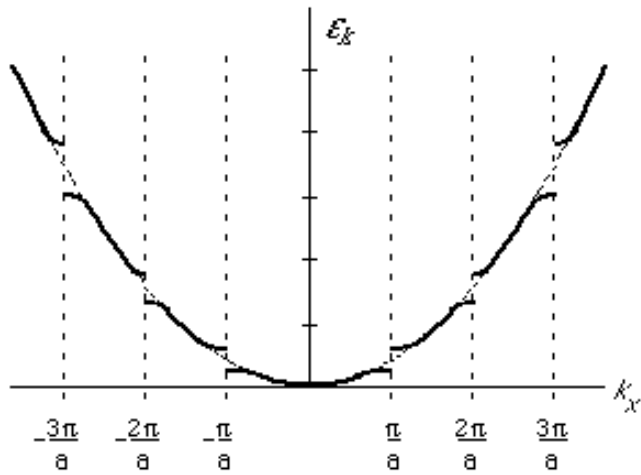
Largeur  $\Delta k = \frac{2\pi}{a}$

Ecart entre 2 états  $dk = \frac{2\pi}{L}$

Nombre d'états  $k$  :  $\frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{2\pi}{L}} \times 2 = 2N$   
(spin)

Longueur totale  $L = Na$

## 2N états par branche

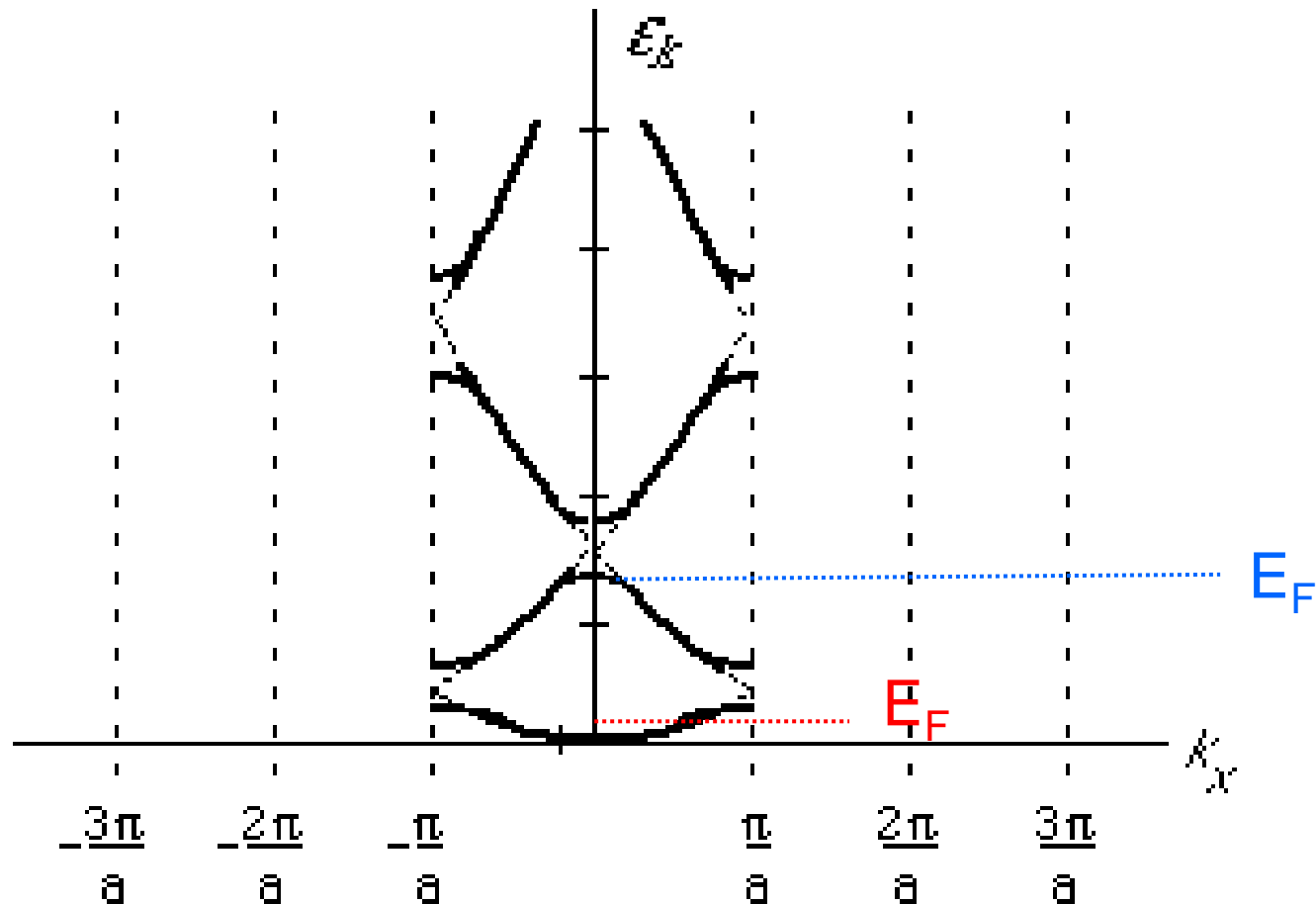


# Détermination de l'énergie de Fermi

MATERIAU A. 1N électrons

MATERIAU B. 4N électrons

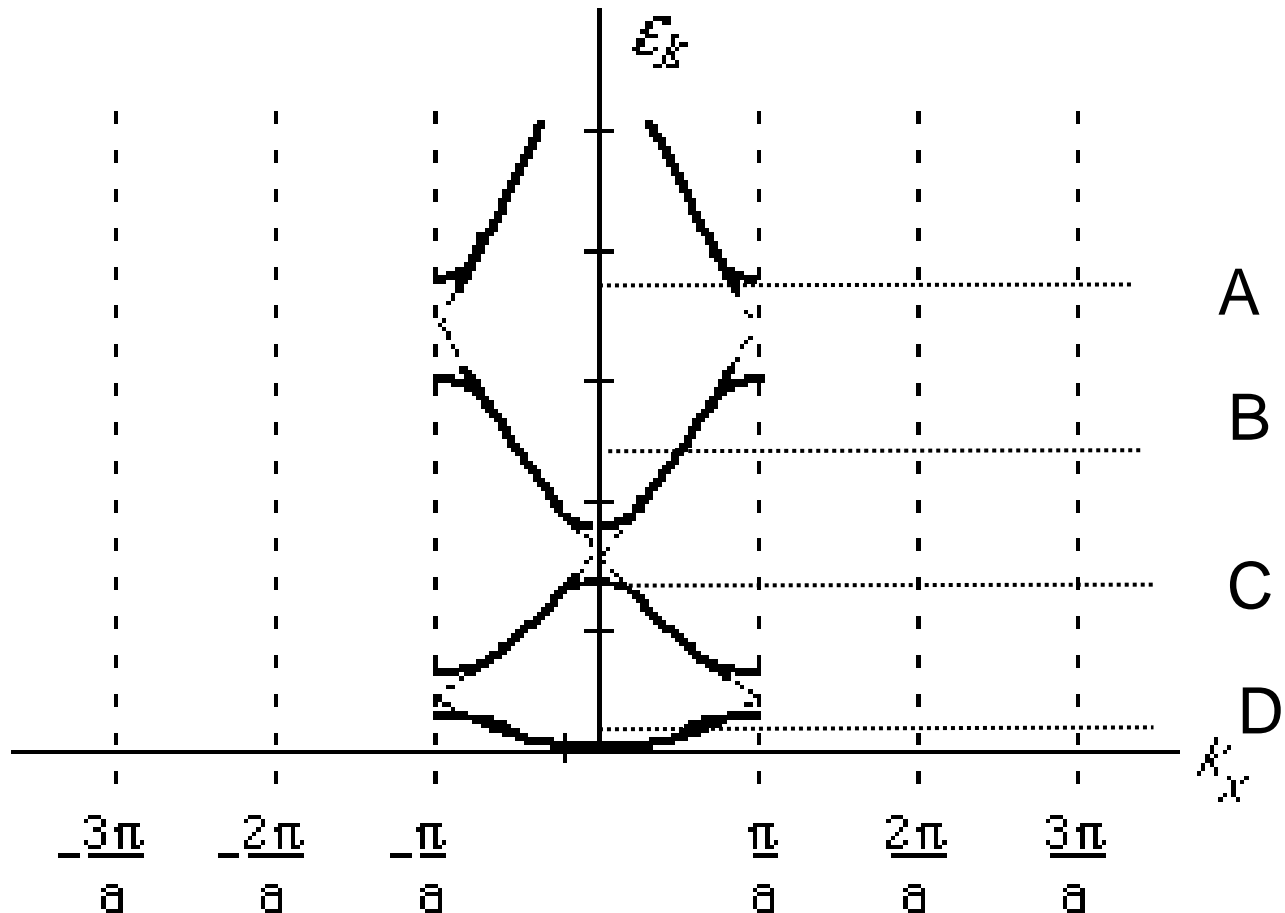
2N états par branche





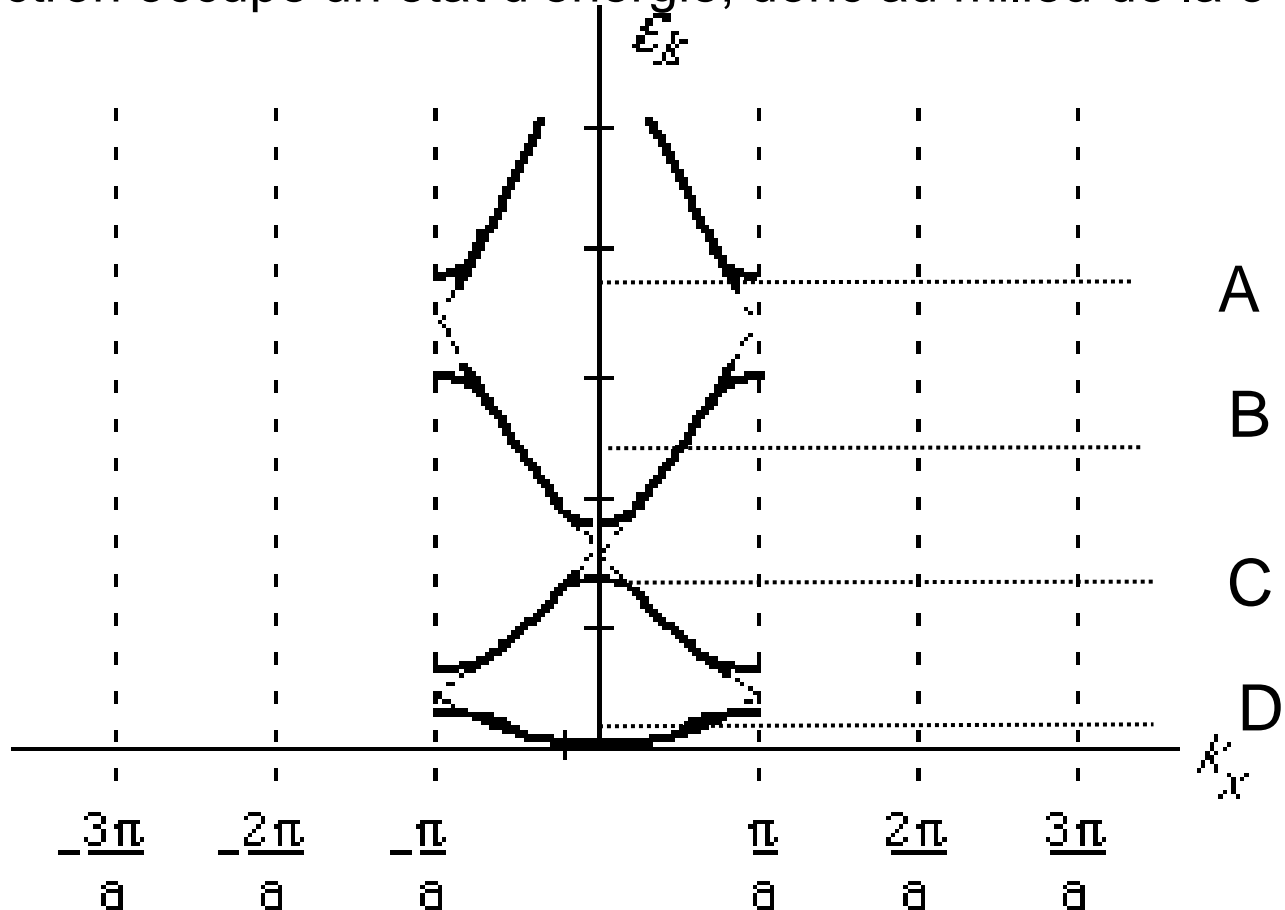
g. On étudie une chaîne linéaire monoatomique , avec 5 électrons de valence par atome, les atomes étant espacés d'une distance  $a$ . Où se trouve l'énergie de Fermi ?

- En A
- En B
- En C
- En D



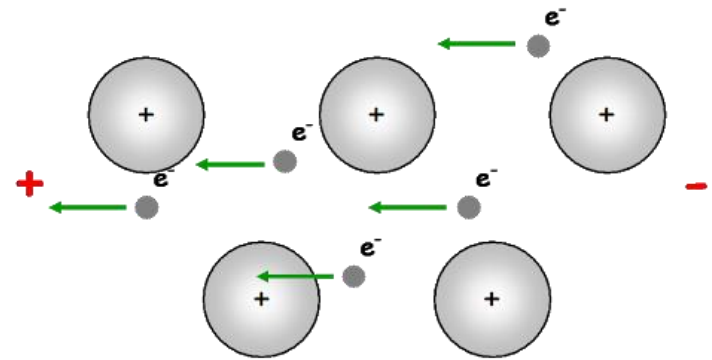
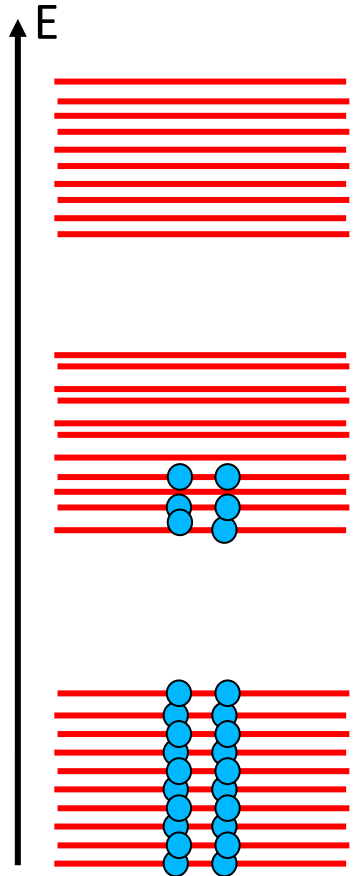
g. Réponse. En B.

Explication.  $5N$  électrons à placer,  $2N$  états disponibles par branches, les deux premières branches du bas sont remplies, la 3<sup>e</sup> branche est à moitié remplie. L'énergie de Fermi indique l'énergie la plus haute à laquelle un électron occupe un état d'énergie, donc au milieu de la 3<sup>e</sup> bande.



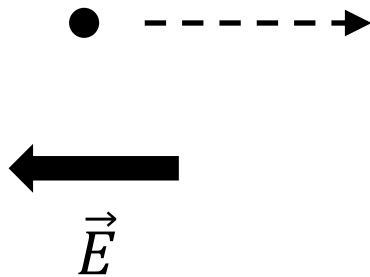


# Structure de bandes et conduction électrique



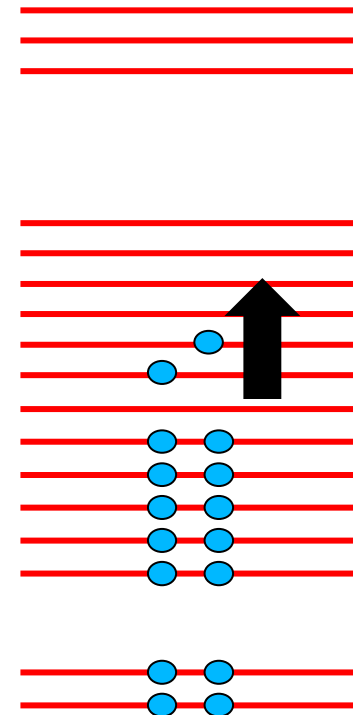
# Conduction électrique et diagramme d'énergie

Electron



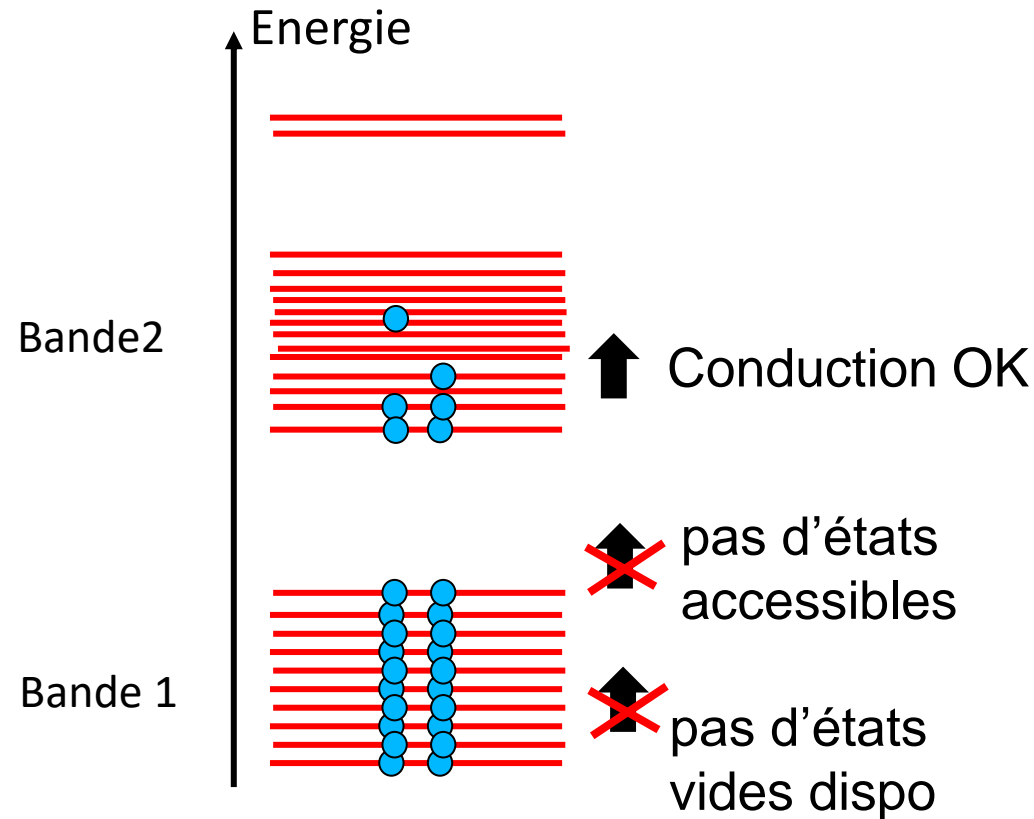
Accélération sous l'effet  
d'un champ électrique

Energie



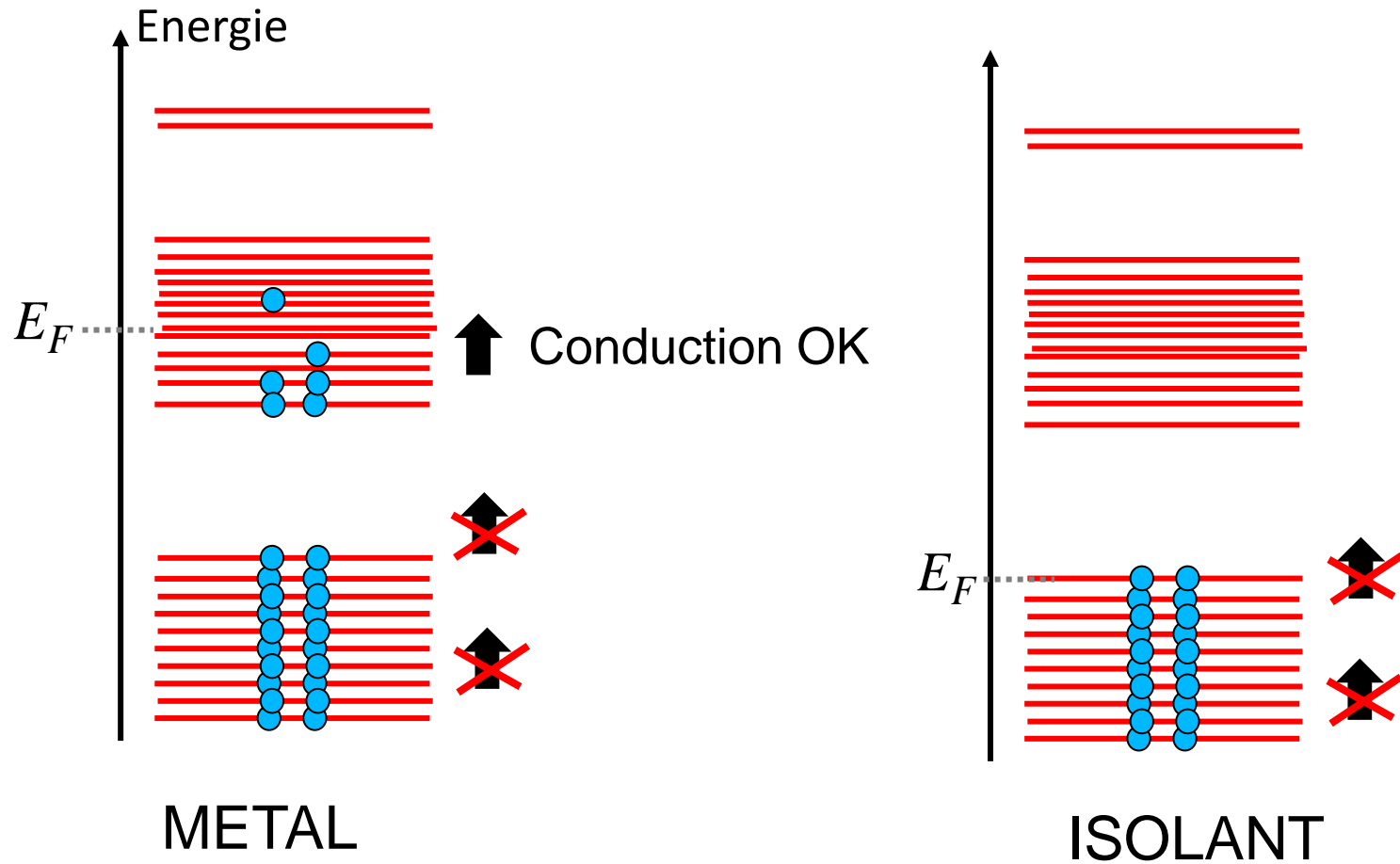
Gain en énergie cinétique

# Certains électrons bougent, d'autres non



Les bandes pleines ne participent pas à la conduction électrique  
On remarque le rôle crucial de la position de  $E_F$

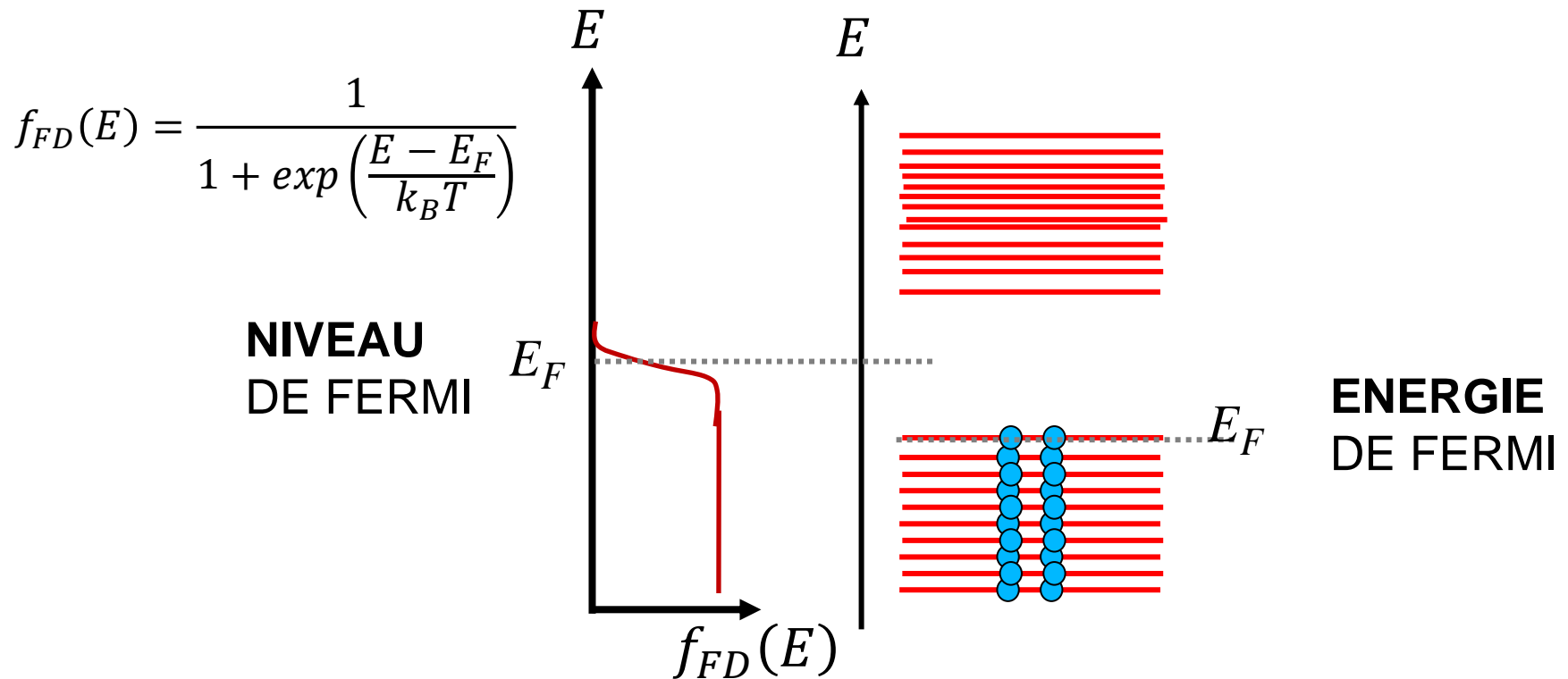
# Métal et isolant



Les bandes pleines ne participent pas à la conduction électrique  
On remarque le rôle crucial de la position de  $E_F$

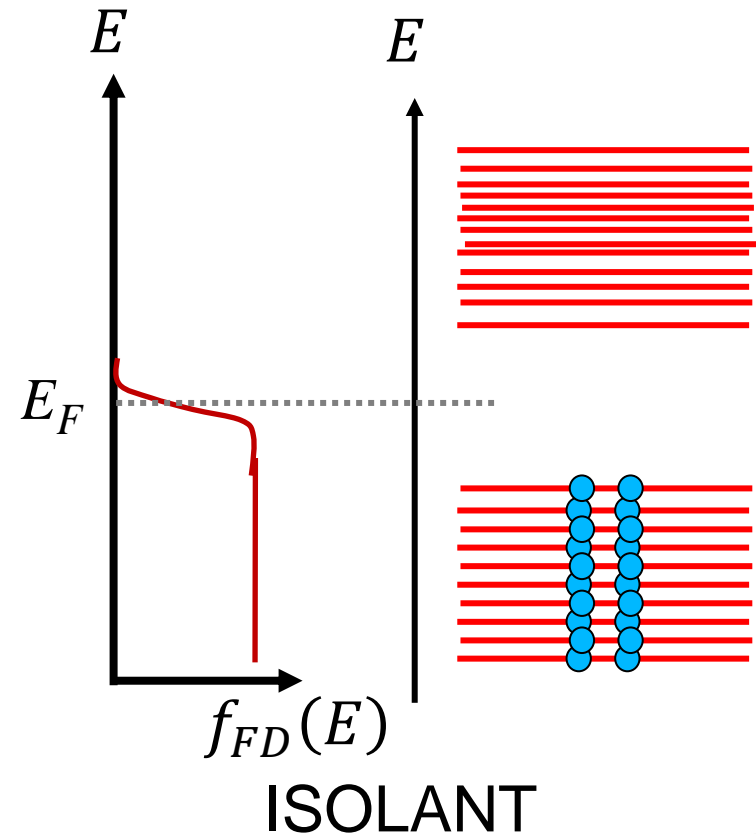
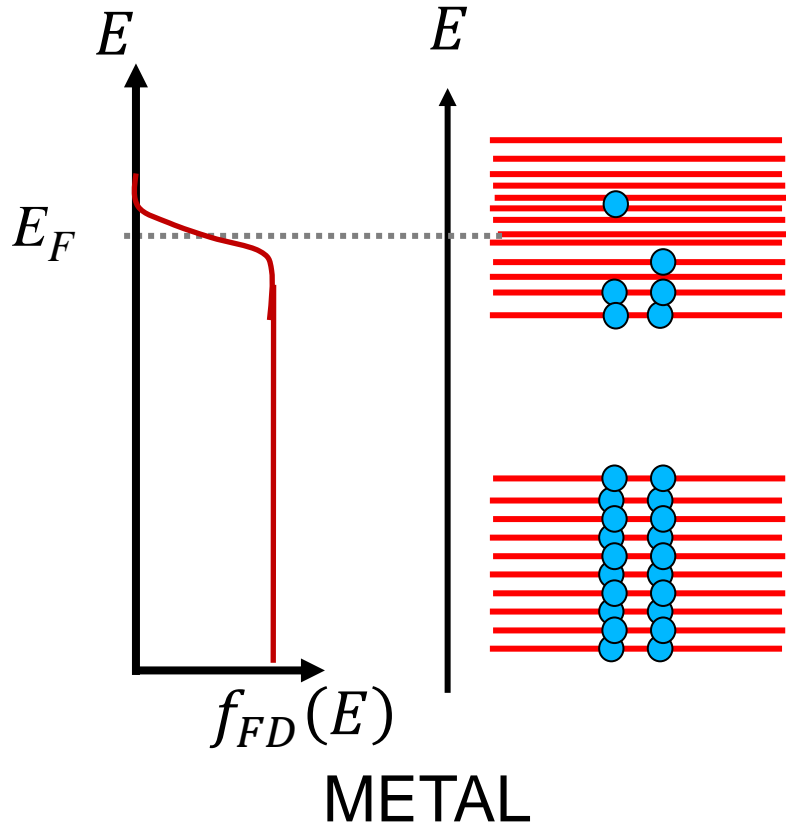
Energie de Fermi :  $E_F$  = état occupé de plus haute énergie

**Niveau de Fermi  $E_F$**  : niveau d'énergie pour lequel la **probabilité d'occupation électronique est de 50%**

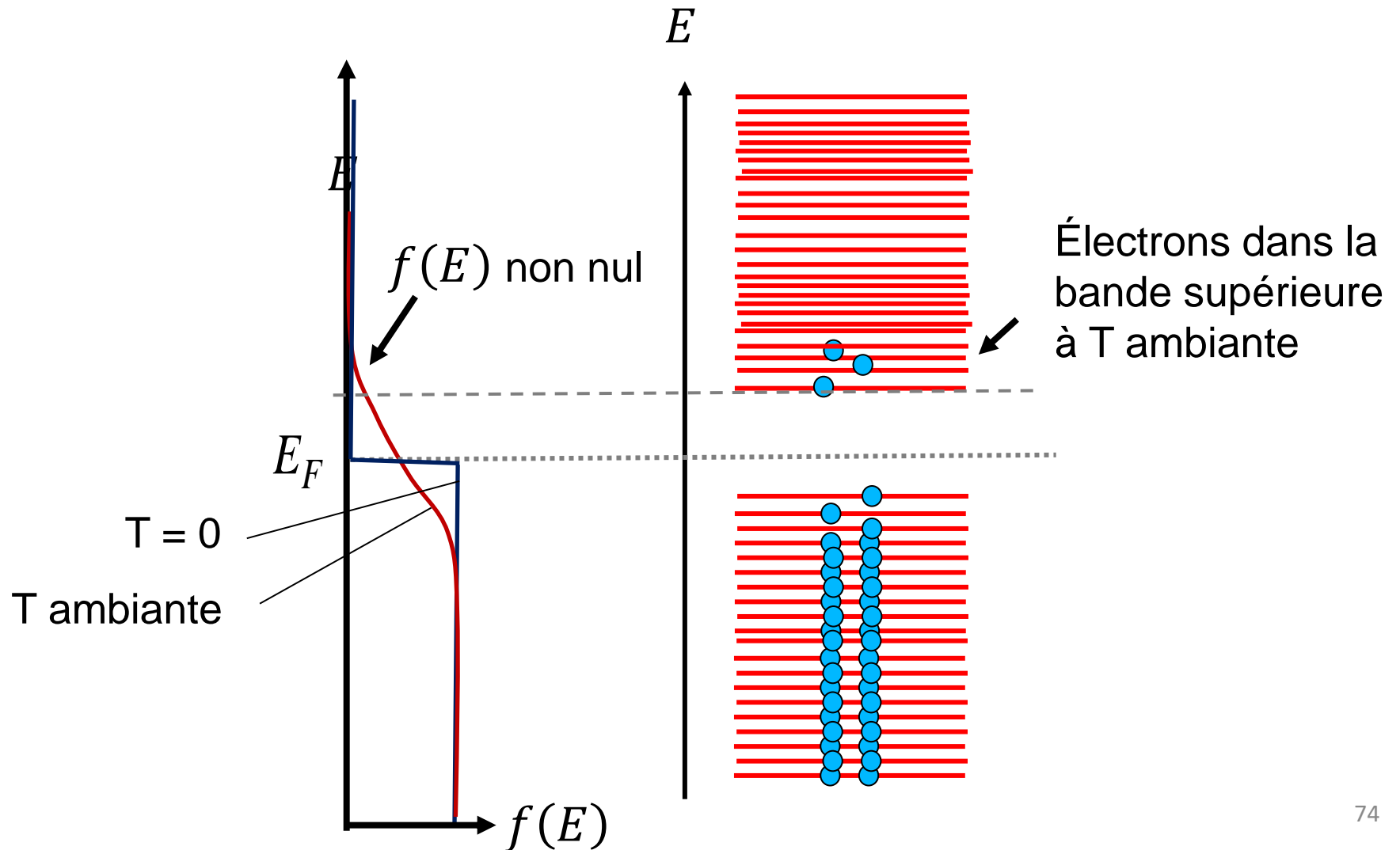


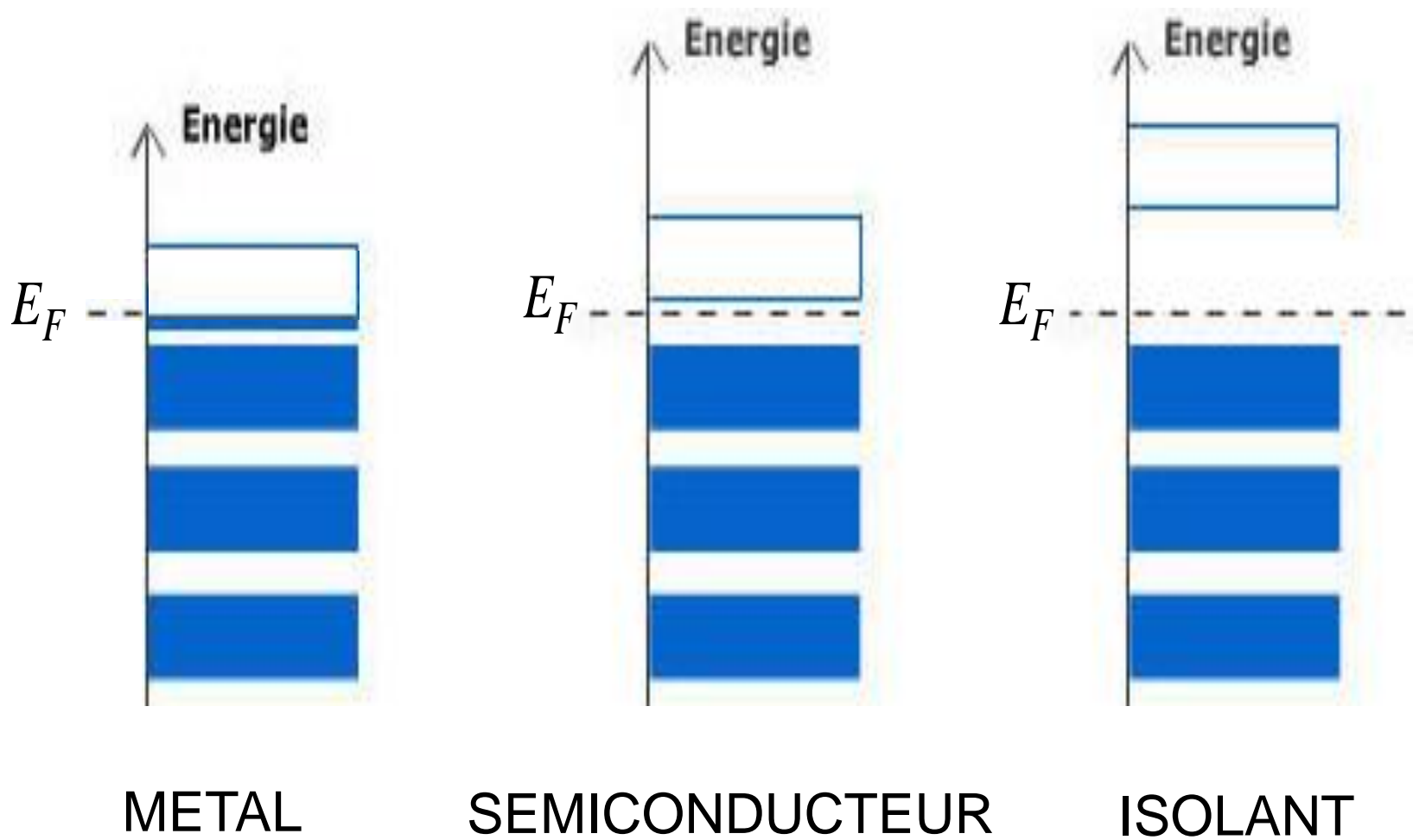


Niveau de Fermi dans une bande **permise** : métal  
Niveau de Fermi dans une bande **interdite** : isolant

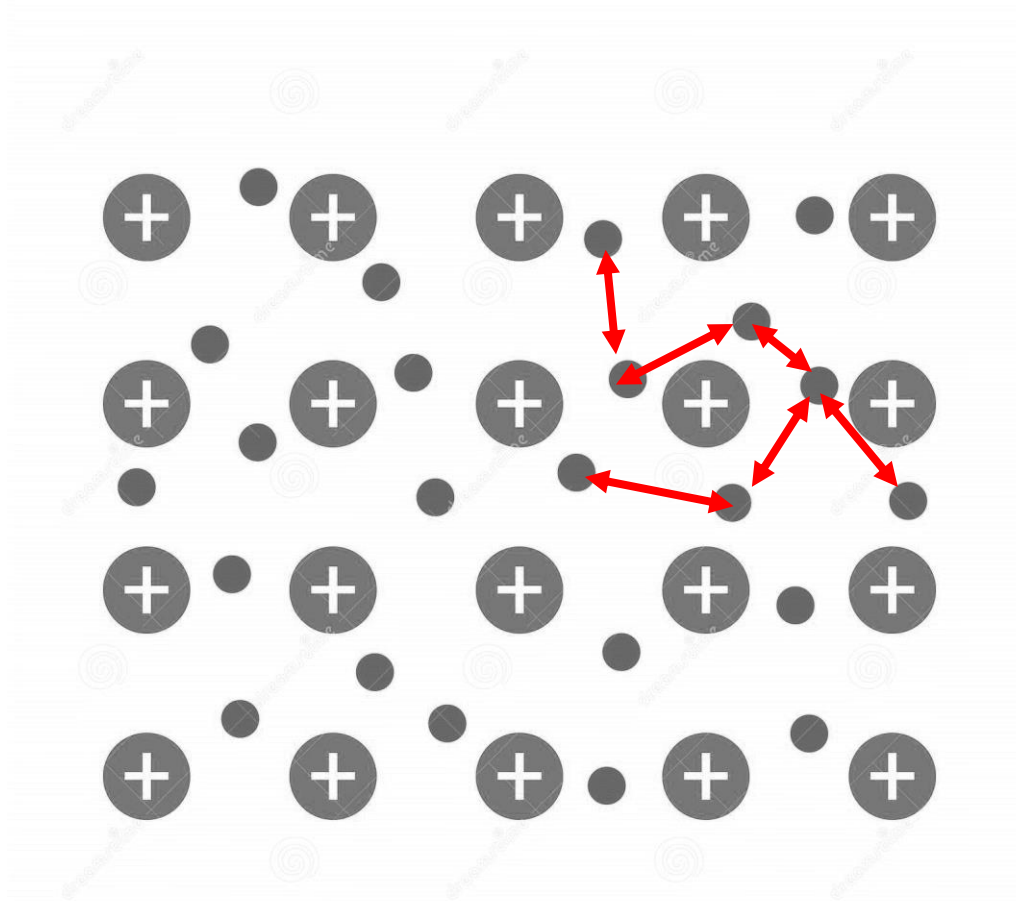


**Semiconducteur** : isolant avec un petit gap  
→ Isolant à  $T = 0$  et ~ conducteur à  $T$  ambiante





Limite de la théorie des bandes présentée :



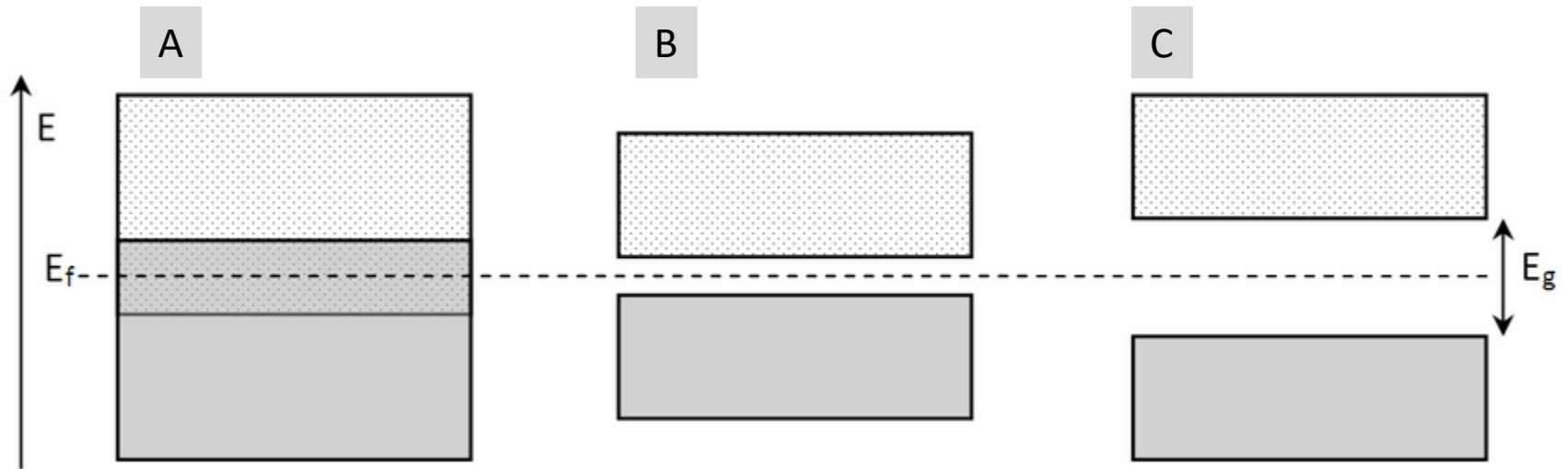
Parfois,

Les interactions entre  
électrons (Coulomb, ..)

ne peuvent pas être  
négligée

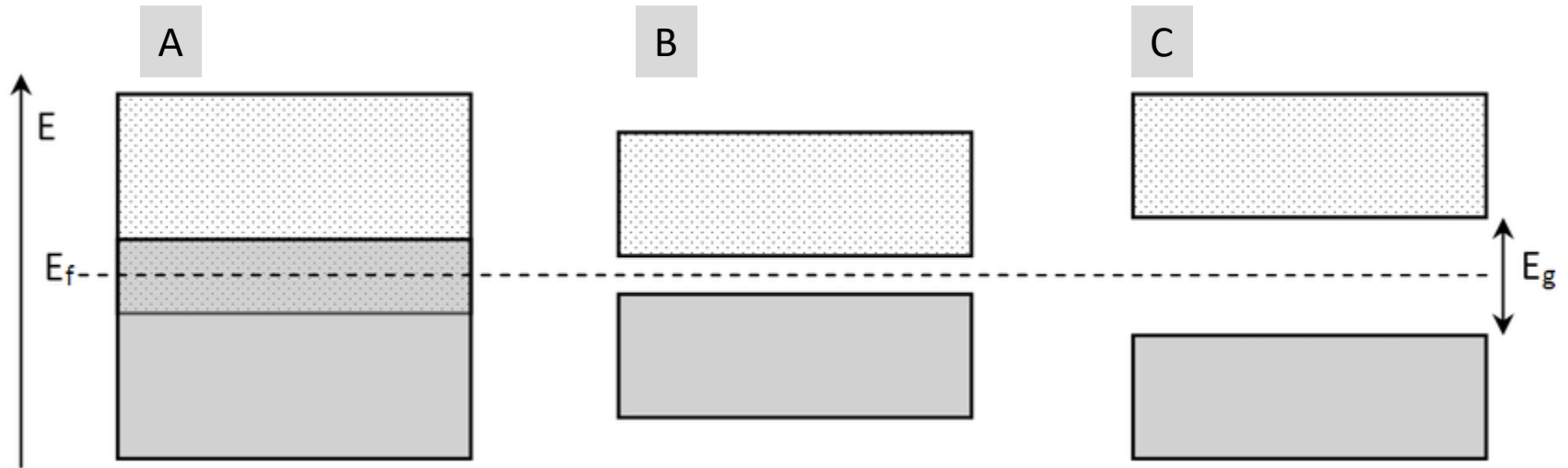
Matériaux à fortes corrélations électroniques  
Exemple. Isolant par répulsion Coulombienne

## h. Apparier les schémas et le type de matériau



- semiconducteur
- Isolant
- métal

## h. Réponse



- Semiconducteur B
- Isolant C
- Métal A

Explication. L'énergie de Fermi est dans une bande permise pour un métal, dans une bande interdite pour les semiconducteurs et les isolants, le semiconducteur a un gap plus petit que l'isolant



La vidéo suivante illustre la relation entre structure de bandes et propriétés électriques. Vous pouvez voir d'autres excellentes vidéos courtes de vulgarisation sur le site

<https://toutestquantique.fr/>



vidéo téléchargeable, ou lien :  
<https://toutestquantique.fr/metaux/>



BASES DE LA  
QUANTIQUE

DUALITÉ

QUANTIFICATION

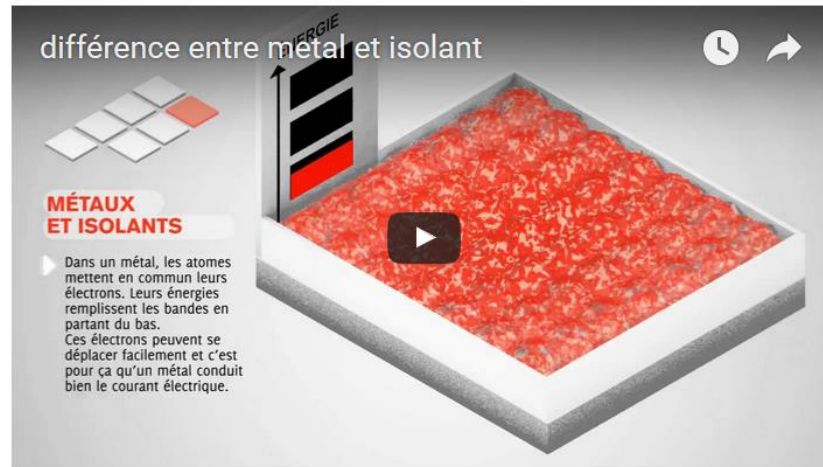
ATOMES

TUNNEL

SPIN

LASER

MÉTAUX

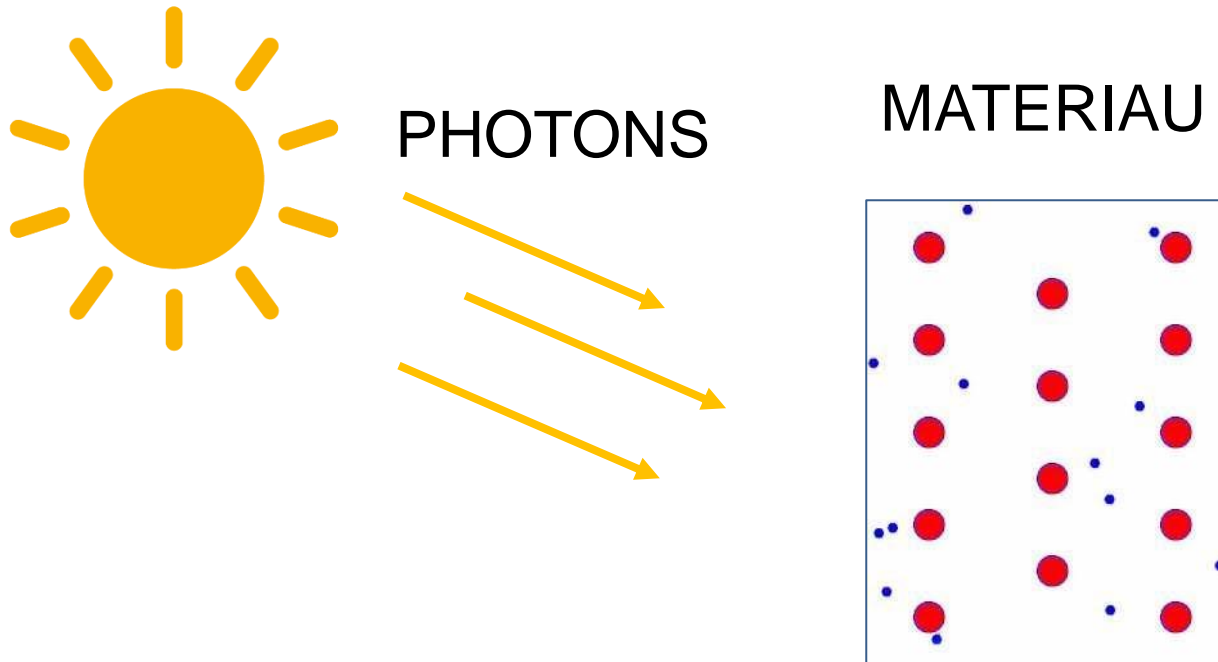


## MÉTAUX ET ISOLANTS : DIFFÉRENCE QUANTIQUE !

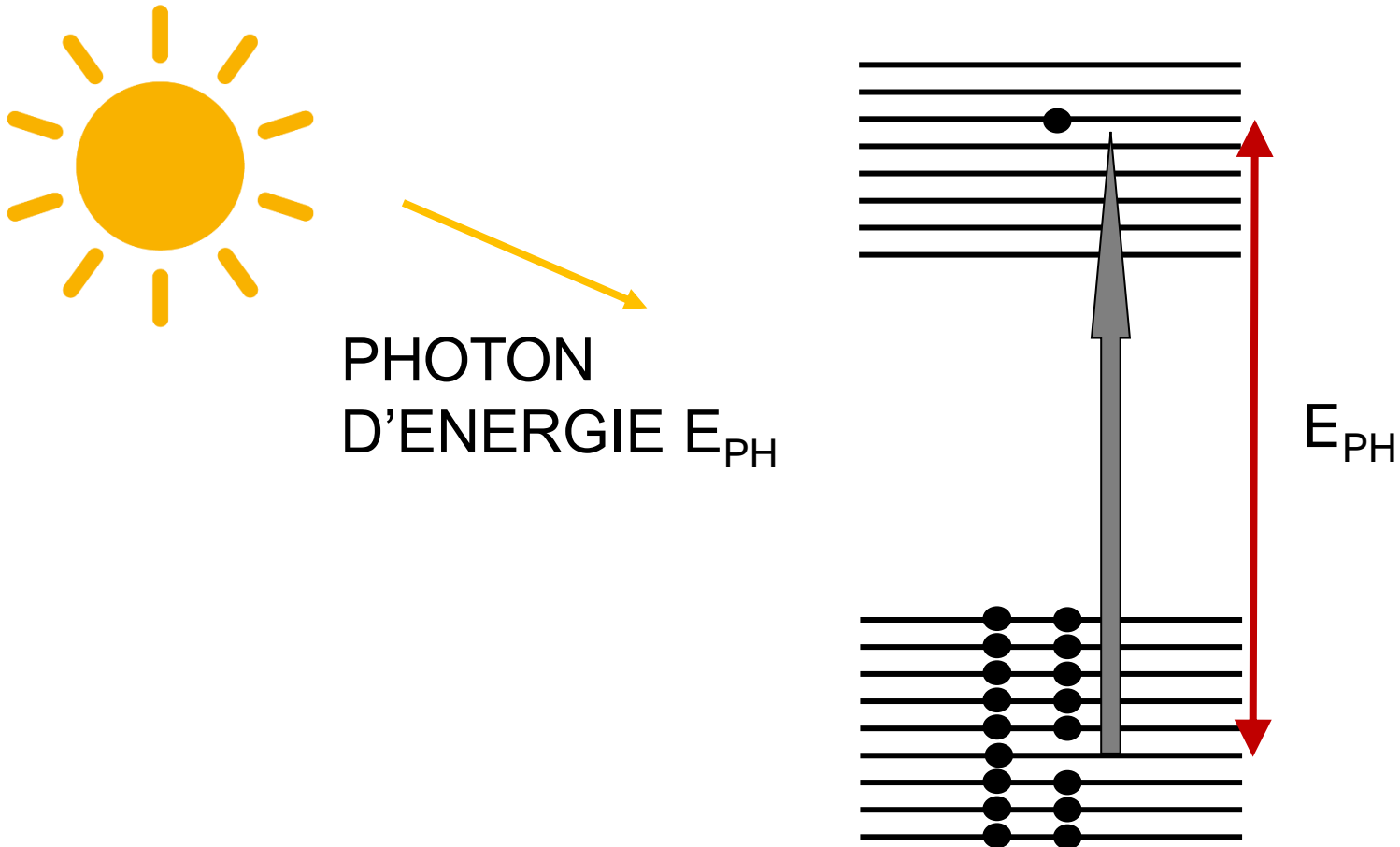
Dans la matière, les électrons se comportent comme des ondes quantiques piégés dans une boîte.



# Structure de bandes et absorption optique



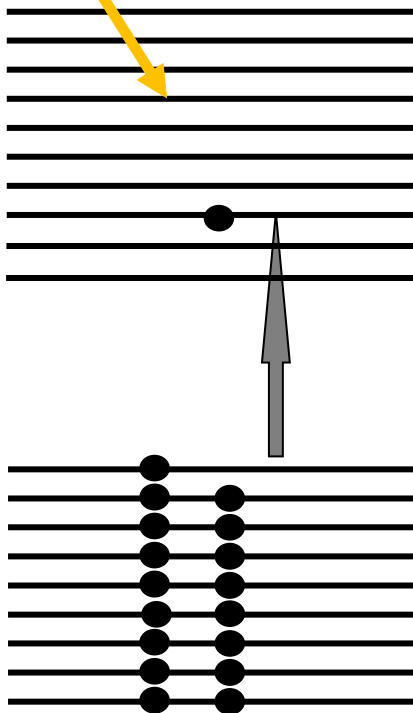
Absorption lumineuse : le photon donne son énergie  $E_{PH}$  à un électron qui change alors de niveau



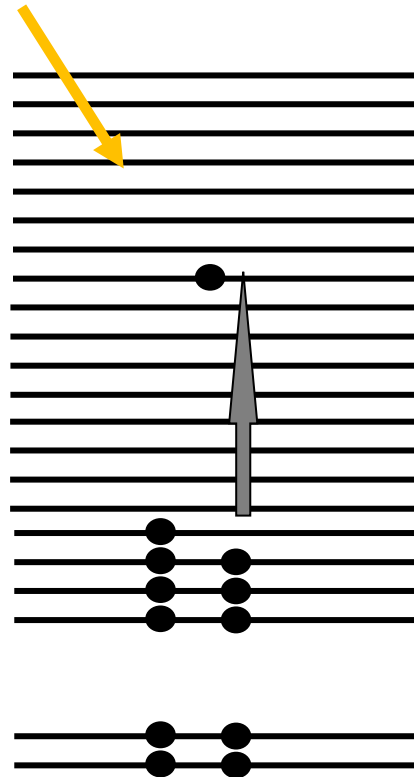
Absorption lumineuse : le photon donne son énergie  $E_{PH}$  à un électron qui change alors de niveau



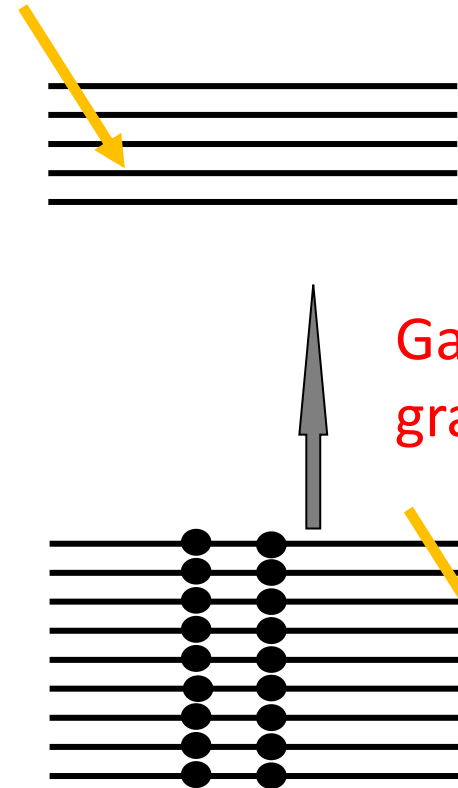
PHOTONS D'ENERGIE  $E_{PH}$



ABSORPTION

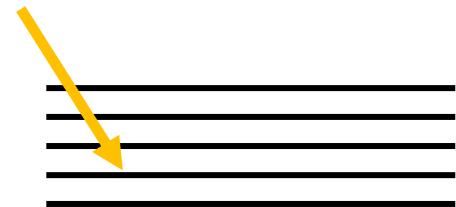


ABSORPTION



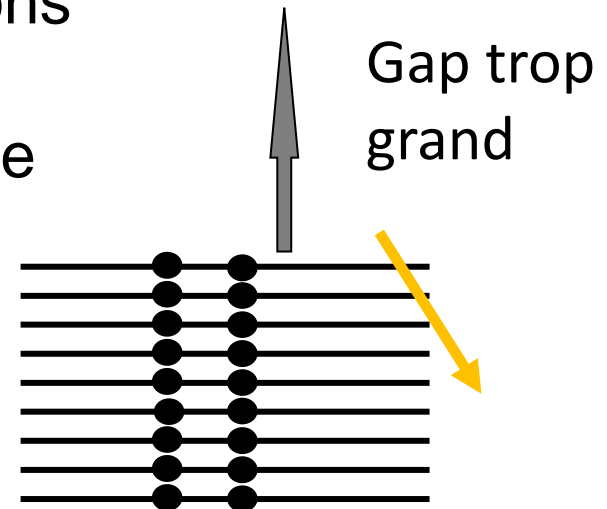
**TRANSPARENT**

Remarque. Si un composé est **transparent**, sera-t-il un bon ou un mauvais **conducteur électrique** ?



Métal = pas de gap = absorption des photons

Isolant = grand gap = transparence possible

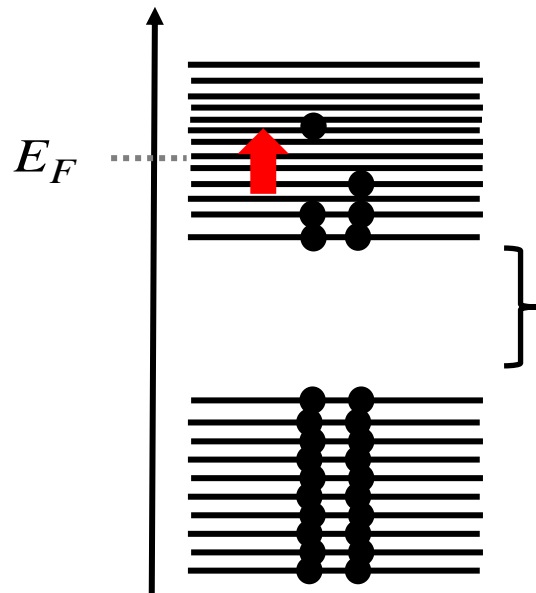


TRANSPARENT

# Synthèse

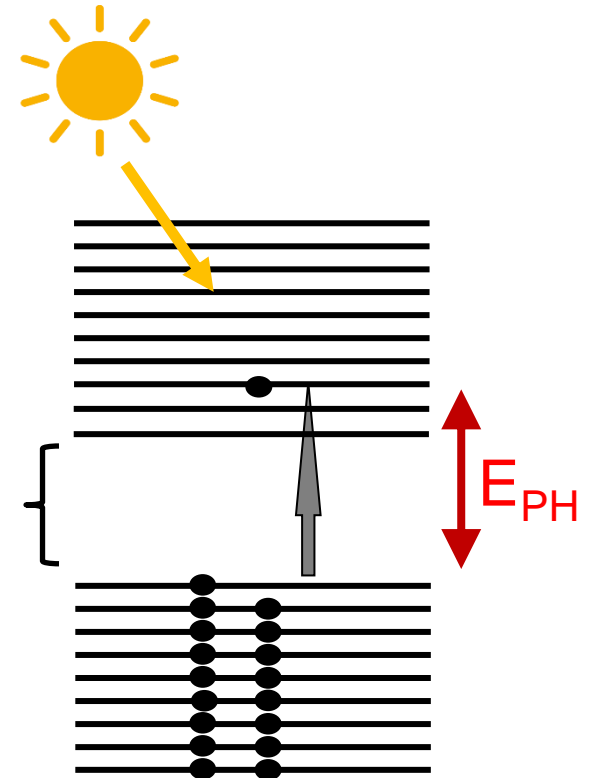
## Le gap et la position du niveau de Fermi contrôlent les propriétés électriques et optiques d'un matériau

Conduction électrique



METAL

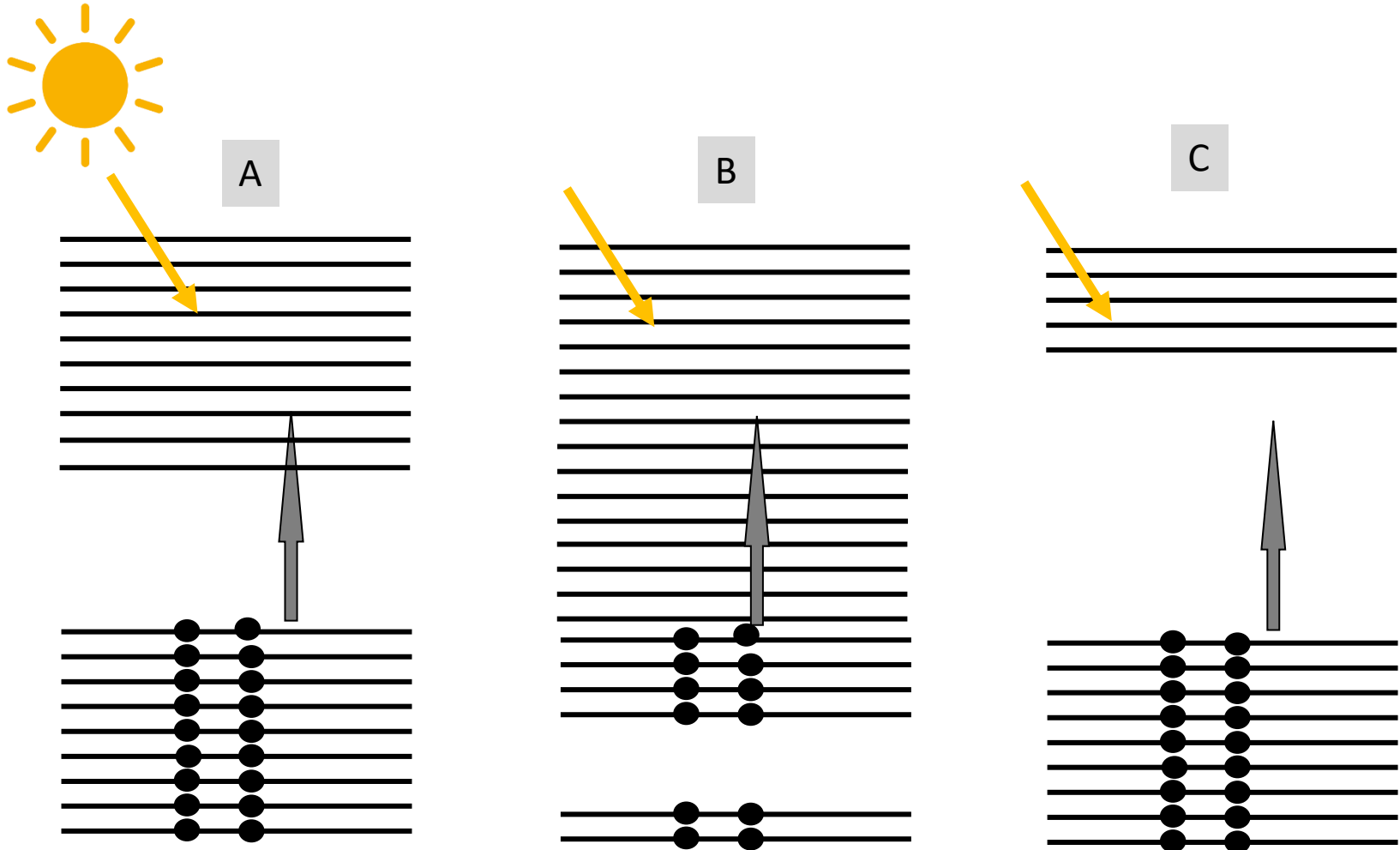
Propriétés optiques



Gap  
D'énergie

ABSORPTION

i. Le schéma indique le diagramme d'énergie de 3 composés. Les flèches grises ont une longueur correspondant à l'énergie du photon incident. Dans chaque cas indiquer si le matériau est opaque ou transparent.

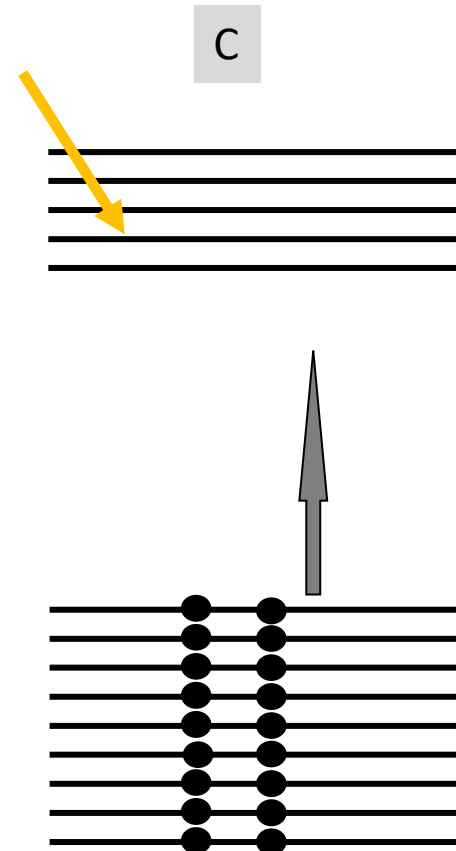
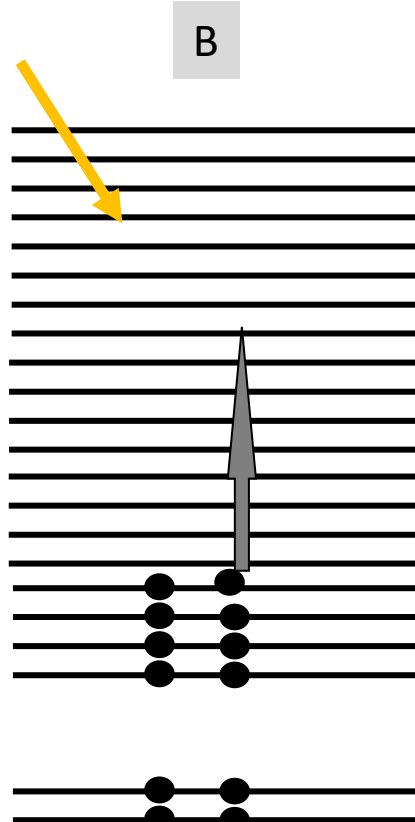
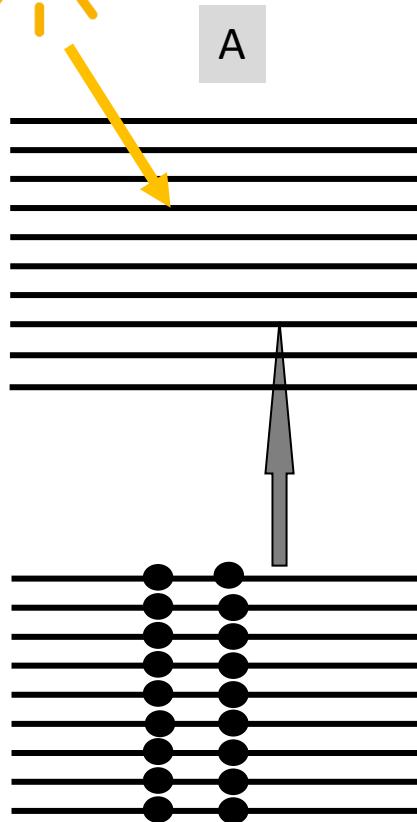




## i. Réponse

A : opaque ; B opaque ; C transparent

Explication. Le matériau est opaque lorsque les électrons peuvent absorber les photons, c'est-à-dire lorsque l'énergie du photon correspond à une transition possible entre un état occupé et un état vide.



# PERIODICITE ET STRUCTURE DE BANDES – RESUME

## **Description et concepts développés.**

Ce cours aborde la théorie moderne des électrons dans les solides appelée théorie des bandes, qui prend en compte l'effet du potentiel cristallin sur les ondes électroniques. La relation de dispersion des électrons présente des bandes d'énergies discrètes permises et des bandes d'énergies interdites. La connaissance de cette structure de bandes, avec la position du niveau de Fermi, permet de prédire si un matériau est métallique, semiconducteur ou isolant, et s'il est transparent ou s'il absorbe la lumière.

## **Vocabulaire, notions définis dans ce cours.**

Fonction d'ondes de Bloch, principe de Curie, modèle des liaisons fortes et CLOA, structure de bandes, bande interdite, gap de bande, interférences électroniques, schéma des zones étendues, schéma des zones répétées, schéma des zones réduites, niveau de Fermi, métal, semiconducteur, isolant, photon, absorption optique.

## **Savoir faire.**

- Décrire une fonction d'onde de Bloch
- Distinguer un métal, un isolant ou un semiconducteur à partir d'une structure de bandes
- Déterminer le seuil d'absorption optique d'un matériau à partir de la structure de bandes



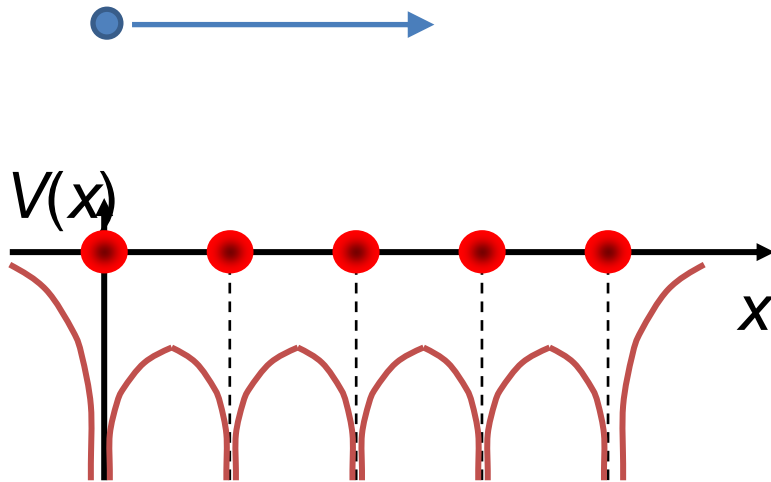




Complément. Démonstration succincte de la structure de bande obtenue pour une chaîne atomique 1D dans deux approximations complémentaires :

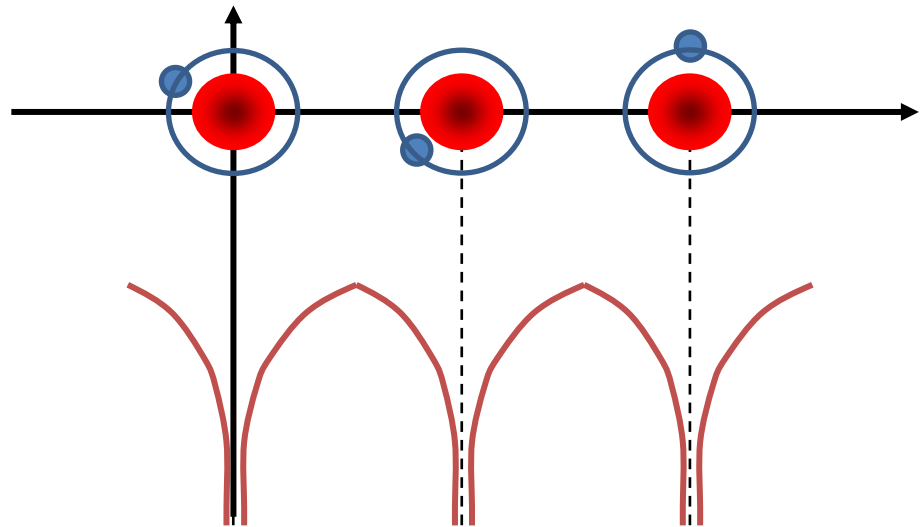
- Le modèle de l'électron quasi libre
- Le modèle des liaisons fortes

## Modèle de l'électron quasi libre



Electron libre &  
Faible perturbation par  $V$

## Modèle des liaisons fortes



Electron localisé (orbitales  
atomiques) & interaction  
entre 1ers voisins

## Modèle de l'électron quasi libre



*Rappel : modèle des électrons libres*

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

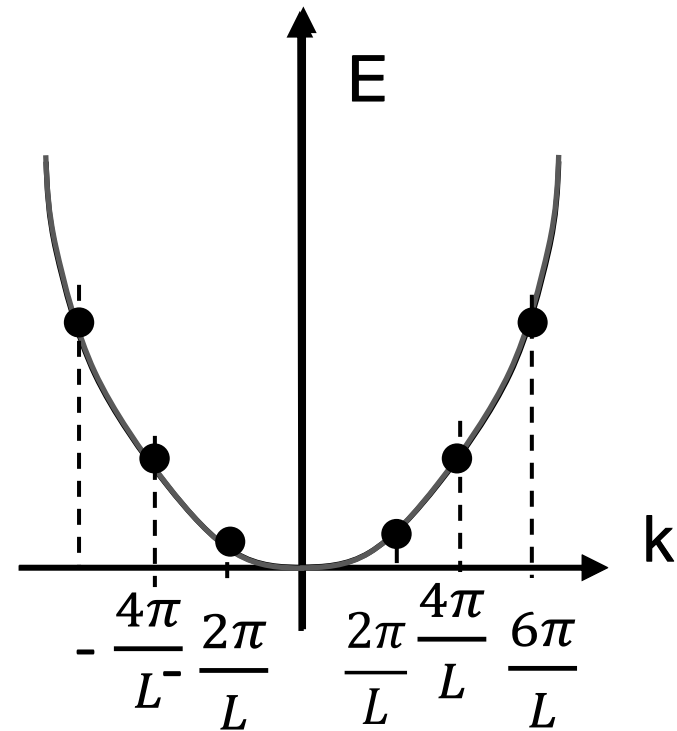
*Equation différentielle du type  $y'' + ay = 0$*

→  $\psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  (BVK → B=0)

avec  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Leftrightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Confinement  
(boîte  $V=L^3$ , BVK)  
→ quantification

$$k = \frac{2n\pi}{L}, n \in \mathbb{Z}$$



$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \psi(r) = E \psi(r)$$

Théorème de Bloch

Périodicité de  $V \rightarrow$  fonction d'ondes de la forme

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r)$$

fonction périodique

$$u_k(r) = u_k(r + R)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) e^{ikr} u_k(r) = E e^{ikr} u_k(r)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) e^{ikr} u_k(r) = E e^{ikr} u_k(r)$$

$V$  et  $u$  périodique  $\rightarrow$  Décomposition en série de Fourier

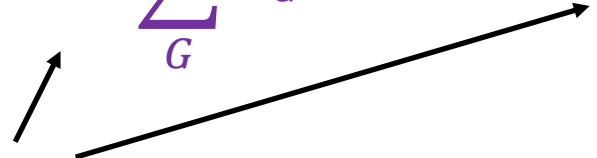
$$V(r) = \sum_{G'} V_{G'} e^{iG'.r} \qquad u_k(r) = \sum_G u_G^k e^{iG.r}$$

*L'idée du modèle : potentiel faible  $\rightarrow$  on ne garde que certains termes des séries de Fourier*

Remarque : autre présentation usuelle du modèle des électrons quasi libres : voir « modèle de Kronig–Penney »

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) e^{ikr} u_k(r) = E e^{ikr} u_k(r)$$

Avec les series de Fourier :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \sum_{G'} V_{G'} e^{iG'.r} \right) e^{ik.r} \sum_G u_G^k e^{iG.r} = E e^{ik.r} \sum_G u_G^k e^{iG.r}$$


On fait entrer les facteurs  $e^{ik.r}$  dans les sommes

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \sum_{G'} V_{G'} e^{iG'.r} \right) \sum_G u_G^k e^{i(k+G).r} = E \sum_G u_G^k e^{i(k+G).r}$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \sum_{G'} V_{G'} e^{iG' \cdot r} \right) \sum_G u_G^k e^{i(k+G) \cdot r} = E \sum_G u_G^k e^{i(k+G) \cdot r}$$

Développement du terme de gauche.

Chaque dérivation  $\vec{\nabla}$  donne un terme  $i(k + G) \rightarrow$  terme  $\frac{\hbar^2(k+G)^2}{2m}$

Le deuxième terme donne une double somme

On peut montrer qu'on obtient :

$$\frac{\hbar^2(k + G)^2}{2m} u_G^k + \sum_{G'} u_{G-G'}^k V_{G'} = E_k u_G^k$$

Qu'on réécrit :

$$u_G^k \left( E_k - \frac{\hbar^2(k + G)^2}{2m} \right) = \sum_{G'} u_{G-G'}^k V_{G'}$$

$$u_G^k \left( E_k - \frac{\hbar^2 (k + G)^2}{2m} \right) = \sum_{G'} u_{G-G'}^k V_{G'}$$

RESULTAT EXACT (= sans approximations pour l'instant)

Approximation : **au premier ordre** (on ne garde que le 1<sup>er</sup> terme des 2 séries de Fourier,  $G=0$  et  $G'=0$ )

$$u_0^k \left( E_k - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) = u_0^k V_0$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0$$

→ Résultat des électrons libres, au potentiel constant  $V_0$  près

$$u_G^k \left( E_k - \frac{\hbar^2 (k + G)^2}{2m} \right) = \sum_{G'} u_{G-G'}^k V_{G'}$$

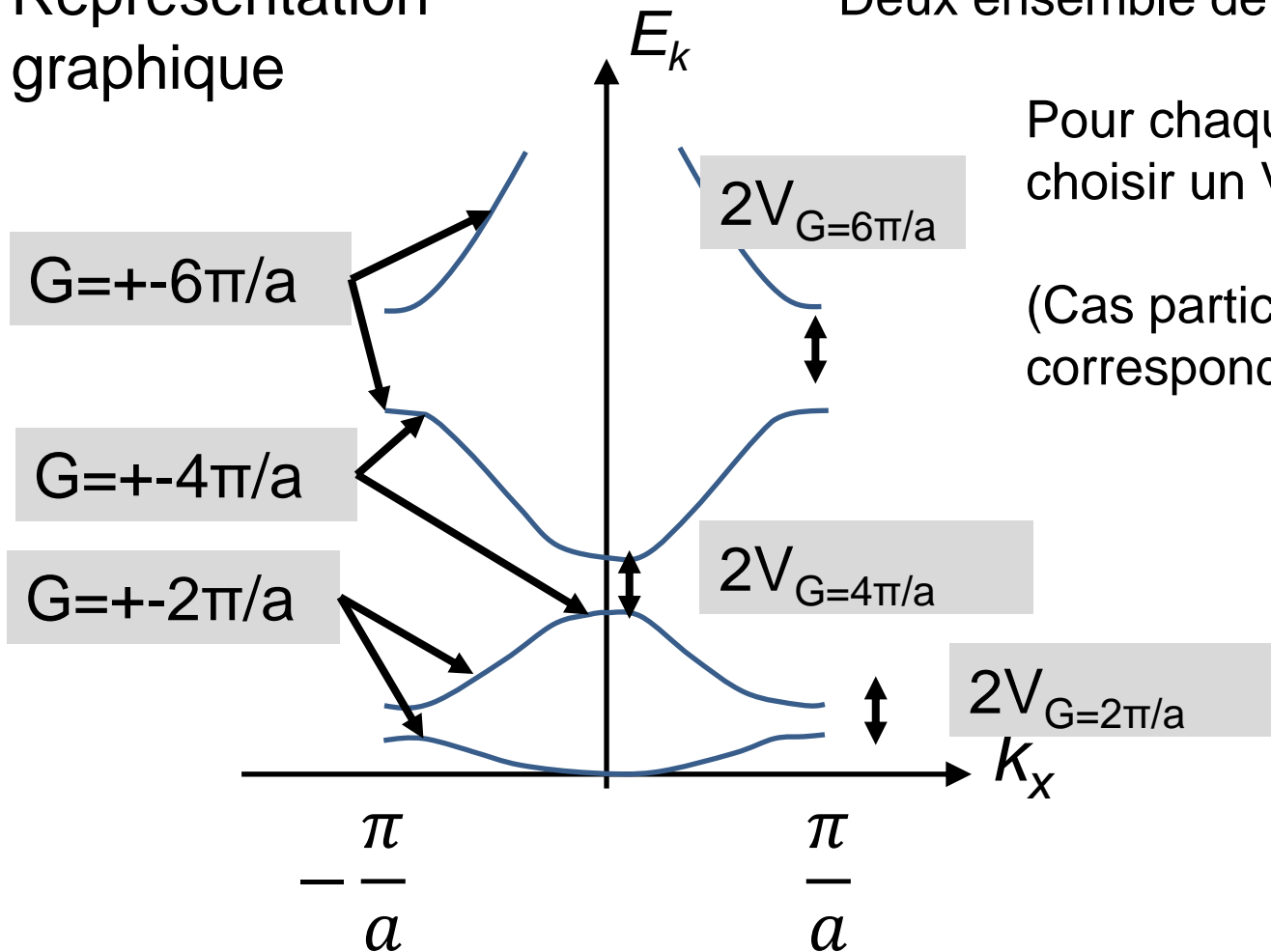
Approximation : **au 2<sup>ème</sup> ordre** (on ne garde que les termes  $G=0$ ,  $G'=0$  et  $G=G'$ )

On obtient une équation du 2<sup>nd</sup> degré, sa résolution donne :

$$E_k = \frac{1}{2} \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 (k + G)^2}{2m} \right] \pm \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 (k + G)^2}{2m} \right) + 4V_G^2 \right]^{1/2} + V_0$$

$$E_k = \frac{1}{2} \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 (k + G)^2}{2m} \right] \pm \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 (k + G)^2}{2m} \right) + 4V_G^2 \right]^{1/2} + V_0$$

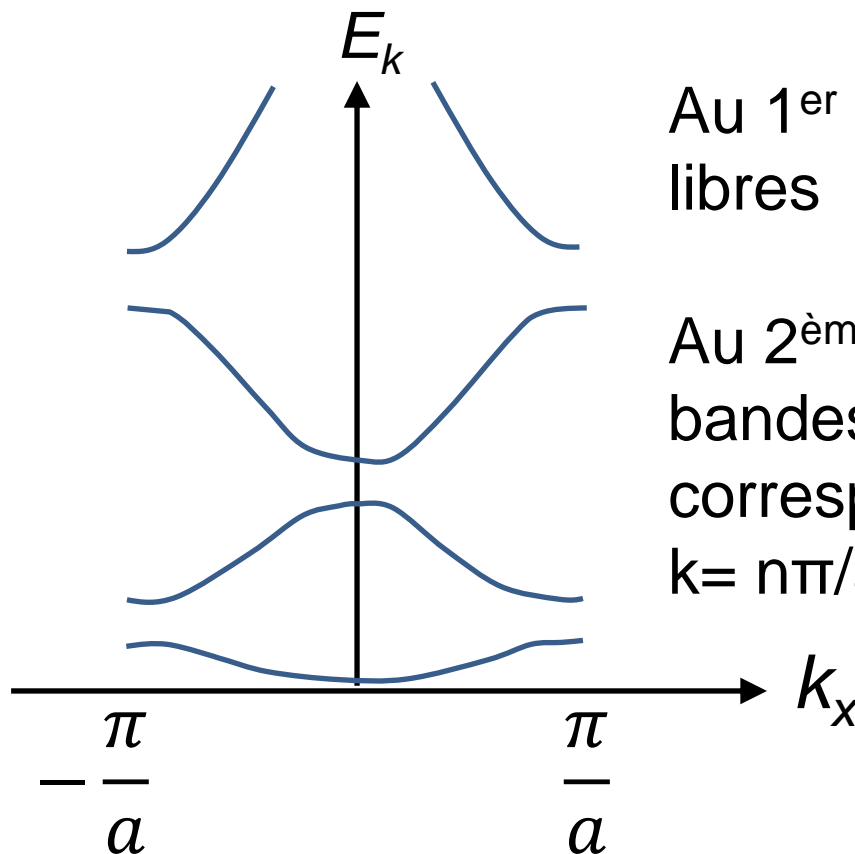
Représentation  
graphique





## Electrons quasi libres : synthèse

Equation de S. de l'électrons libres + potentiel cristallin  $V$  faible traité en perturbation (série de Fourier de  $V$  tronquée)



Au 1<sup>er</sup> ordre : électrons libres

Au 2<sup>ème</sup> ordre : structure de bandes avec gaps correspondant aux vecteurs  $k = n\pi/a$

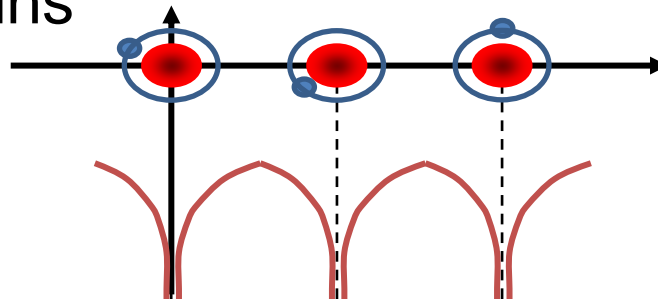
## 5. Méthode des liaisons fortes

## Hypothèses de la méthode des liaisons fortes :

- La fonction d'onde de l'électron est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu} \Phi_{\nu}^k(r)$$

- Les recouvrements (extension de  $\psi(r)$ ) entre électrons d'atomes différents sont nuls
- Les interactions sont uniquement dûs à l'effet du potentiel d'un atome sur les électrons des atomes premiers voisins

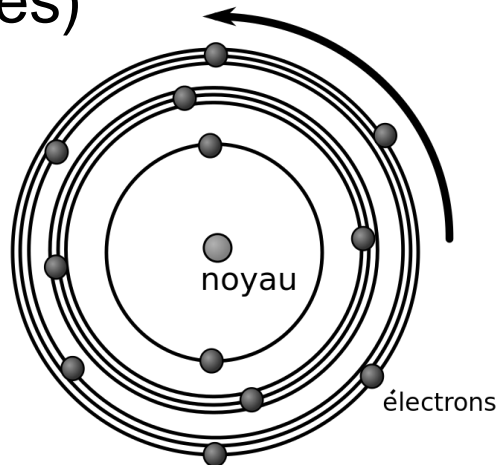


La fonction d'onde de l'électron est **une combinaison linéaire d'orbitales atomiques** (CLOA ou LCAO en anglais)

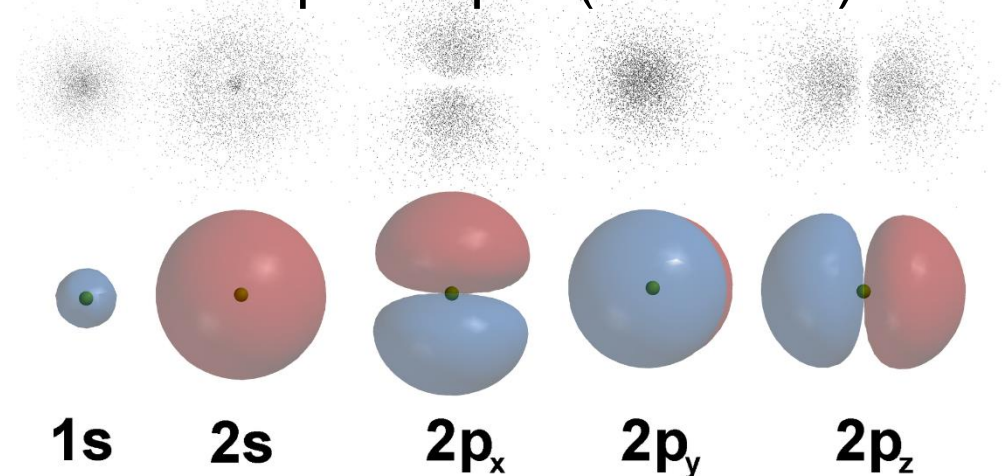
$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu} \Phi_k^{\nu}(r) \quad \nu = 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$$

### Rappel : notion d'orbitale atomique

Modèle planétaire  
(orbites)



Modèle quantique (orbitales)



La fonction d'onde de l'électron est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu} \Phi_k^{\nu}(r)$$

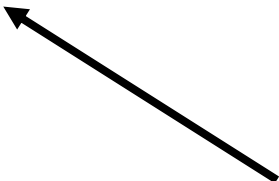
Avec

$$\Phi_k^{\nu}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikR_n} \varphi_{\nu}(r - R_n)$$

Somme des orbitales  
électronique de tous les atomes



Terme issu du théorème  
de Bloch (voir la suite)



$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu} \Phi_k^{\nu}(r)$$

Avec 
$$\Phi_k^{\nu}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikR_n} \varphi_{\nu}(r - R_n)$$

Pourquoi pas simplement : 
$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \varphi_{\nu}(r - R_n)$$

Car il faut que  $\psi_k(\vec{r})$  (et donc  $\Phi_k^{\nu}(r)$ ) soit compatible avec le théorème de Bloch

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r)$$

## Les fonctions $\Phi$ sont des fonctions de Bloch - démonstration

Dérivation d'une autre expression du théorème de Bloch

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r)$$

$$\psi_k(r + R) = e^{ik(r+R)} u_k(r + R)$$

$$= e^{ikr} e^{ikR} u_k(r)$$

$$= e^{ikR} \psi_k(r)$$

Donc pour démontrer qu'une fonction d'onde est une fonction de Bloch il faut démontrer  $\psi_k(r + R) = e^{ikR} \psi_k(r)$

Les fonctions  $\Phi$  sont des fonctions de Bloch - démonstration

$$\text{CLOA} \quad \Phi_k^\nu(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikR_n} \varphi_\nu(r - R_n)$$

$$\Phi_k^\nu(r + R_1) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikR_n} \varphi_\nu(r + R_1 - R_n)$$

$$\Phi_k^\nu(r + R_1) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikR_1} \sum_{n=1}^N e^{ik(R_n - R_1)} \varphi_\nu(r - (R_n - R_1))$$

$$\Phi_k^\nu(r + R_1) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikR_1} \sum_{m=1}^N e^{ik(R_m)} \varphi_\nu(r - R_m)$$

$$\Phi_k^\nu(r + R_1) = e^{ikR_1} \Phi_k^\nu(r) \quad \text{OK}$$



Fonction d'onde de l'électron dans le modèle des liaisons fortes

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu} \Phi_k^{\nu}(r)$$

$$\text{Avec} \quad \Phi_k^{\nu}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikR_n} \varphi_{\nu}(r - R_n)$$

Remarque.

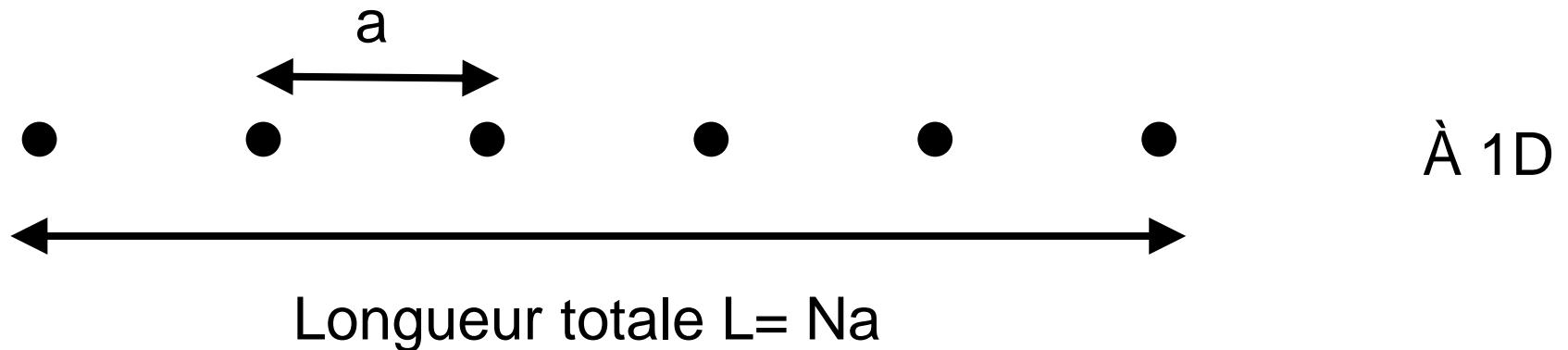
Si on ne considère que les orbitales 1s :  $\psi_k(\vec{r}) = \Phi_k^{1s}(r)$

Si on a 5 orbitales, on aura 5 fonctions de Bloch

Les constantes  $c_{\nu}$  donnent la répartition dans les différentes OA

# Résolution de l'équation de Schrödinger dans un cas simple

Soit une chaîne linéaire de  $N$  atomes  $\rightarrow$  1 atome par maille  
Chaque atome possède 1 électron de valence

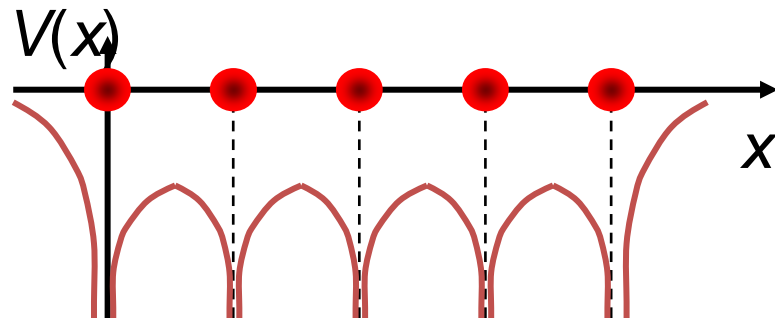


## Equation de Schrödinger

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

En 1D 
$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi_k(x) = E \psi_k(x)$$

$$V(x) = \sum_{n=1}^N v(x - X_n)$$



Fonction d'ondes des liaisons fortes pour la chaîne 1D monoatomique à 1 électron

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_v c_v \Phi_k^v(r)$$

$$\Phi_k^v(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikR_n} \varphi_v(r - R_n)$$

Dans le cas 1D monoatomique à 1 électron on obtient

$$\psi_k(x) = \Phi_k^{1s}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikX_n} \varphi_{1s}(x - X_n)$$

On a donc :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi_k(x) = E \psi_k(x)$$

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikX_n} \varphi_{1s}(x - X_n)$$

Résolution de l'équation de Schrödinger / Détermination des états propres :

On multiplie l'équation de S. par  $\psi_k^*(x)$  et on intègre

$$\int \psi_k^*(x) H \psi_k(x) dx = E \int \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx$$

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikX_n} \varphi_{1s}(x - X_n)$$

Membre de droite (MD)

$$\begin{aligned} MD &= E \int \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx \\ &= E \frac{1}{N} \int \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N e^{ik(X_n - X_{n'})} \varphi(x - X_n) \varphi^*(x - X_{n'}) dx \end{aligned}$$

Approx liaisons fortes : on suppose que le recouvrement entre fonctions  $\varphi$  adjacentes est nulle.

$$= E \frac{1}{N} \int \sum_{n=1}^N |\varphi(x - X_n)|^2 dx$$

Calcul du membre de droite (MD), suite

$$MD = E \frac{1}{N} \int \sum_{n=1}^N |\varphi(x - X_n)|^2 dx$$

Or

$$\int |\varphi(x - X_n)|^2 dx = 1$$

Chaque electron a une proba de 1 de se trouver dans l'espace complet

$$\sum_{n=1}^N 1 = N$$

$$MD = E \frac{1}{N} N = E$$

$$E \int \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx = E$$

$$\int \psi_k^*(x) H \psi_k(x) dx = E \int \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx$$

Calcul du membre de gauche

$$MG = \frac{1}{N} \int \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N e^{ik(X_n - X_{n'})} \varphi(x - X_n) H \varphi^*(x - X_{n'}) dx$$

Approx liaisons fortes : on suppose que seul l'interaction entre premiers voisins est non nulle.

→ 3 termes :  $n=n'$  (interaction sur le même atome),  $n=n'+1$  et  $n=n'-1$  (atomes adjacents)

→ On obtient (voir slide suivant) :

$$MG = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (h_0 + h_1 e^{ika} + h_1 e^{-ika})$$



$$MG = \frac{1}{N} \int \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N e^{ik(X_n - X_{n'})} \varphi(x - X_n) H \varphi^*(x - X_{n'}) dx$$

$$MG = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (h_0 + h_1 e^{ika} + h_1 e^{-ika})$$

Avec

$$n = n' \quad h_0 = \int \varphi^*(x - X_n) H \varphi(x - X_n) dx$$

$$\begin{array}{l} n = n' + 1 \\ n = n' - 1 \end{array} \quad h_1 = \int \varphi^*(x - X_n) H \varphi(x - X_n \pm 1) dx$$

$$\int \psi_k^*(x) H \psi_k(x) dx = E \int \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx$$

Calcul du membre de gauche, suite et fin

$$MG = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (h_0 + h_1 e^{ika} + h_1 e^{-ika})$$

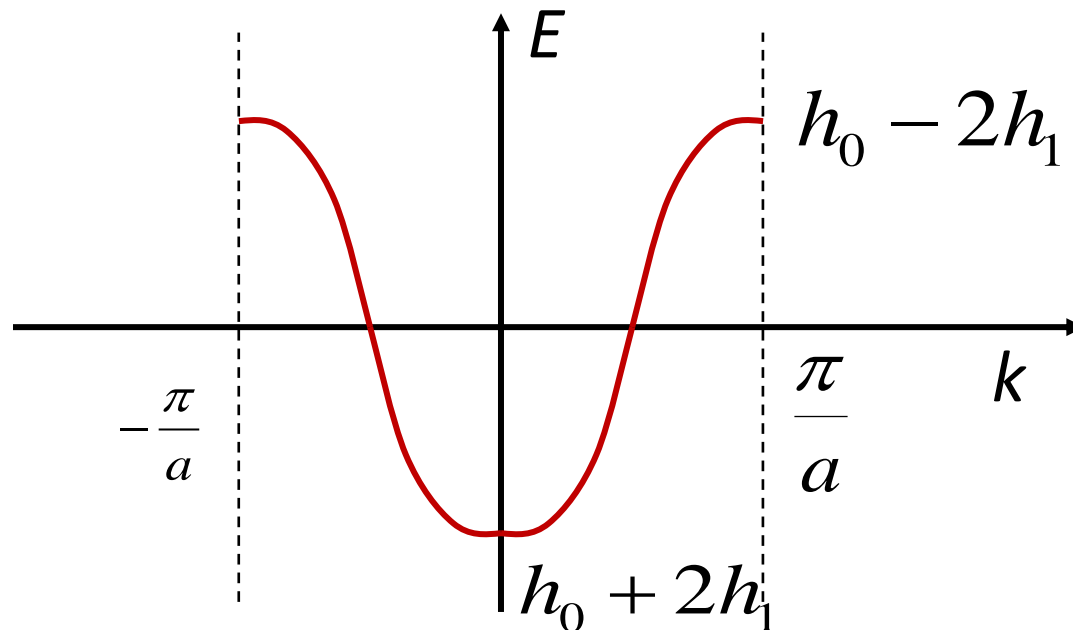
$$\sum_{n=1}^N cste(n) = N cste(n)$$

$$MG = (h_0 + h_1 e^{ika} + h_1 e^{-ika})$$

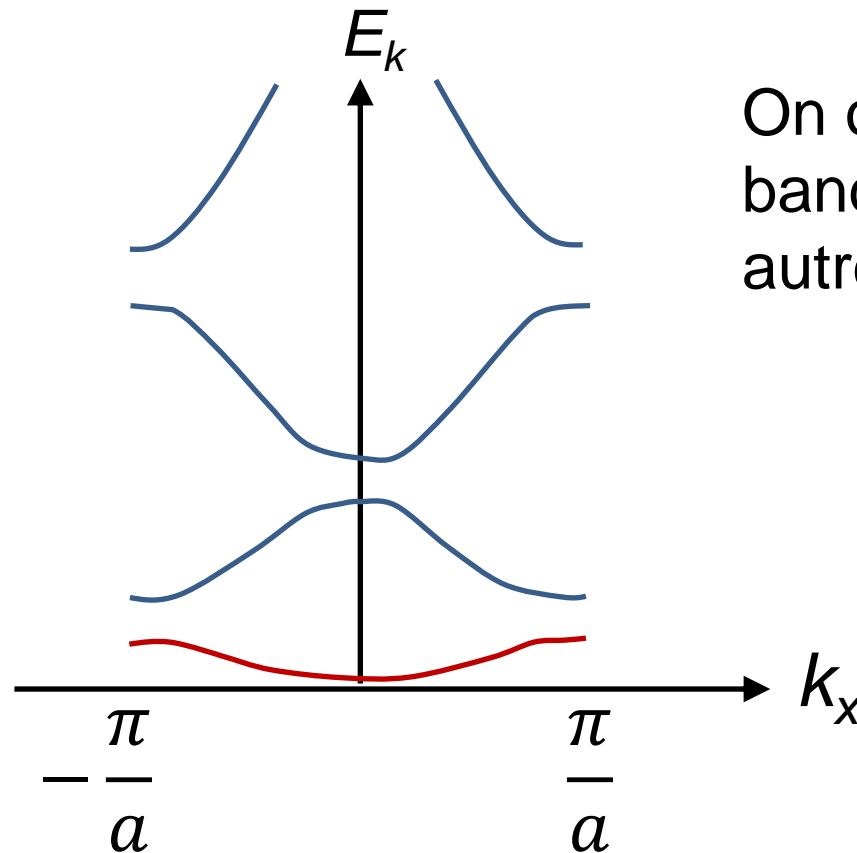
$$MG = (h_0 + 2h_1 \cos ka)$$

Pour résumer, dans le cas d'une chaîne linéaire monoatomique, la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation des liaisons fortes donne

$$\int \psi_k^*(x) H \psi_k(x) dx = E \int \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx$$
$$(h_0 + 2h_1 \cos ka) = E$$

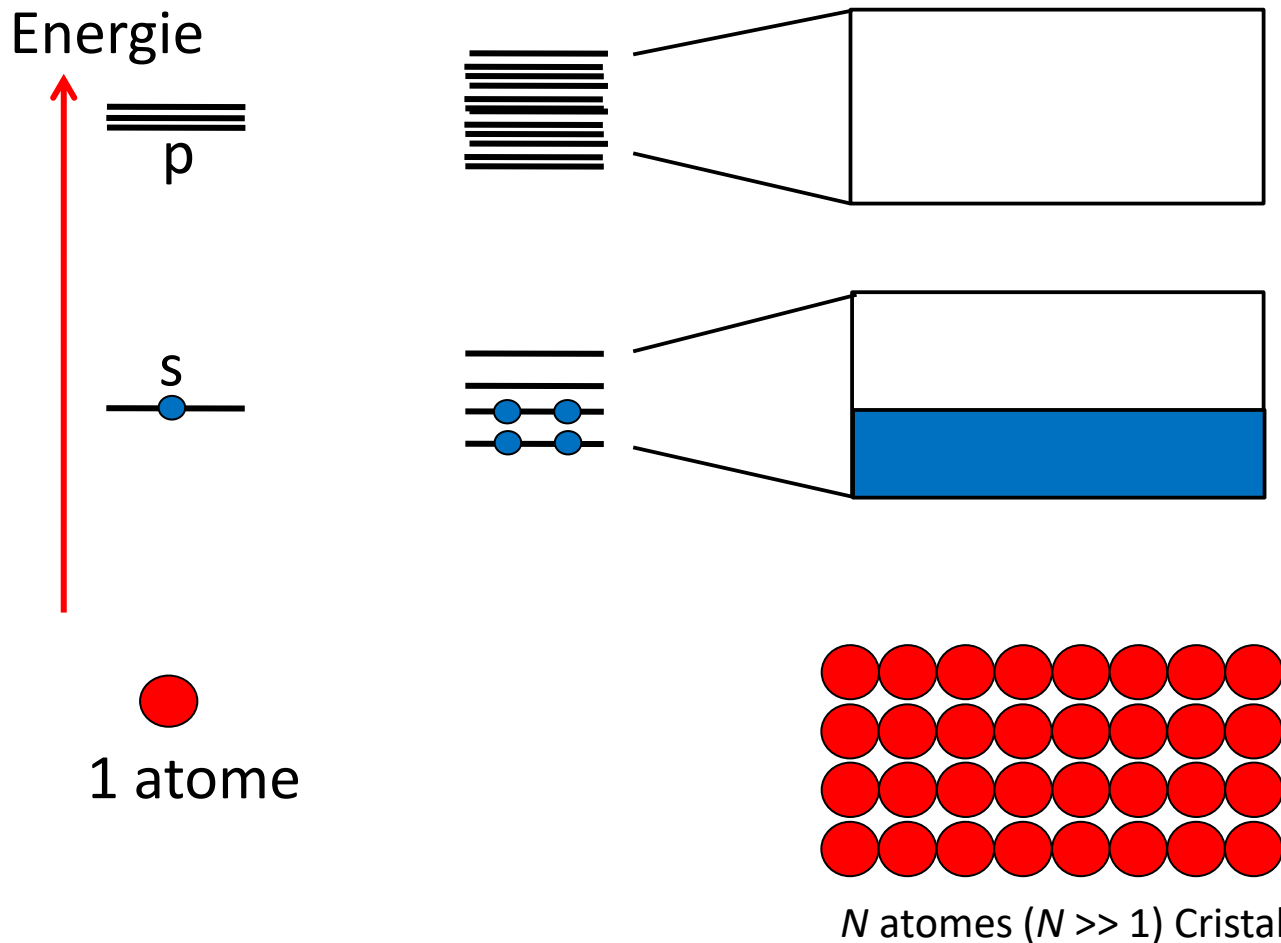


Le résultat précédent correspond à la première bande de la relation de dispersion

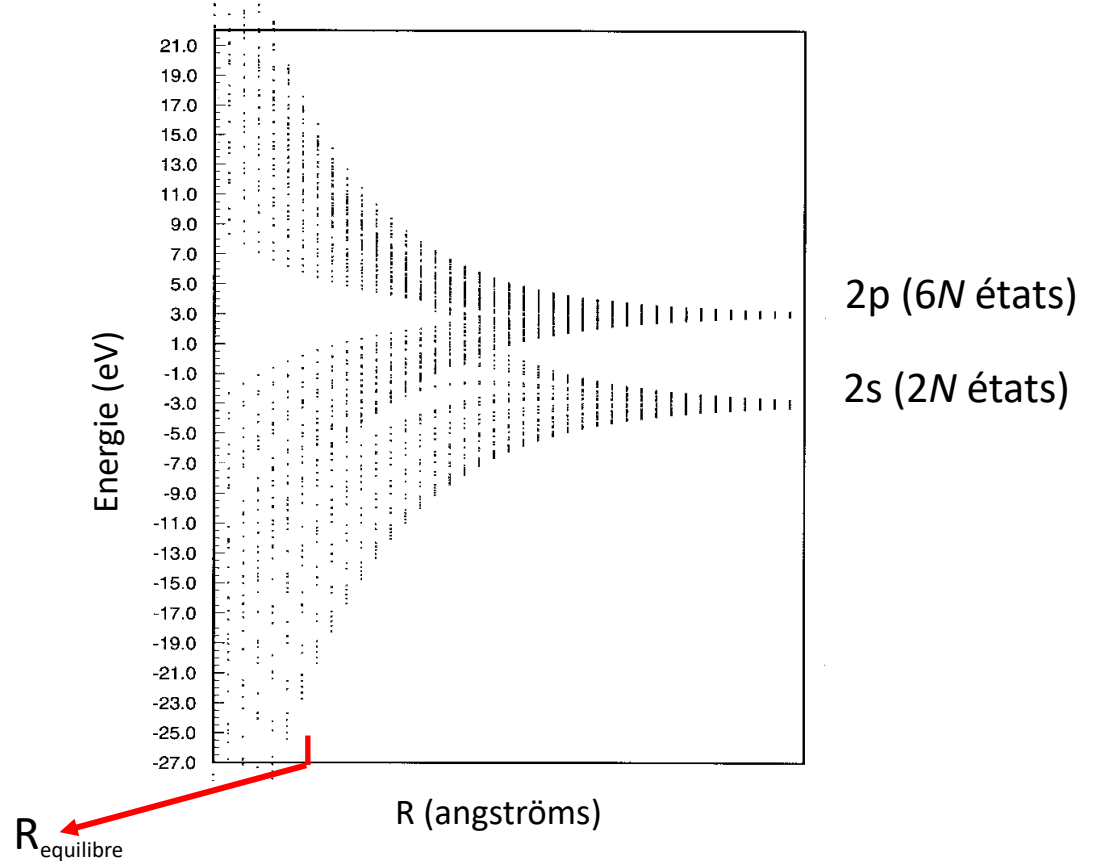


On obtient les autres bandes en ajoutant les autres orbitales

# Remarque 1. Compréhension qualitative : passage des orbitales atomiques de l'atome aux bandes du cristal

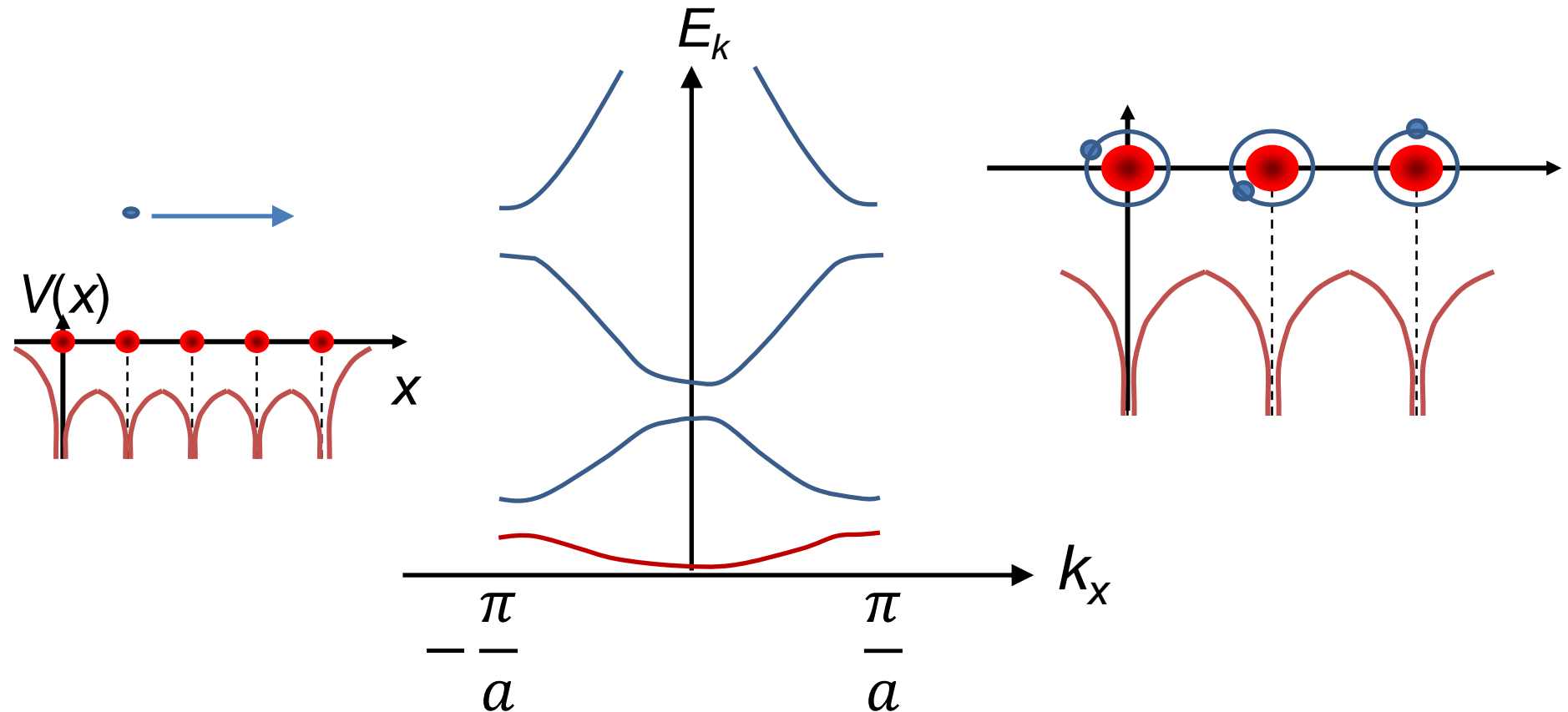


Remarque 1.  
Compréhension  
qualitative : passage  
des orbitales  
atomiques de l'atome  
aux bandes du cristal



Variation des niveaux d'énergie d'un cristal de  $N$  atomes en  
fonction de la distance inter-atomique

Remarque 2. On retrouve qualitativement la même structure de bande avec le modèle des électrons quasi libres et le modèle des liaisons fortes



La méthode des liaisons fortes est plus puissante : permet de calculer la structure de bande pour différents types d'arrangements cristallins

Remarque : même resolution, en notation bracket 1/3

$$\Psi(r) = \sum_i c_i \varphi(r - R_i) \quad R_i = \text{position atome } i$$

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle$$

En appliquant le théorème de Bloch:

$$\Psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r)$$

$$u_k(r) = u_k(r + R_i), \quad \forall i$$

$$\longrightarrow \boxed{c_i = c_0 e^{ik \cdot R_i}}$$



Remarque : même resolution, en notation braket 2/3

$$|\Psi_k\rangle = \sum_i c_0 e^{ikR_i} |\varphi_i\rangle \quad R_i = ia$$

Energies propres:  $H|\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle$

$$\sum_i c_0 e^{ikR_i} H|\varphi_i\rangle = E_k \sum_i c_0 e^{ikR_i} |\varphi_i\rangle$$

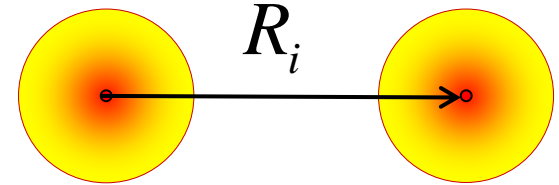
On projette:  $\langle\varphi_0|H|\Psi_k\rangle = E_k \langle\varphi_0|\Psi_k\rangle$



$$E_k = \frac{\sum_i e^{kR_i} \langle\varphi_0|H|\varphi_i\rangle}{\sum_i e^{kR_i} \langle\varphi_0|\varphi_i\rangle}$$

Remarque : même résolution, en notation bracket 3/3

$\langle \varphi_0 | \varphi_i \rangle$  = terme de recouvrement



Décroît exponentiellement avec  $R_i$

Approximation des liaisons fortes:  $\langle \varphi_0 | \varphi_i \rangle = \delta_{0i}$

Autres termes:  $\langle \varphi_0 | H | \varphi_0 \rangle = E_s$

$\langle \varphi_0 | H | \varphi_i \rangle = t$  si  $i$  premier voisin de 0

$\langle \varphi_0 | H | \varphi_i \rangle = 0$  sinon



$$E_k = E_s + 2t \cos(ka)$$



FAIRE LE POINT SUR LE VOCABULAIRE

# Equation de Schrödinger et hamiltonien

Relation fondamentale de la mécanique quantique décrivant l'évolution d'une particule quantique.

[L'équivalent de la loi  $\Sigma \vec{F} = m\vec{a}$  en mécanique classique]

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{Eq. De S. indépendante du temps}$$

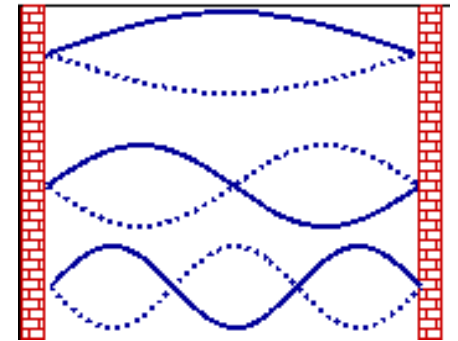
Hamiltonien  $H$  = énergie totale du système  
= opérateur dont les états propres sont les énergies possibles du système

# Fonction d'onde (d'un électron)

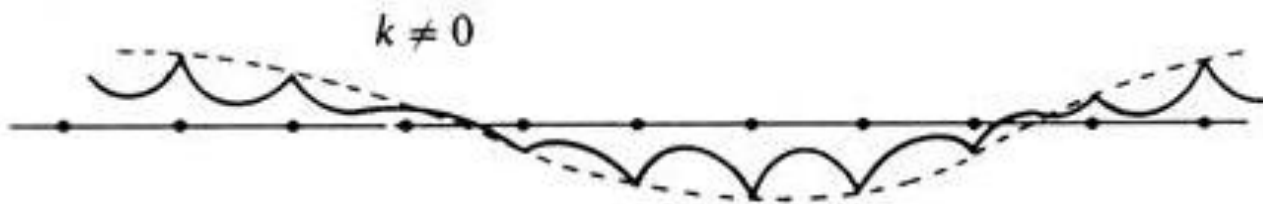
Représentation quantique d'un électron

Amplitude de probabilité de présence

**Electron libre**  $\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikr}$

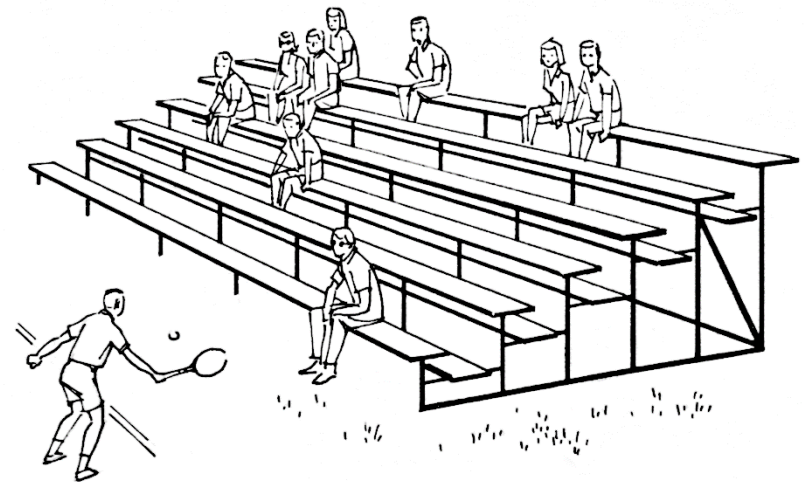
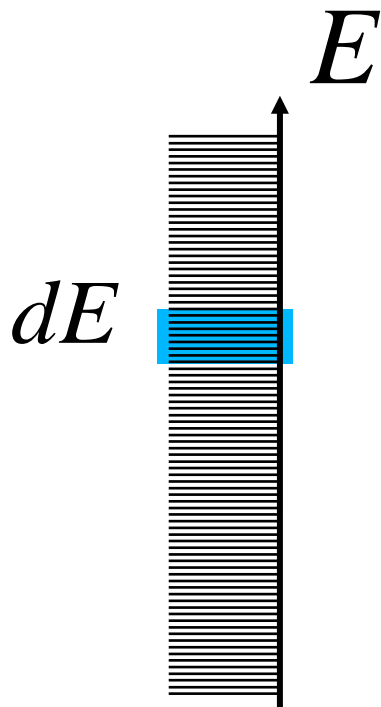


**Electron de Bloch**  $\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r)$



# Densité d'états électronique

$N(E)$  = nombre d'états électroniques par intervalle d'énergie  $dE$  et par unité de volume

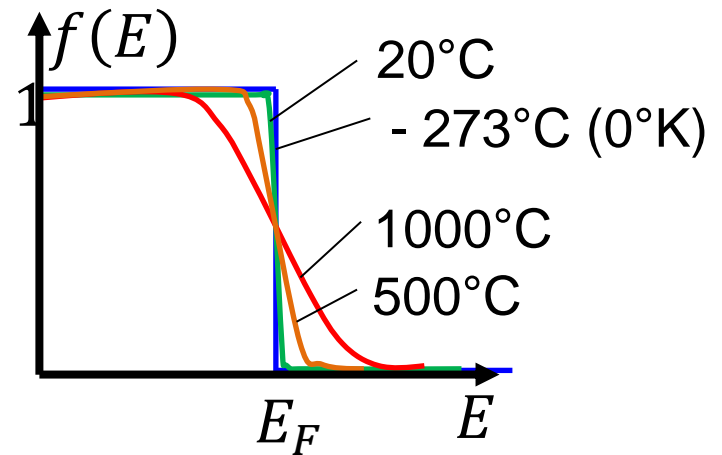
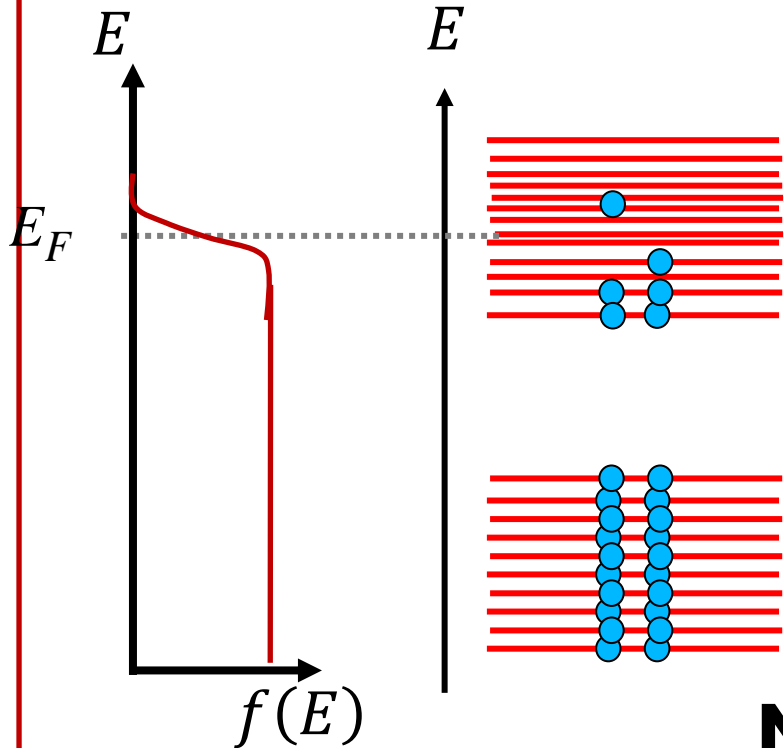


analogie avec le nombre  
de places dans un stade

# Distribution de Fermi Dirac

Décrit la distribution thermique des électrons

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$



**Niveau de Fermi  $E_F$**



## Vecteur $k$

Dans la théorie des électrons libres : vecteur d'onde

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad \hbar k = p = mv$$

Dans la théorie des électrons de Bloch : moment cristallin

*Pas exactement un vecteur d'onde puisque  
l'électron n'est pas une onde plane*

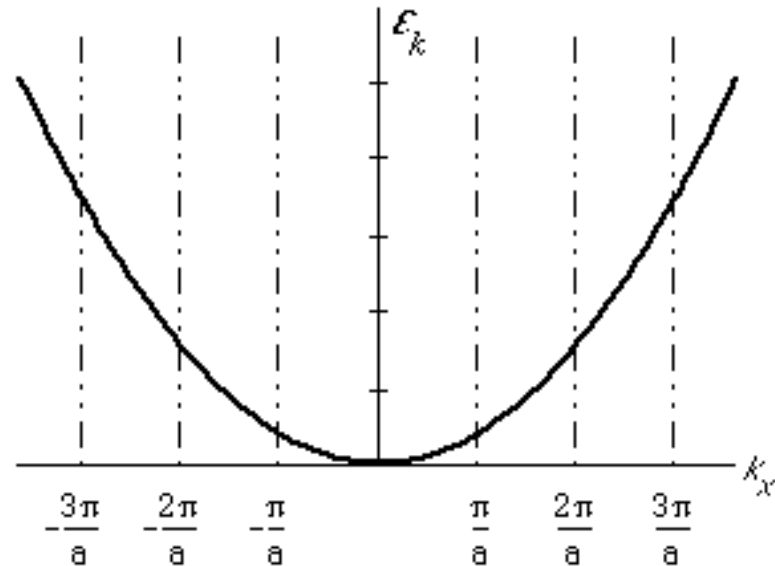
Dans tous les cas : **index des états d'énergie et dual de  
la position  $r$  dans l'espace réciproque**

# Relation de dispersion

Relation entre l'énergie  $E$  et le vecteur  $k$

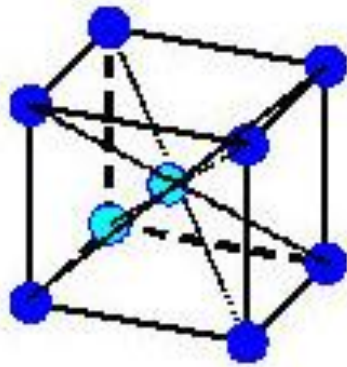
Par exemple pour  
l'électron libre

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

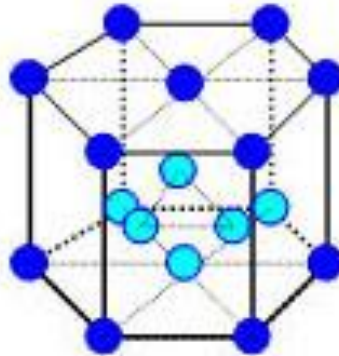


# Réseau cristallin

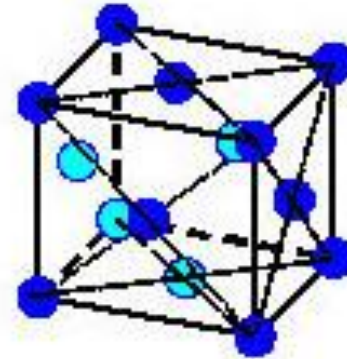
Structure périodique des ions d'un solide cristallin



Fer alpha  
Chrome  
Molybdène  
Tungstène



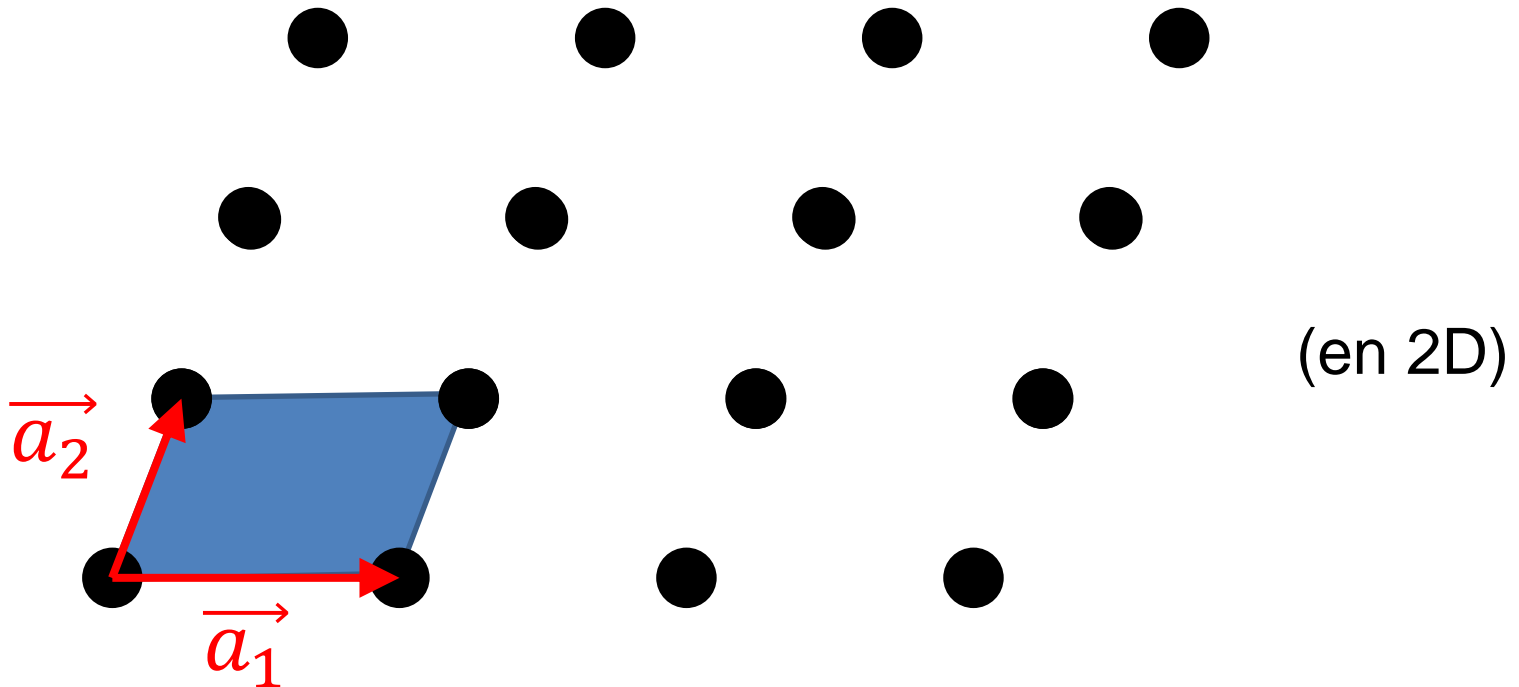
Magnésium  
Zinc  
Titane alpha  
Beryllium



Fer gamma  
Aluminium  
Cuivre  
Nickel

# Maille élémentaire

motif géométrique le plus simple qui, en se répétant indéfiniment, constitue un réseau cristallin.



# Réseau réciproque

Le réseau réciproque est la transformée de Fourier du réseau cristallin.

Plus généralement, pour le réseau comme pour l'électron :

ESPACE REEL

Position  $r$

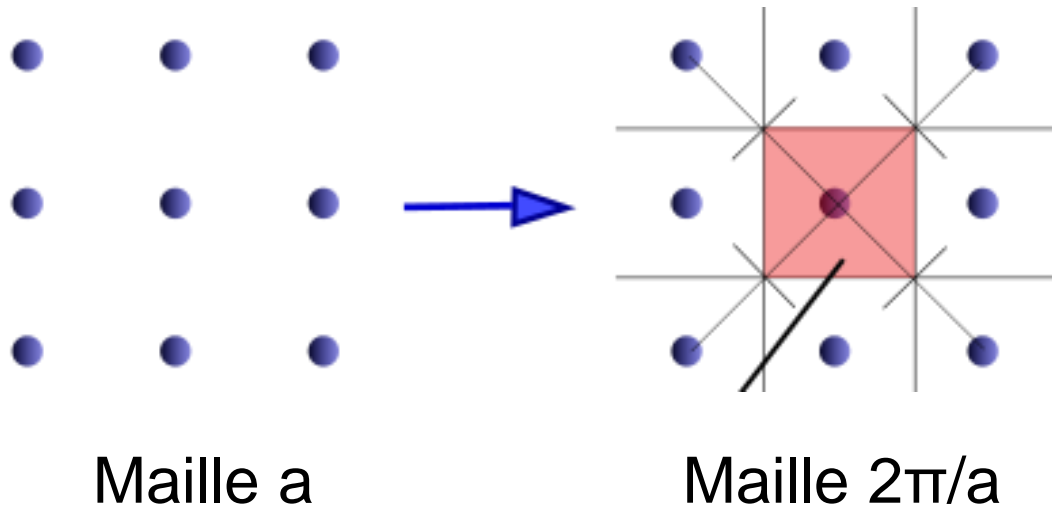


ESPACE  
RECIPROQUE

moment  
cristallin  $k$

# Première zone de Brillouin

Maille primitive dans l'espace réciproque



*D'où l'intervalle caractéristique  $k=2\pi/a$  pour les électrons dans un réseau cristallin*