

---

## VII. Électrons dans les solides

Etude de systèmes **solides** constitués d'un grand nombre d'**électrons**.

Nous supposons : \* pas d'interaction entre  $e^-$ ,  
\*  $e^-$  ne sont pas soumis à un potentiel extérieur autre que celui qui les maintient dans le solide,

Modèle des électrons libres → principales propriétés de certains métaux  
= **électrons de valence**  
**(donc de conduction)** (conductivité, ferromagnétisme, ...)

Modèle de Kronig-Penney → conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

## VII.2.1. Introduction

**But :** On cherche à comprendre de façon simple le comportement des électrons dans un métal pour en déduire les propriétés physiques de ce métal.

**modèle de Sommerfeld (1927) = modèle de Drude (on considère les électrons d'un métal comme des particules ponctuelles confinées à l'intérieur du volume défini par l'ensemble des atomes du solide, on obtient donc un gaz) + statistique de Fermi-Dirac (quantique)**

- ➡ On néglige les interactions entre  $e^-$  : gaz parfait d' $e^-$ .
- ➡ On traite les  $e^-$  par la M.Q. ➡  $e^-$  = fermion dans un état quantique
- ➡ Le métal est un puits de potentiel infini pour les  $e^-$  :

$$\begin{cases} V = 0 & \text{à l'intérieur,} \\ V = \infty & \text{à l'extérieur.} \end{cases}$$

Les  $e^-$  sont donc "encagés" au sein du métal.

I8

## VII.2.1. Introduction

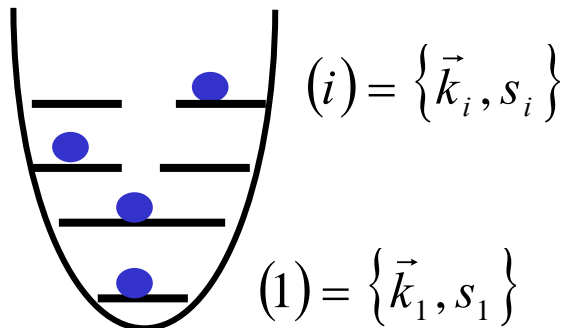
4

Les particules se classent en deux catégories de comportement quantique très différent:

Les **FERMIONS** (fonctions d'onde antisymétriques) :  
particules de spin demi-entier  
(en unité  $\hbar$ )

*électron*  
*proton*  
*neutron*  
 *$^3\text{He}$*   
...

Un état individuel est occupé  
par 0 ou 1 fermion: principe  
d'exclusion de Pauli

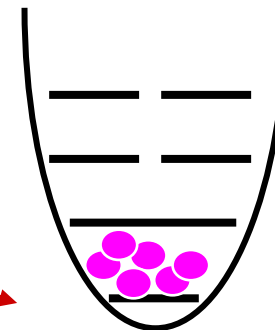


Les **BOSONS** (fonctions symétriques) :  
particules de spin entier

*photon*  
 *$^4\text{He}$*   
*Phonons*  
...

Un état individuel est occupé  
par un nombre entier  
quelconque de bosons

**Condensation de  
Bose-Einstein**  
(supraconductivité)



T6

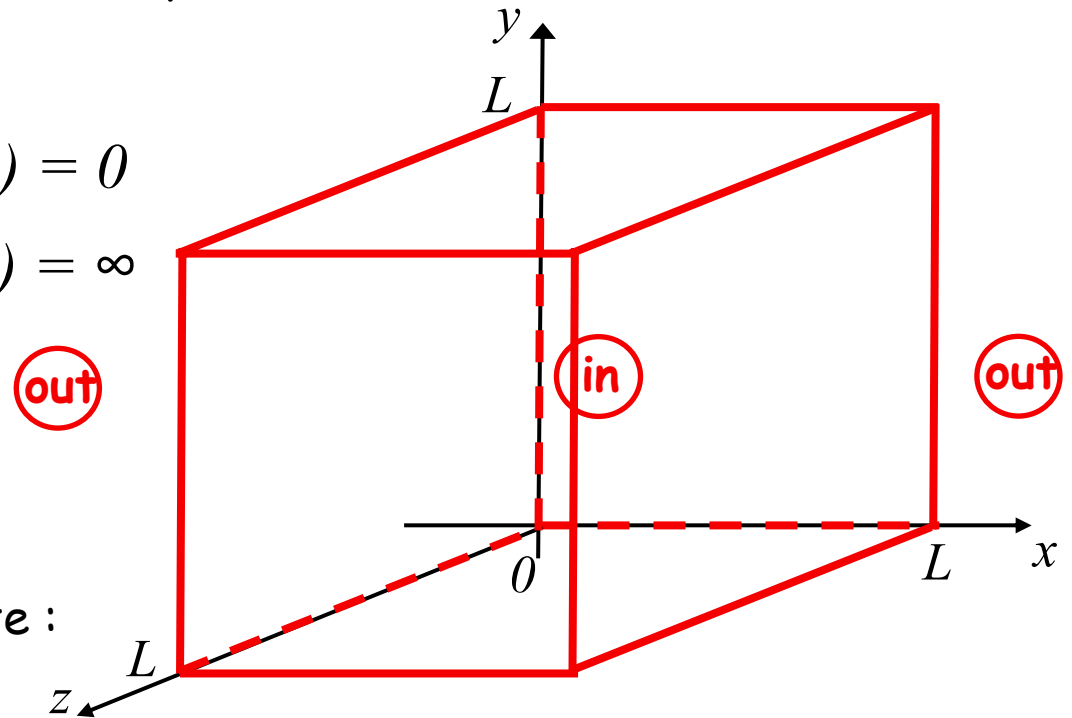
## VII.2.2. Le gaz d'électrons à température nulle - Niveaux d'énergie <sup>5</sup>

Soit un cristal de taille finie.

Pour simplifier, prenons un cristal cubique de taille  $L$ .

Dans la boîte :  $V(x, y, z) = 0$

En dehors de la boîte :  $V(x, y, z) = \infty$



Équation de Schrödinger dans la boîte :

$$H \Phi(x, y, z) = E \cdot \Phi(x, y, z)$$

**in** 
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Phi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) = E \cdot \Phi(x, y, z)$$

## VII.2.2. Le gaz d'électrons à température nulle - Niveaux d'énergie <sup>6</sup>

### Hamiltonien séparable

L'Hamiltonien précédent est à variables séparables :

$$H = H_x + H_y + H_z$$

$$\text{avec } H_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (\text{idem en } y \text{ et en } z)$$

On peut alors chercher des solutions sous la forme :

$$\Phi(x, y, z) = \Phi_x(x) \cdot \Phi_y(y) \cdot \Phi_z(z)$$

$$\text{avec } H_x \Phi_x(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Phi_x(x)}{\partial x^2} = E_x \Phi_x \quad (\text{idem en } y \text{ et en } z)$$

Alors  $\Phi$  solution de l'équation de Schrödinger  $H\Phi = E\Phi$  avec  $E = E_x + E_y + E_z$

## VII.2.2. Le gaz d'électrons à température nulle

### a. Niveaux d'énergie

D'après les résultats du chapitre II, on a :

$$\Phi_{x,n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \quad E_{n_x} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \quad k_x = \frac{n_x \pi}{L} \quad \text{avec } n_x > 0$$

(idem en y et en z) :

Ainsi les états stationnaires à 3D sont :

$$\Phi(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\frac{n_x \pi x}{L} \sin\frac{n_y \pi y}{L} \sin\frac{n_z \pi z}{L}$$

avec la relation de dispersion :

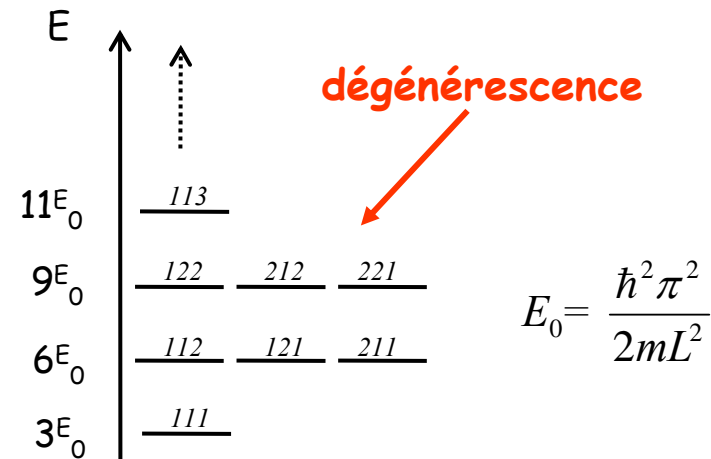
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = E_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

## a. Niveaux d'énergie

8

Energie de l'état	$(n_x, n_y, n_z)$
$11E_0$	$(1, 1, 3) (3, 1, 1) (1, 3, 1)$
$9E_0$	$(1, 2, 2) (2, 1, 2) (2, 2, 1)$
$6E_0$	$(1, 1, 2) (1, 2, 1) (2, 1, 1)$
$3E_0$	$(1, 1, 1)$



Connaissant les niveaux d'énergie, on peut trouver *l'état fondamental* du cristal :

- N e- à répartir,
- on remplit les niveaux de plus basses énergie (état fondamental)
- on ne peut placer que 2 e- par niveau (principe d'exclusion de Pauli)

Cela permet d'en déduire les propriétés du matériau étudié : elles dépendent pour beaucoup du niveau occupé de plus haute énergie appelé *niveau de Fermi* (à  $T=0K$ ).

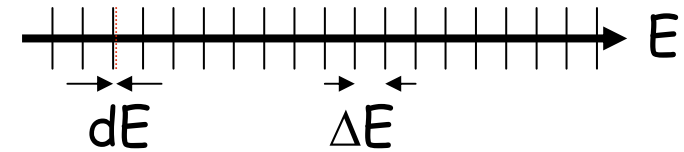
**Problème** : il faut réussir à compter les niveaux d'énergie pour placer nos N électrons ...



## VII.2.2. Le gaz d'électrons à température nulle

### b. Densité des états

#### Continuum d'énergie



pour les grands systèmes (grand  $N$ , grand  $L$ ), l'écart  $\Delta E$  entre 2 niveaux d'énergie tend vers 0 (limite continue).

→ Je ne peux pas connaître la valeur exacte de  $E$  (principe de l'incertitude,  $x$ : connu) mais seulement à  $dE$  près

➡ on doit raisonner sur le nombre d'états compris entre  $E$  et  $E+dE$

$$d\Omega(E) = N_{\mu\text{états}}(E+dE) - N_{\mu\text{états}}(E) = \rho(E) dE$$

↙ nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E+dE$   
 ↘ densité d'états

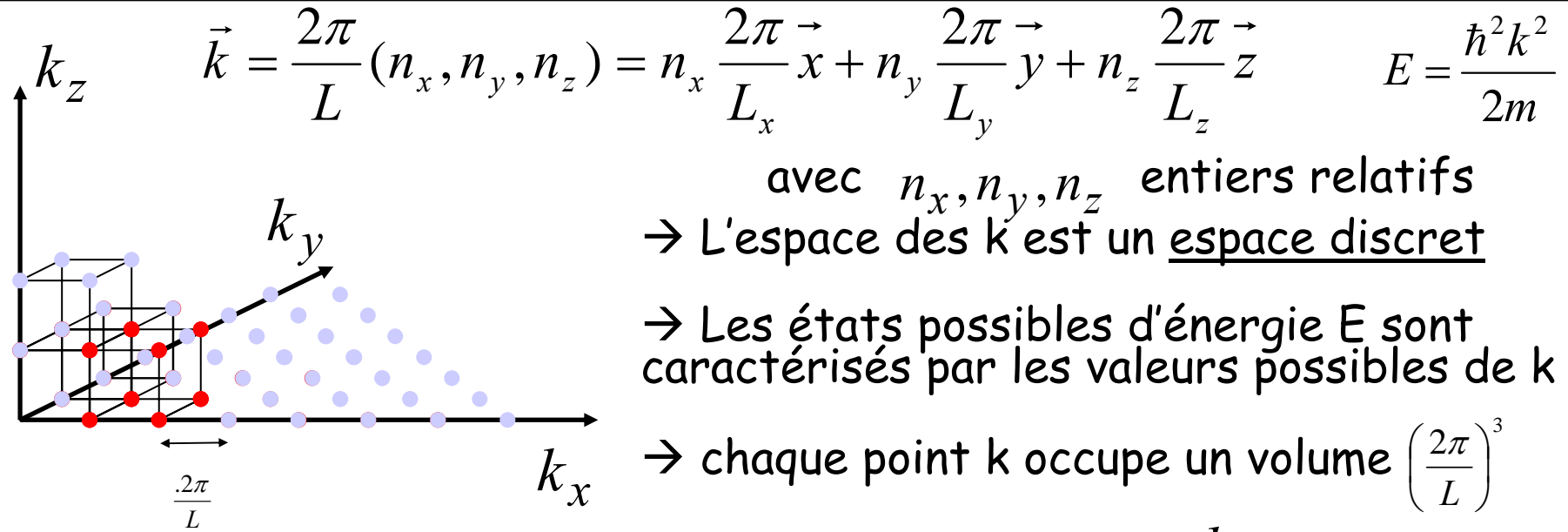
### La densité d'états :

Elle correspond à la limite continue de la dégénérescence (multiplicité) des niveaux d'énergie lorsque l'écart entre les niveaux tend vers zéro.

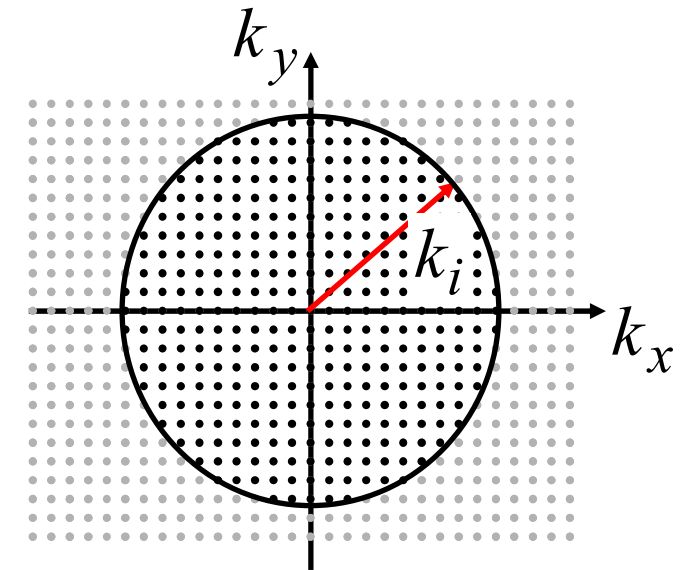
*Dans la littérature, la densité d'états est notée indifféremment*

*$g(E)$  ou  $\rho(E)$  ou  $\omega(E)$*

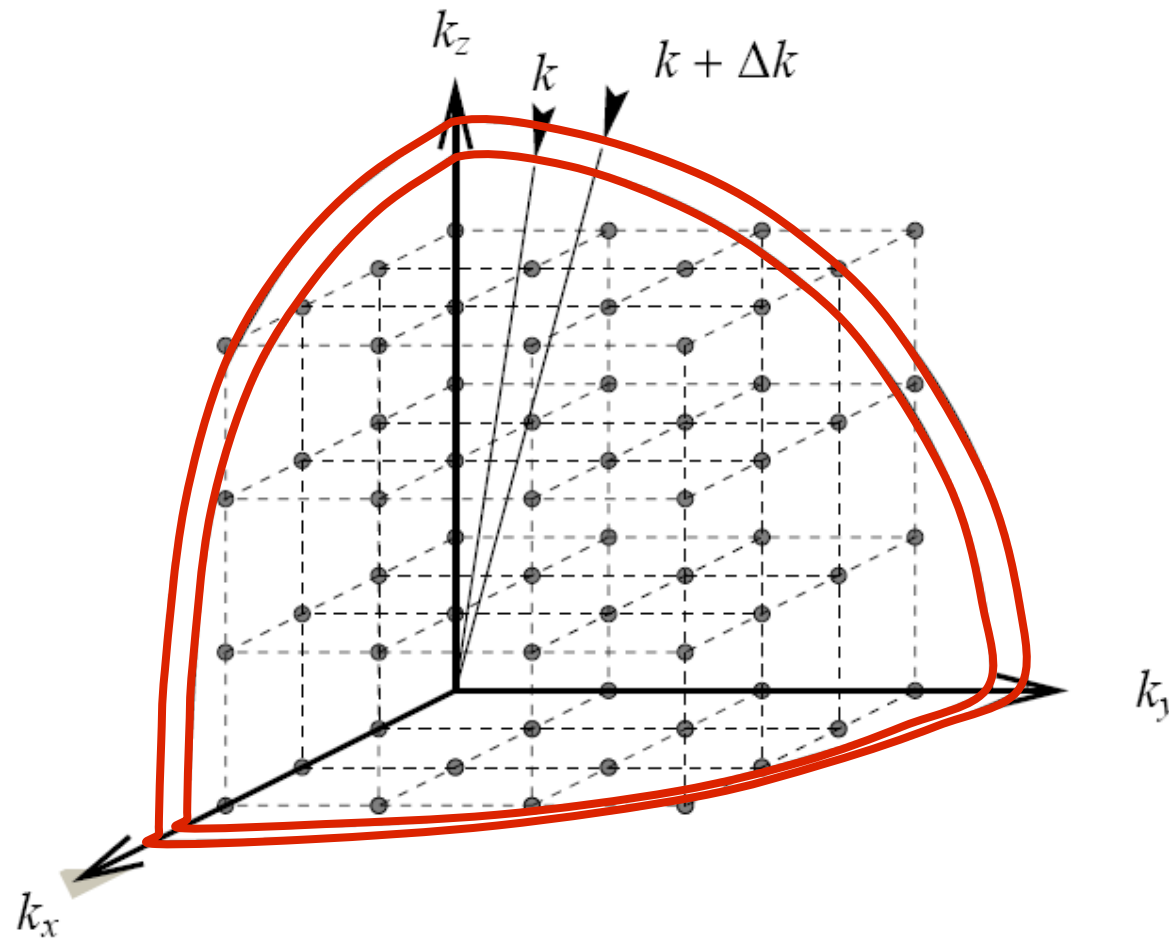
Elle intervient dans le calcul de grandeurs macroscopiques.



Les états occupés d'énergie inférieure à  $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$  se trouvent sur l'espace des  $k$  à l'intérieur de la sphère de rayon  $k_i$



→ On cherche à compter le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E+dE$



États compris dans une bande d'énergie dans l'espace de  $k$ .

On va avoir besoin de calculer le nombre de points  $k$  tels que leur énergie est comprise entre  $(E, E+dE)$ . Comment faire ?

**1ère étape**: Quelle est la forme d'une surface iso-énergie  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  ?

$\Rightarrow$  la surface dans l'espace des  $k$  telle que  $E = \text{cste}$

$\Rightarrow$  C'est une sphère de rayon:  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

$\Rightarrow$  Surface associée à  $E+dE$  = sphère de rayon:  $k + dk = \frac{\sqrt{2m(E + dE)}}{\hbar}$

**2nde étape**: Combien y-a-t-il de points  $k$  dans la surface entre  $E$  et  $E+dE$  ?

**3ème étape**: En déduire la densité d'états


Le nombre de points  $\vec{k}$  compris entre les sphères de rayon  $k$  et  $k+dk$

(associées aux énergies  $E$  et  $E+dE$ ) s'écrit:  $d\Omega = \frac{\text{volume de la coquille}}{\text{volume élémentaire}} = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$

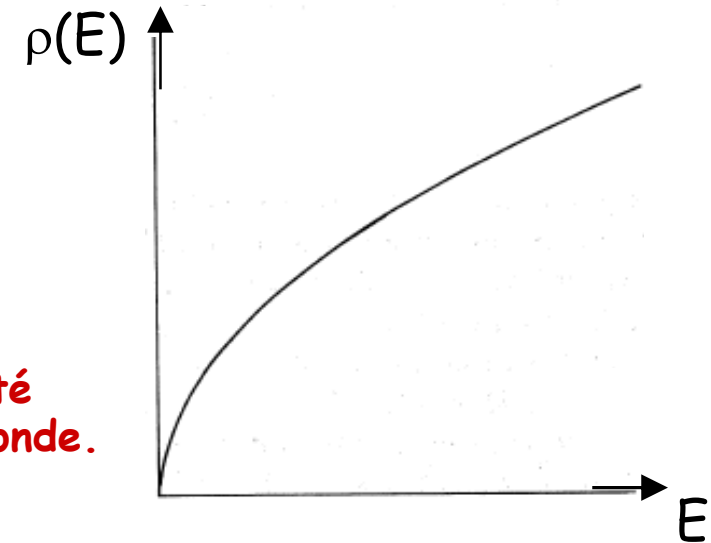
Que vaut  $dk$  ?

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow dE = \frac{\hbar^2 k dk}{m} \Rightarrow dk = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE$$

À 3 dimensions, la densité d'états s'écrit:


$$\rho(E) = \frac{d\Omega}{dE} = \underbrace{\frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}}_A L^3 \sqrt{E} = AL^3 \sqrt{E}$$

$$\rho(E) = \frac{d\Omega}{dE} = \frac{L^3}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$



**Ce résultat est très utile. Il s'agit d'une quantité directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde.**

Par exemple :

- Pour "construire" un métal. On peut mettre au plus 2 électrons par état  $k$  (principe d'exclusion de Pauli). On pourra en déduire un certain nombre de propriétés physiques importantes des métaux (modèle de Sommerfeld)
- Pour comprendre que les bords de bandes interdites des semi conducteurs jouent un rôle fondamental

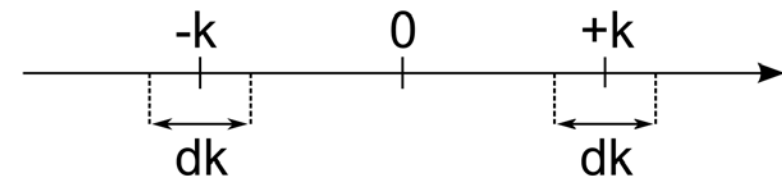
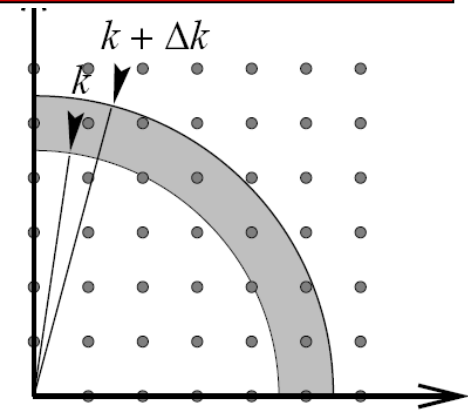
## Exercice 1:

Calculer l'expression de la densité d'états à une dimension.

Même question à deux dimensions.

Discuter l'homogénéité\* des équations ainsi obtenues.

• L'homogénéité d'une équation traduit le fait que l'équation aux dimensions est satisfaite (une vitesse est égale à une vitesse, pas à un temps ou à une longueur, etc...). **A utiliser systématiquement !**



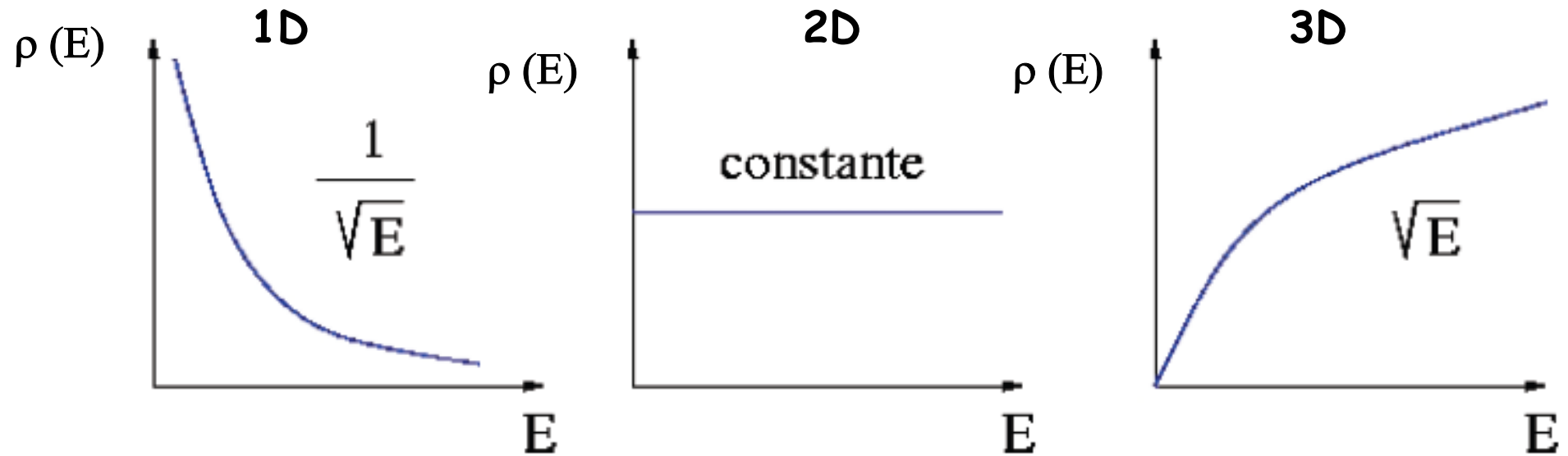
$$1D : \rho(E) = \frac{d\Omega}{dE} = \frac{2dk}{\frac{2\pi}{L}dE} = \frac{2\sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}}dE}{\frac{2\pi}{L}dE} \Rightarrow \rho(E) = \frac{L}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}$$

**Homogénéité O.K !:**

$$2D : \rho(E) = \frac{d\Omega}{dE} = \frac{2\pi k dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 dE} = \frac{2\pi \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}} dE}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 dE} = \frac{L^2}{4\pi^2 \hbar^2} \frac{2\pi m \sqrt{2E}}{\sqrt{2E}} \Rightarrow \rho(E) = \frac{mL^2}{2\pi\hbar^2}$$

**Homogénéité O.K !:**





### c. Niveau de Fermi

On appelle énergie de Fermi  $E_F$ , l'énergie des  $e^-$  les plus énergétiques à  $T = 0 \text{ K}$  :

**A  $T = 0 \text{ K}$  :**

on remplit tous les niveaux à raison de 2 particules/ niveau (spin  $\pm 1/2$ ) jusqu'à l'énergie maximum appelée **énergie de Fermi**

$$d\Omega(E) = dN_{\text{états}} = \rho(E) dE$$

$$dN_{\text{particules}} = 2 \times dN_{\text{états}} = 2\rho(E) dE$$

### c. Niveau de Fermi

$$N = \int_0^{E_F(0)} dN = 2 \int_0^{E_F(0)} \rho(E) dE = 2 \int_0^{E_F(0)} A L^3 \sqrt{E} dE$$

↑ nombre total d'e<sup>-</sup>
↑ spin
 ↑ Densité d'états (répartition des niveaux)
 ↑  $A = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ 
↖ volume de l'échantillon

$$N = 2 \int_0^{E_F(0)} \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} L^3 \sqrt{E} dE = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} L^3 E_F^{3/2}(0) \Rightarrow N = \frac{1}{3} B E_F^{3/2}(0)$$

avec  $B = \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V$

Si on considère la densité du gaz d'électrons  $n = N/V$  :

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}(0) \Rightarrow E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Expression de l'énergie de Fermi d'un métal:

C'est une grandeur essentielle pour un métal !

Quelle est la valeur numérique de  $E_F(0)$  ?

Pour le sodium (Na):  $n = 2,65 \cdot 10^{28} \text{ e}^-/\text{m}^3 \Rightarrow E_F(0) = 3,23 \text{ eV}$

Pour le cuivre (Cu):  $n = 8,45 \cdot 10^{28} \text{ e}^-/\text{m}^3 \Rightarrow E_F(0) = 7,00 \text{ eV}$

L'ordre de grandeur de  $E_F(0)$  est de qq eV  
(elle est d'autant plus élevée que la densité volumique est élevée).

Rappel: 1 eV =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Joule = l'unité d'énergie utile quand on se réfère à des entités à l'échelle atomique.

$k_B T (20^\circ\text{C}) \approx 1/40 \text{ eV} \approx 0,025 \text{ eV}$



Que représente la valeur numérique de l'énergie de Fermi ?

On peut associer l'énergie de Fermi à une énergie thermique ou cinétique:

$$E_F = k_B T_F \Rightarrow T_F \approx 50\,000\text{ K } (E_F \sim 4.5\text{ eV})$$

$$E_F = 1/2 m v_F^2 \Rightarrow v_F \approx 10^6\text{ m s}^{-1}$$

A cause du principe d'exclusion de Pauli (qui interdit à deux  $e^-$  d'occuper le même état quantique):

→ les électrons ont une énergie qu'ils auraient s'ils étaient des particules classiques à une température de 50 000 K !!!

→ Sans collisions, ils traverseraient la France en une seconde !!!

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Exercice:

- 1/ Vérifier l'homogénéité de l'équation donnant  $E_F(0)$
- 2/ Que vaut l'énergie moyenne ramenée à un  $e^-$  à  $T = 0\text{ K}$  ?  
Que vaut l'énergie totale de l'ensemble des  $e^-$  ?
- 3/ Que se passe-t-il si l'on cherche à diminuer le volume  $L^3$  ?

### c. Niveau de Fermi



$$1/ \quad E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \Rightarrow J = \frac{J^2 s^2}{\text{kg m}^2} = J$$

$$2/ \quad \langle E \rangle_{\text{pour } 1e^-} = \frac{\langle E_{\text{tot}} \rangle}{N} = \frac{2 \int_0^{\infty} E \rho(E) dE}{\int_0^{\infty} dN} = \frac{2 \int_0^{E_F(0)} A L^3 E \sqrt{E} dE}{2 \int_0^{E_F(0)} A L^3 \sqrt{E} dE} = \frac{\int_0^{E_F(0)} E^{3/2} dE}{\int_0^{E_F(0)} E^{1/2} dE} = \frac{3}{5} E_F(0)$$

$$\langle E_{\text{tot}} \rangle = N \frac{3}{5} E_F(0) = (3N)^{5/3} \frac{\hbar^2}{10mL^2} (\pi^2)^{2/3}$$

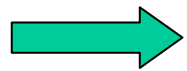
3/ L'énergie augmente car si V diminue, n augmente, donc  $E_F(0)$  augmente aussi

## VII.2.3. Le gaz d'électrons à température $T$ - distribution de Fermi-Dirac<sup>24</sup>

---

En physique statistique, on peut calculer la répartition des électrons sur les niveaux d'énergie pour un système de  $N$  électrons en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ .

Elle est donnée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac



$$f_{FD}(\varepsilon_\ell) = \langle n_\ell \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_\ell - \mu)}}$$

**Statistique de Fermi-Dirac**  
(distribution de Fermi)

elle donne le nombre moyen de fermions dans un état individuel d'énergie  $\varepsilon_\ell$   
= la probabilité d'occupation d'un état d'énergie  $\varepsilon_\ell$

Dans cette expression,  $\mu$  est le potentiel chimique des électrons : c'est le paramètre thermodynamique (macroscopique) qui contrôle la répartition des électrons entre les différents niveaux.

Bien-sûr  $0 \leq \langle n_\ell \rangle \leq 1$  , (pour les fermions, principe d'exclusion de Pauli)



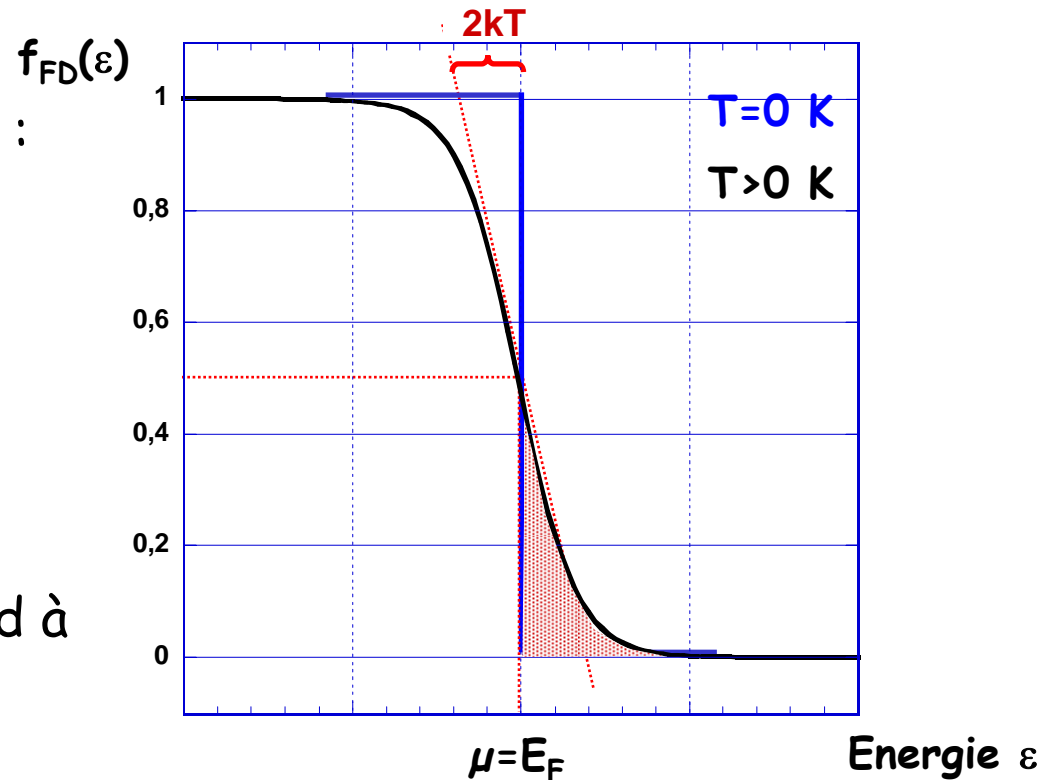
## VII.2.3. Le gaz d'électrons à température $T$ - distribution de Fermi-Dirac <sup>25</sup>

- Statistique de Fermi-Dirac :

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}$$

pende  $-\frac{1}{4kT}$  à  $(\varepsilon = \mu, f = 0,5)$

à  $T = 0 \text{ K}$  :  $f_{FD}(E)$  correspond à la fonction marche



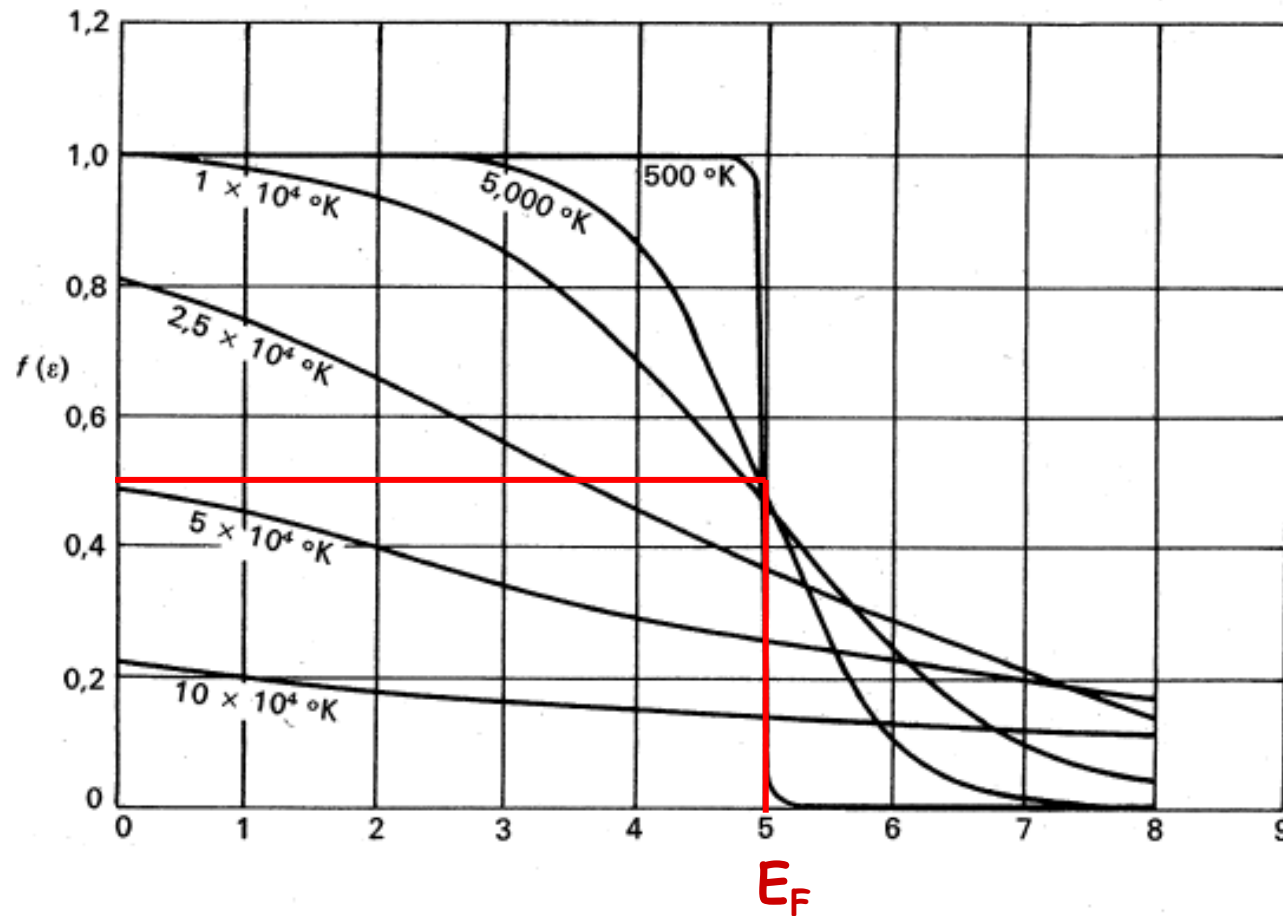
- ➔ Pour  $T = 0 \text{ K}$  : si  $\varepsilon < \mu$  tous les états sont occupés  
si  $\varepsilon > \mu$  tous les états sont vides

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

- ➔ Pour  $T \neq 0 \text{ K}$  : les états de  $\varepsilon > \mu$  se peuplent par

$$E_F(T) \approx E_F(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F(0)} \right)^2 \right]$$

## VII.2.3. Le gaz d'électrons à température $T$ -distribution de Fermi-Dirac <sup>26</sup>



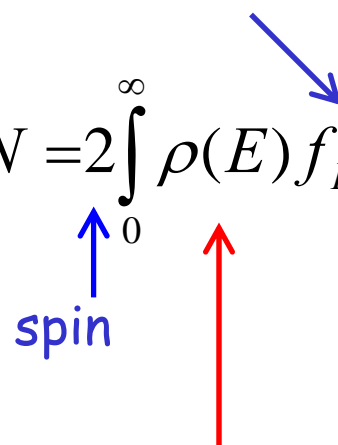
Distribution de Fermi-Dirac à différentes températures.

## VII.2.3. Le gaz d'électrons à température $T$ - distribution de Fermi-Dirac<sup>27</sup>

---

On peut facilement retrouver le nombre  $N$  de particules :

distribution de Fermi-Dirac = occupation des niveaux

$$N = \int_0^{\infty} dN = 2 \int_0^{\infty} \rho(E) f_{FD}(E) dE$$


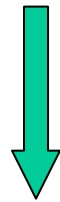
spin

Densité d'états

(répartition des  
niveaux)

$$\rho(E) = AL^3 \sqrt{E} = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} L^3 \sqrt{E}$$

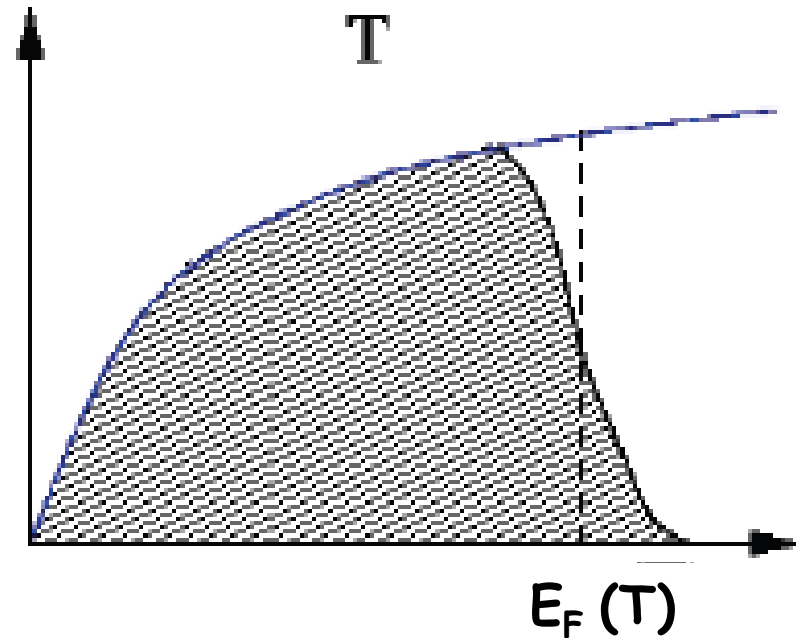
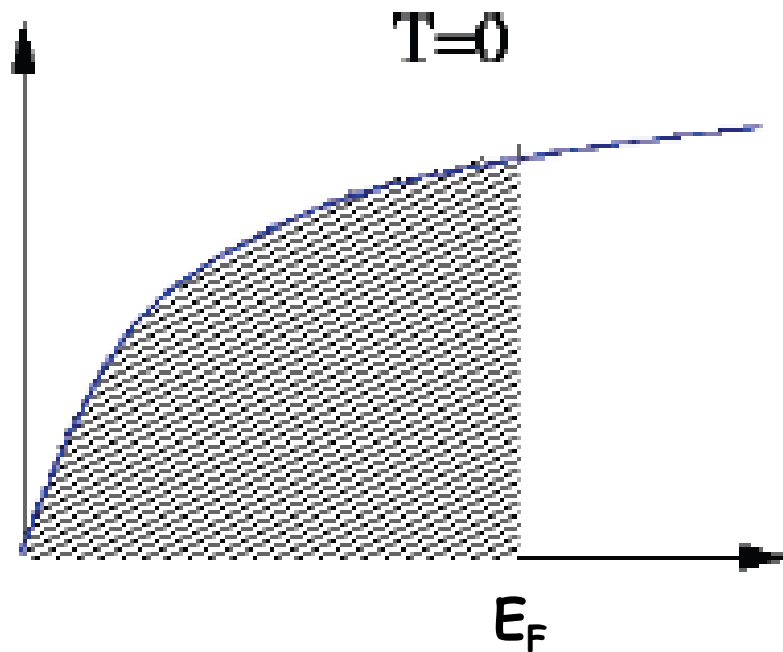
$$N = 2 \int_0^{\infty} \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} L^3 \sqrt{E} \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F(T)}{k_B T}}} dE \Rightarrow N = \frac{8\pi m \sqrt{2m}}{h^3} L^3 \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{E}}{1 + e^{\frac{E - E_F(T)}{k_B T}}} dE$$



$$E_F(T) \approx E_F(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F(0)} \right)^2 \right]$$

$$N = 2 \int_0^{E_F} \rho(E) dE$$

$$N = 2 \int_0^{\infty} \rho(E) f_{FD}(E) dE$$



---

## Applications :

Le modèle de Sommerfeld permet de mieux comprendre par exemple :

- 1/ L'émission thermo-ionique,
- 2/ Les propriétés élastiques des métaux,
- 3/ La chaleur spécifique des métaux, etc...

(Cf. cours de Physique du Solide).

## VII.2.4. La limite classique

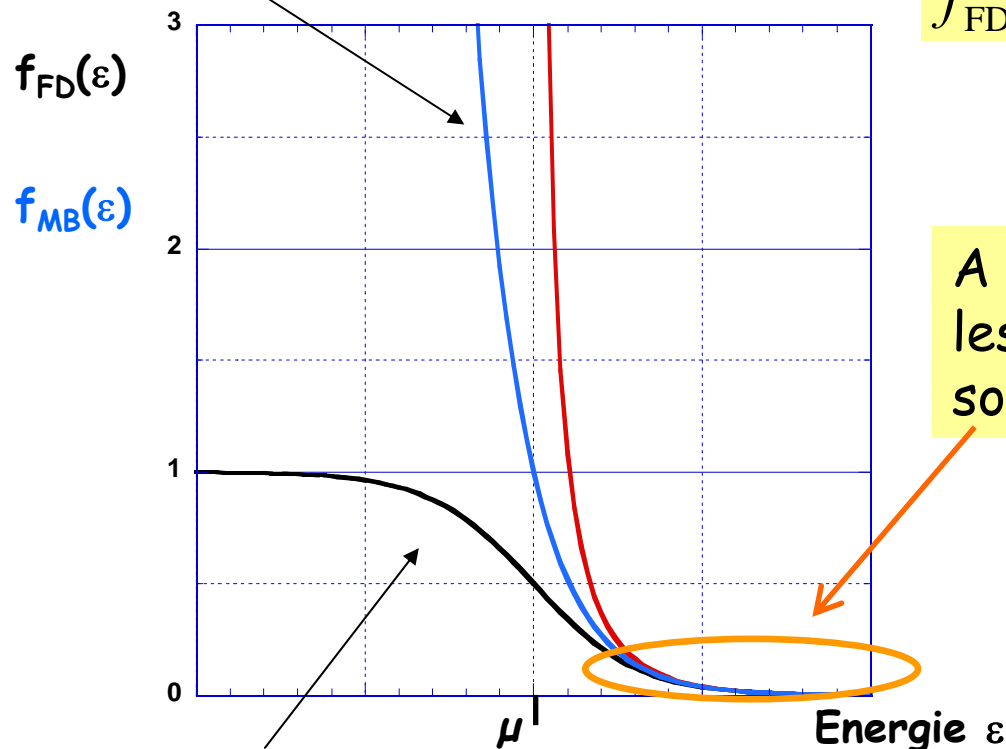
31

Conséquence, à la limite classique :

- il n'y a plus de distinction entre fermions et bosons
- la distribution de FD tend vers la distribution de Maxwell-Boltzmann

Statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) \approx f_{\text{MB}}(\varepsilon) = e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}$$




A la limite classique  
les 2 distributions  
sont confondues

Statistique de Fermi-Dirac :

Etude de systèmes **solides** constitués d'un grand nombre d'**électrons**.

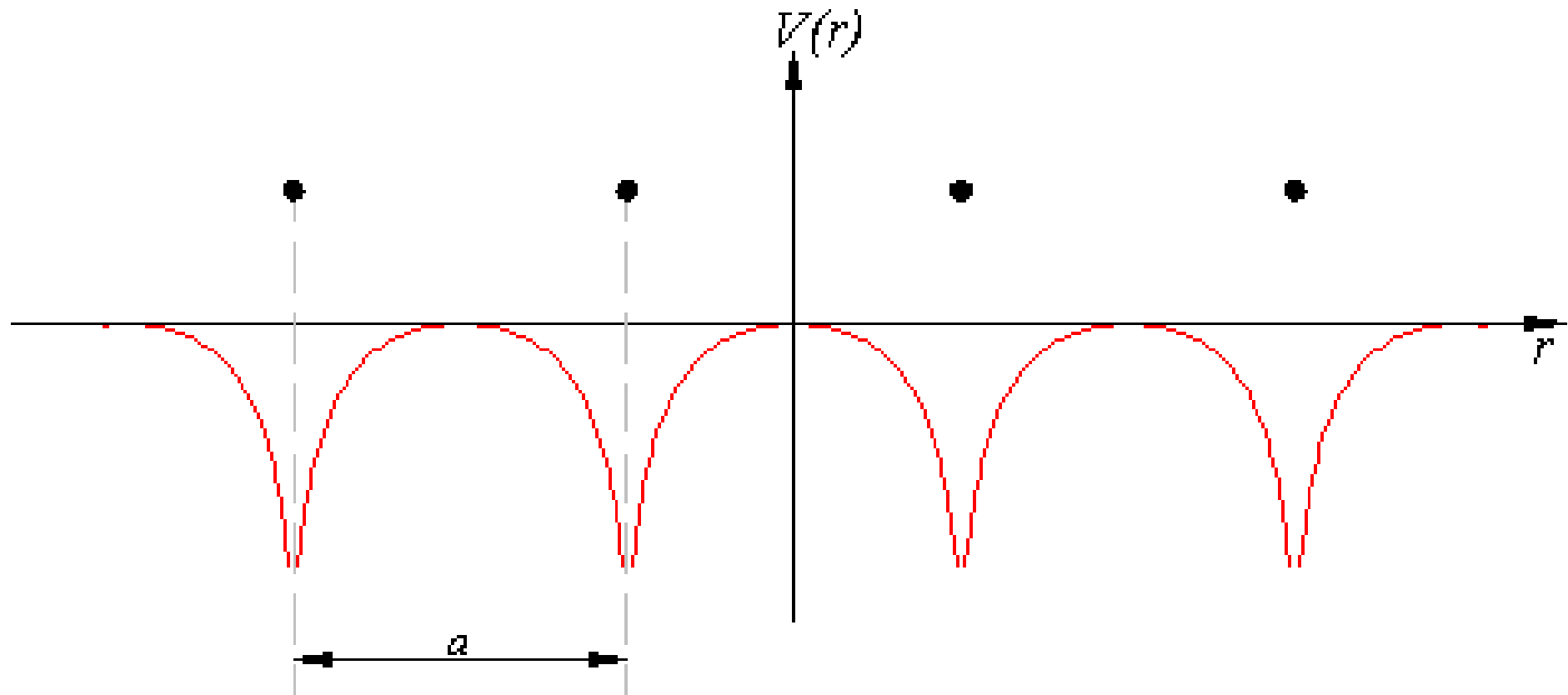
Nous supposons :

- 1) pas d'interaction entre  $e^-$ ,
- 2) les  $e^-$  ne sont pas soumis à un potentiel extérieur autre que celui qui les maintient dans le solide,
- 3) pas d'effet liés à la température.

Modèle des électrons libres  principales propriétés de certains métaux.  
(conductivité, ferromagnétisme,...)

Modèle de Kronig-Penney  conducteurs, semi-conducteurs et isolants.





---

Selon le modèle de la conduction des électrons libres, leur libre parcours moyen est :  
 $\lambda = 30 \text{ nm} = 300 \text{ \AA}$  (Cu à température ambiante).

**Question** : Comment les électrons font-ils pour se faufiler entre les atomes ( $d \sim 5 \text{ \AA}$ ) sous d'aussi longues distances ?

**Felix Bloch** en 1928 a apporté une solution dans sa thèse :

« ... J'ai trouvé, à mon propre émerveillement, que **l'onde de ces électrons** différait des ondes planes des «**électrons libres**» seulement par **une modulation périodique**. C'était tellement simple que je ne pensais pas que ça pouvait être une découverte, mais quand je l'ai montré à Heisenberg, il a dit : **C'est ça !** »

## VII.3.1. Potentiel périodique

35

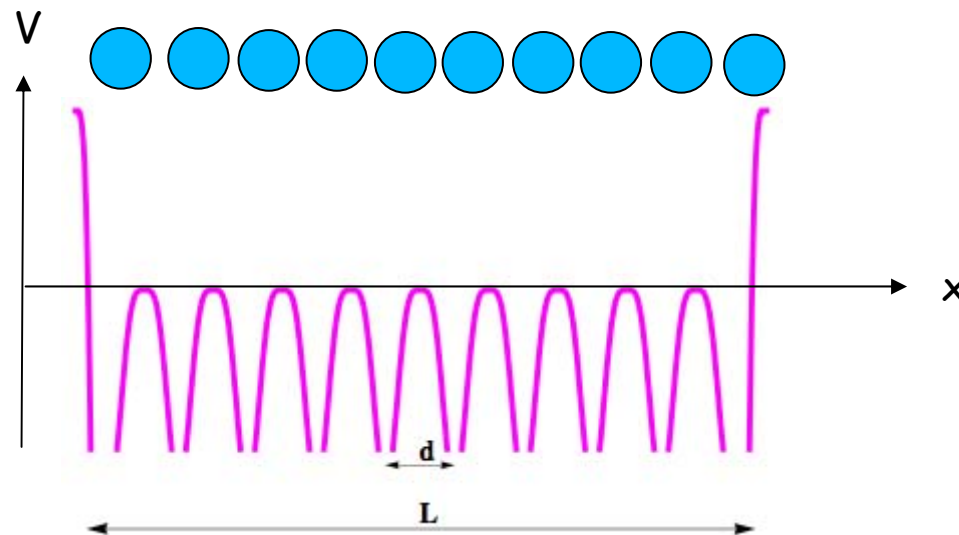
Potentiel périodique :  $V(x) = V(x + d) \quad \forall x$

Permet de modéliser de nombreux problèmes dans lesquels l'hamiltonien d'un système est invariant par translation.

\* le comportement de l'électron dans un cristal

(la périodicité dans le potentiel conduit à un spectre d'énergie très particulier : niveaux d'énergie regroupés en bandes - alternance de bandes permises, bandes interdites - compréhension de la distinction des cristaux en conducteurs, semi-conducteurs ou isolants)

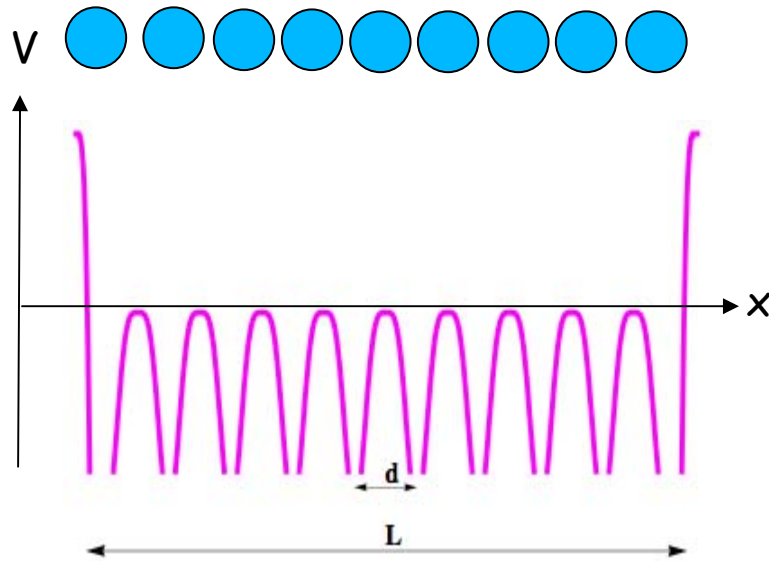
\* le comportement de l'électron dans certaines macromolécules



---

Quelles sont les conséquences de cette périodicité pour la fonction d'onde associée à la particule ?

Soit un cristal unidimensionnel de taille finie ( $L \gg d$ )



L'équation de Schrödinger

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} - \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \Psi(x) = 0 \quad V(x) = V(x + d)$$

a comme solution :  $\Psi(x)$  : Fonction de Bloch

$$\Psi(x) = e^{iKx} u(x)$$

$K$  : constante arbitraire  $= n \frac{2\pi}{L}$

$u(x)$  est une fonction périodique de période  $d$

$u(x) = u(x + d)$  mais  $\Psi(x) \neq \Psi(x + d)$  !!!!

T50

$$\Psi(x + d) = e^{iK(x+d)} u(x + d) = e^{iKx} e^{iKd} u(x) = e^{iKd} \Psi(x)$$

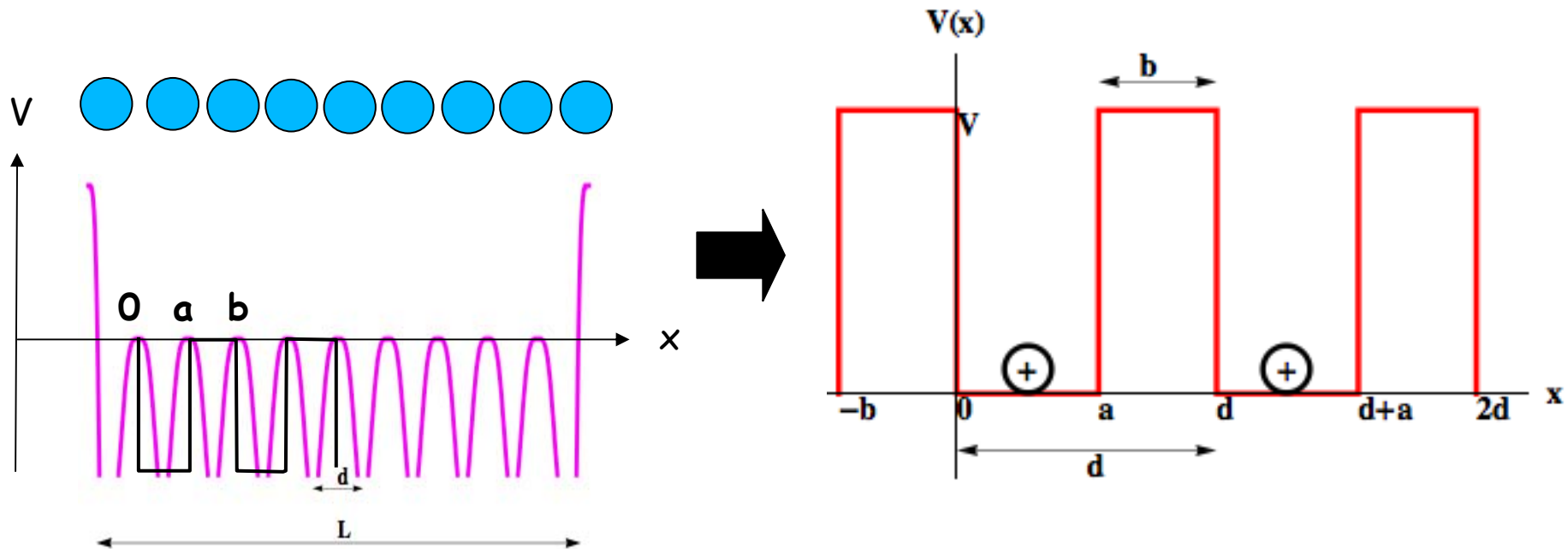
**ATTENTION** : la fonction d'onde de Bloch n'est pas périodique

Par contre la densité électronique est périodique

$$|\Psi(x)|^2 = |\Psi(x + d)|^2$$

### Première simplification :

Le potentiel périodique réel (période  $d$ ) est remplacé par une infinité des barrières rectangulaires de hauteur  $V$  et de largeur  $b$ .

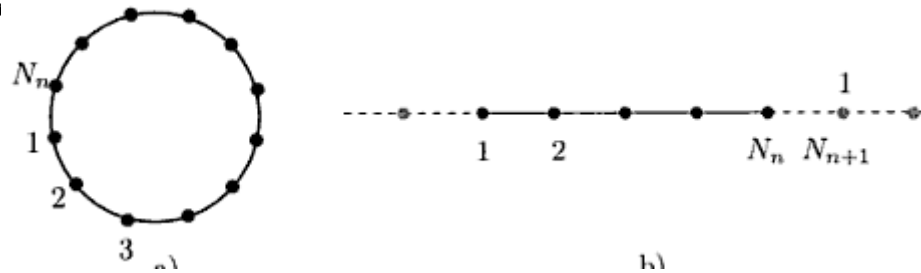


**PROBLEME :** le cristal réel est de longueur finie  $L$  !

$V(x) = V(x + d)$  n'est plus valable aux bords du cristal !!!

### Deuxième simplification : Conditions aux limites périodiques

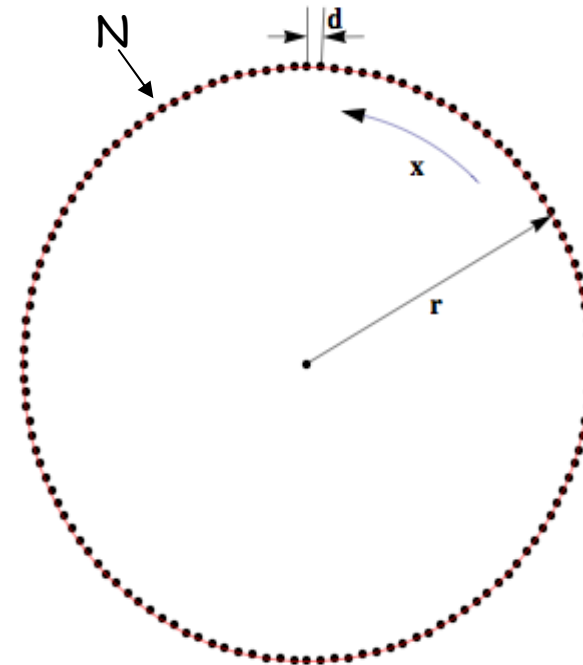
On introduit l'idée d'une chaîne atomique en anneau ( $r \gg d$ ).



Le fait de changer ainsi les conditions aux extrémités de la chaîne a **peu d'impact** sur les **propriétés de transport des électrons à l'intérieur de la chaîne**.

En faisant un tour complet, on doit retrouver la même fonction d'onde:

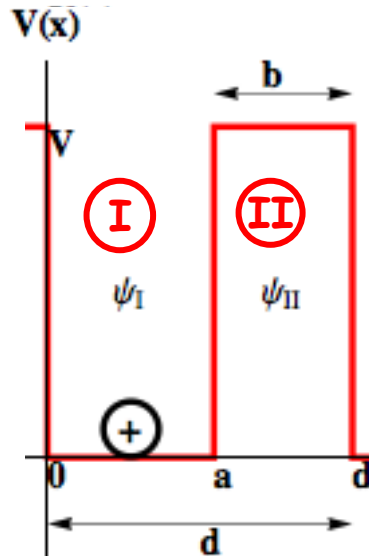
$$\psi(x) = \psi(x + Nd)$$



## VII.3.3. Relations de dispersion

40

### Fonctions Propres - Valeurs Propres de l'Énergie ( $E > V$ )



$$V(x) = \begin{cases} 0 & nd < x \leq nd + a \\ V & nd + a < x \leq (n+1)d \end{cases}$$

Équation de Schrödinger indépendante du temps à 1D :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Dans la région I ( $0 < x < a$ ),  $V(x) = 0$

$$\frac{\partial^2 \psi_I(x)}{\partial x^2} + k_1^2 \psi_I(x) = 0 \quad \text{avec} \quad k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\text{soit} \quad \psi_I(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$



## VII.3.3. Relations de dispersion

41

Dans la région II ( $a < x < d$ ),  $V(x) = V$  :

$$\frac{\partial^2 \psi_{II}(x)}{\partial x^2} + k_2^2 \psi_{II}(x) = 0 \quad \text{avec} \quad k_2^2 = \frac{2m(E - V)}{\hbar^2}$$

$$\text{soit } \psi_{II}(x) = Ce^{ik_2 x} + De^{-ik_2 x}$$

Conditions de continuité à 0 et a

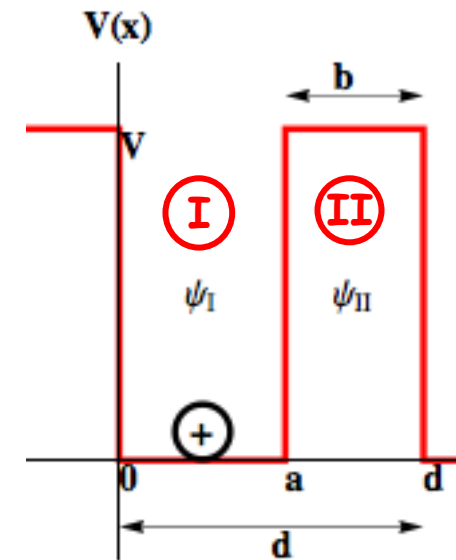
$$\psi_I(0^+) = \psi(0^-) \quad \psi_I'(0^+) = \psi'(0^-)$$

$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a) \quad \psi_I'(a) = \psi_{II}'(a)$$

D'après le théorème de Bloch

$$\Psi(x) = e^{iKx} u(x) \quad \text{et} \quad \Psi(x+d) = e^{iKd} \Psi(x) \quad \Psi'(x+d) = e^{iKd} \Psi'(x)$$

$$\text{donc : } \psi_I(0) = e^{-iKd} \psi_{II}(d) \quad \text{et} \quad \psi_I'(0) = e^{-iKd} \psi_{II}'(d)$$



T45

### Conditions de continuité

$$\psi_I(0) = e^{-iKd} \psi_{II}(d) \quad \psi'_I(0) = e^{-iKd} \psi'_{II}(d)$$

$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a) \quad \psi'_I(a) = \psi'_{II}(a)$$

$$\psi_I(0) = e^{-iKd} \psi_{II}(d) \Rightarrow A + B = e^{-iKd} (Ce^{ik_2d} + De^{-ik_2d}) \quad (1)$$

$$\psi'_I(0) = e^{-iKd} \psi'_{II}(d) \Rightarrow k_1(A - B) = k_2 e^{-iKd} (Ce^{ik_2d} - De^{-ik_2d}) \quad (2)$$

$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a) \Rightarrow Ae^{ik_1a} + Be^{-ik_1a} = Ce^{ik_2a} + De^{-ik_2a} \quad (3)$$

$$\psi'_I(a) = \psi'_{II}(a) \Rightarrow k_1(Ae^{ik_1a} - Be^{-ik_1a}) = k_2(Ce^{ik_2a} - De^{-ik_2a}) \quad (4)$$

### VII.3.3. Relations de dispersion

43

Le système des équations (1) - (4), peut s'écrire sous forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -e^{-id(K-k_2)} & -e^{-id(K+k_2)} \\ k_1 & -k_1 & -k_2 e^{-id(K-k_2)} & k_2 e^{-id(K+k_2)} \\ e^{ik_1 a} & e^{-ik_1 a} & -e^{ik_2 a} & -e^{-ik_2 a} \\ k_1 e^{ik_1 a} & -k_1 e^{-ik_1 a} & -k_2 e^{ik_2 a} & k_2 e^{-ik_2 a} \end{pmatrix} x \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = 0$$

Avec  $k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$   $k_2^2 = \frac{2m(E-V)}{\hbar^2}$   $K = n \frac{2\pi}{L}$  avec  $L \rightarrow \infty$   
soit  $K \in \mathfrak{R}$

Soit  $\Delta(K, k_1, k_2)$  le déterminant de la matrice 4x4 du système

- Si  $\Delta(K, k_1, k_2) \neq 0$  : solution triviale  $A = B = C = D = 0$ .
- Si  $\Delta(K, k_1, k_2) = 0 \rightarrow$  relation de dispersion entre  $K$  et  $k_1, k_2$ .

Pour cela nous allons distinguer deux cas:  $E > V$  et  $E < V$ .

### VII.3.3. Relations de dispersion

44

Cas  $E > V$   $K, k_1$  et  $k_2$  tous réels

En utilisant la formule d'Euler  $e^{iy} = \cos(y) + i \sin(y)$  et, **après des calculs relativement longs mais pas difficiles**, la relation  $\Delta(K, k_1, k_2) = 0$  s'écrit:

$$\cos(k_1 a) \cos(k_2 b) - \frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1 k_2} \sin(k_1 a) \sin(k_2 b) = \cos(Kd) \quad (5)$$

Cas  $E < V$   $K, k_1$  réels,  $k_2$  complexe

La relation de dispersion s'obtient alors aisément à partir de l'équation précédente, en posant  $k_2 = ik'_2$

avec :  $k'_2 = \sqrt{\frac{2m(V - E)}{\hbar^2}}$

Dans ce cas, les vecteurs d'onde  $k_1, k'_2$  et  $K$  sont tous réels

$$\cos(k_1 a) \operatorname{ch}(k'_2 b) + \frac{k_2'^2 - k_1^2}{2k_1 k'_2} \sin(k_1 a) \operatorname{sh}(k'_2 b) = \cos(Kd) \quad (6)$$

### Relations de dispersion entre K et E

#### Cas $E / V > 1$

$$\cos(k_1 a) \cos(k_2 b) - \frac{k_1^2 + k_2^2}{2k_1 k_2} \sin(k_1 a) \sin(k_2 b) = \cos(Kd) \quad (5)$$

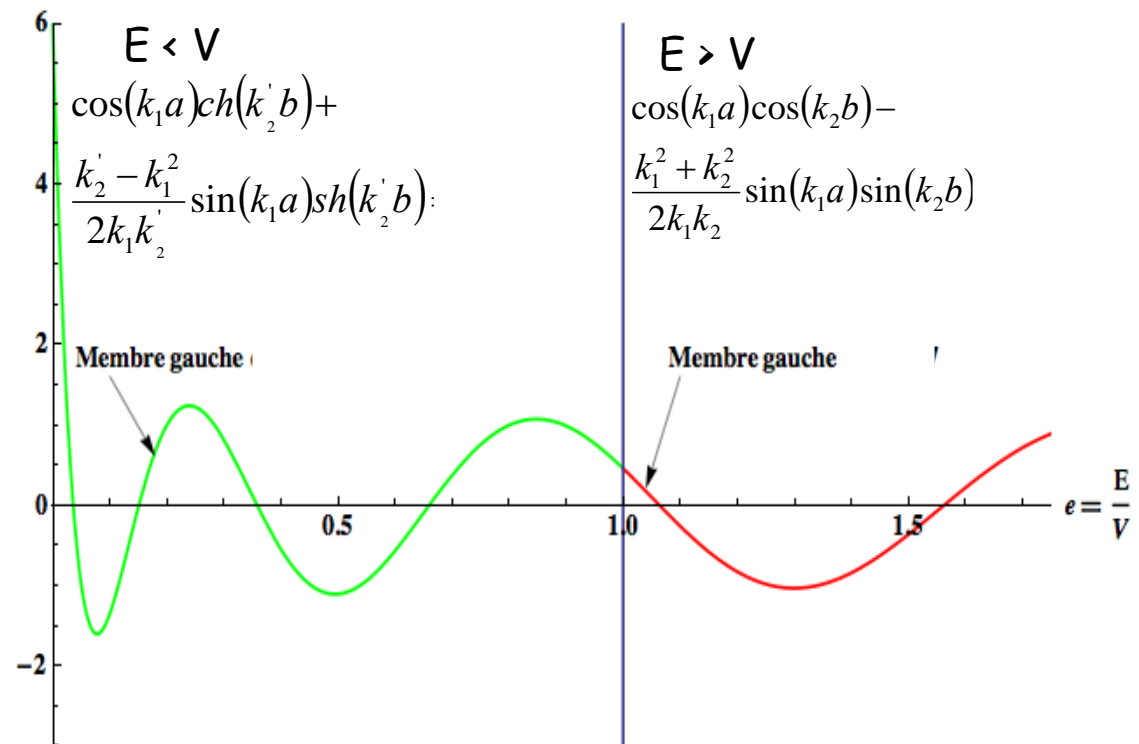
#### Cas $E / V < 1$

$$\cos(k_1 a) \operatorname{ch}(k'_2 b) + \frac{k_2'^2 - k_1^2}{2k_1 k'_2} \sin(k_1 a) \operatorname{sh}(k'_2 b) = \cos(Kd) \quad (6)$$

On cherche les valeurs autorisées de  $E$ , en fonction de  $K$ . Il est impossible de déterminer analytiquement  $K$  en fonction de l'énergie  $E$ , à partir des équations (5) et (6). La solution est graphique ou numérique.

### Principe d'une solution graphique.

- tracer la courbe de dispersion pour  $E/V > 1$  (5)
- tracer la courbe de dispersion pour  $0 < E/V < 1$  (6)
- chercher les intersections avec le membre de droite ( $\cos Kd$ )
- En déduire les valeurs autorisées de  $E$  en fonction de  $K$

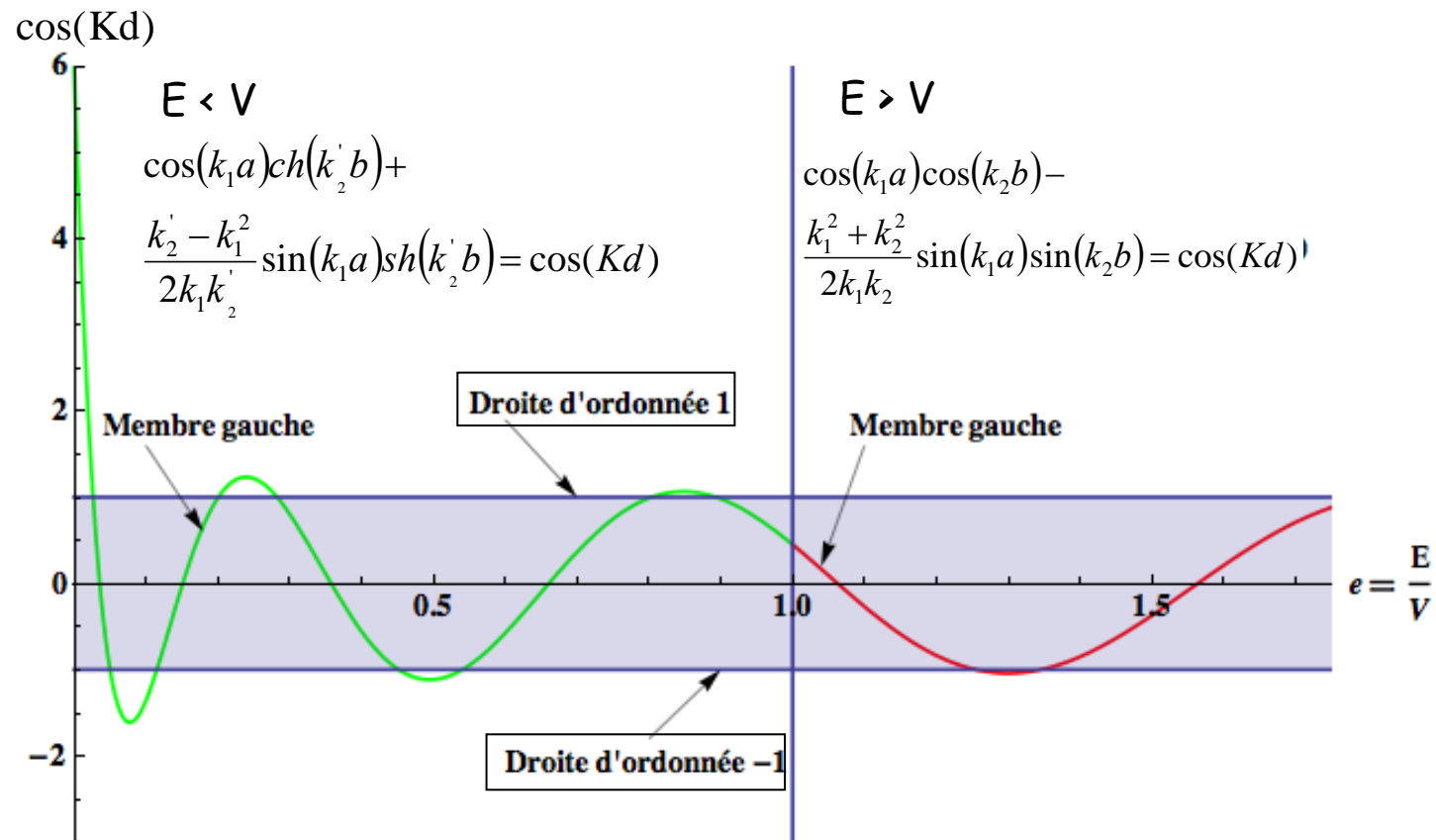


## VII.3.4. Bandes d'énergie

47

**ATTENTION**  $-1 < \cos(Kd) < 1$

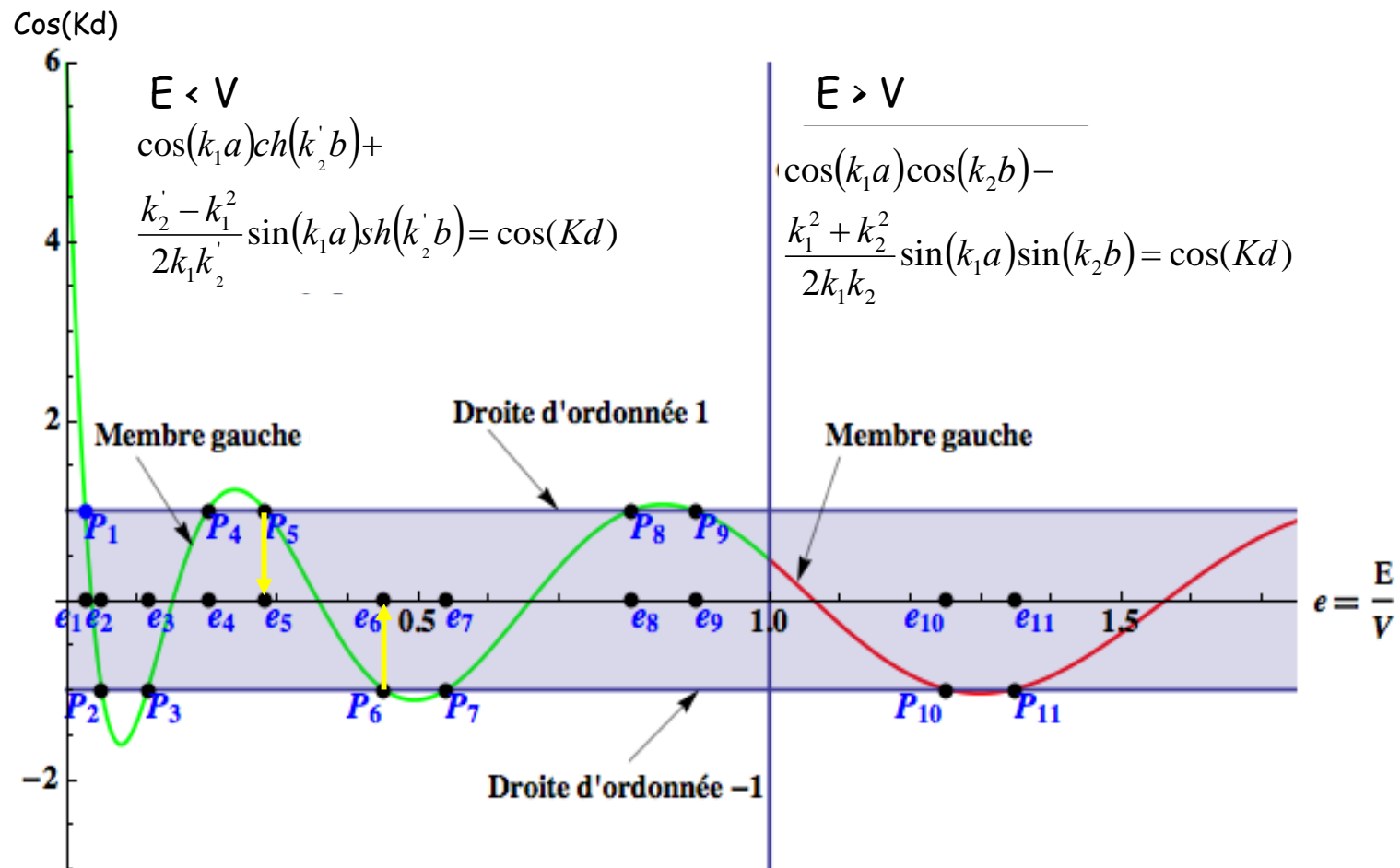
Les valeurs des membres gauches des rel. (5) et (6), représentées par ces deux courbes de dispersion doivent être compatibles avec leur second membre  $\cos(k d)$  : elles doivent être comprises entre deux droites d'ordonnées 1 et -1.



## VII.3.4. Bandes d'énergie

48

- ➔
- Chercher les valeurs limites de  $E$
  - On les note  $e_1, e_2, \dots, e_{11}, \dots$  (valeurs de  $E/V$ )
  - On définit ainsi les **bandes d'énergie autorisées**

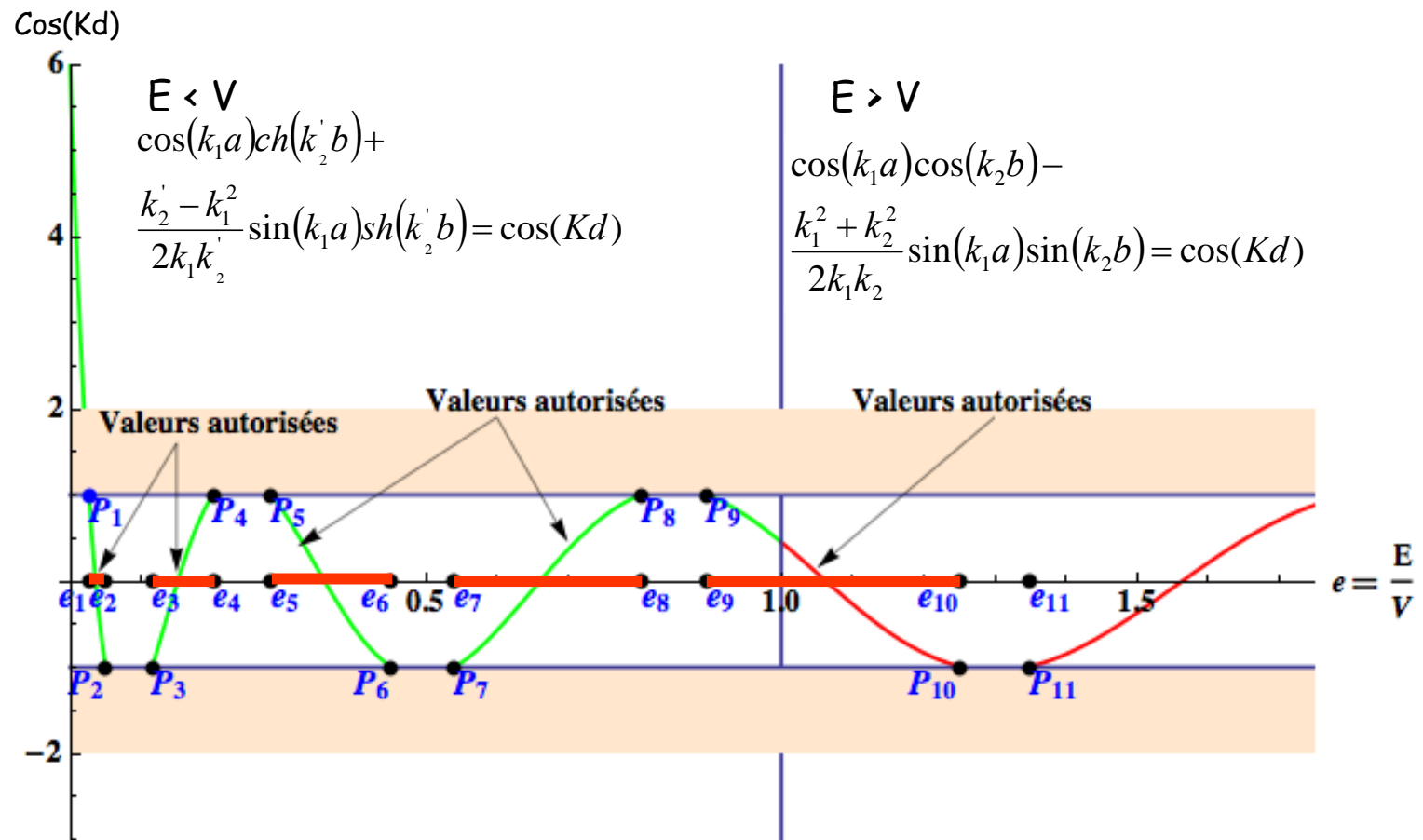




## VII.3.4. Bandes d'énergie

49

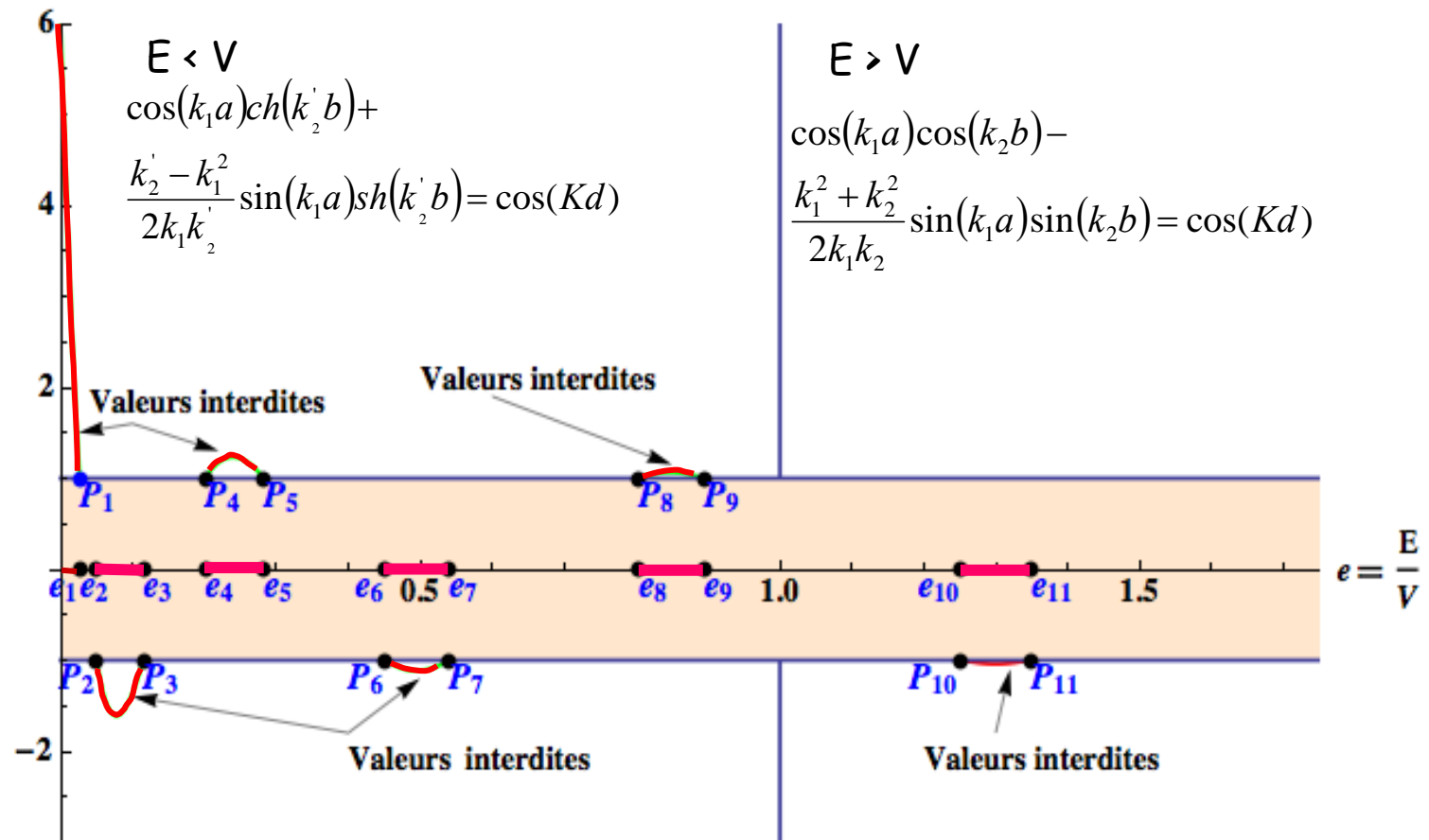
- $[e_1, e_2]$ , première bande d'énergie autorisée
- $[e_3, e_4]$ , deuxième bande d'énergie autorisée
- etc...  $[e_5, e_6], [e_7, e_8], [e_9, e_{10}]$ ..).



## VII.3.4. Bandes d'énergie

50

- ➔ - De même, on définit les bandes d'énergie interdites
- La notion importante est la largeur de bande interdite
  - La première bande d'énergie interdite a une largeur  $\delta e_1 = e_1 - e_0$ .
  - La deuxième,  $\delta e_2 = e_3 - e_2$ , ...

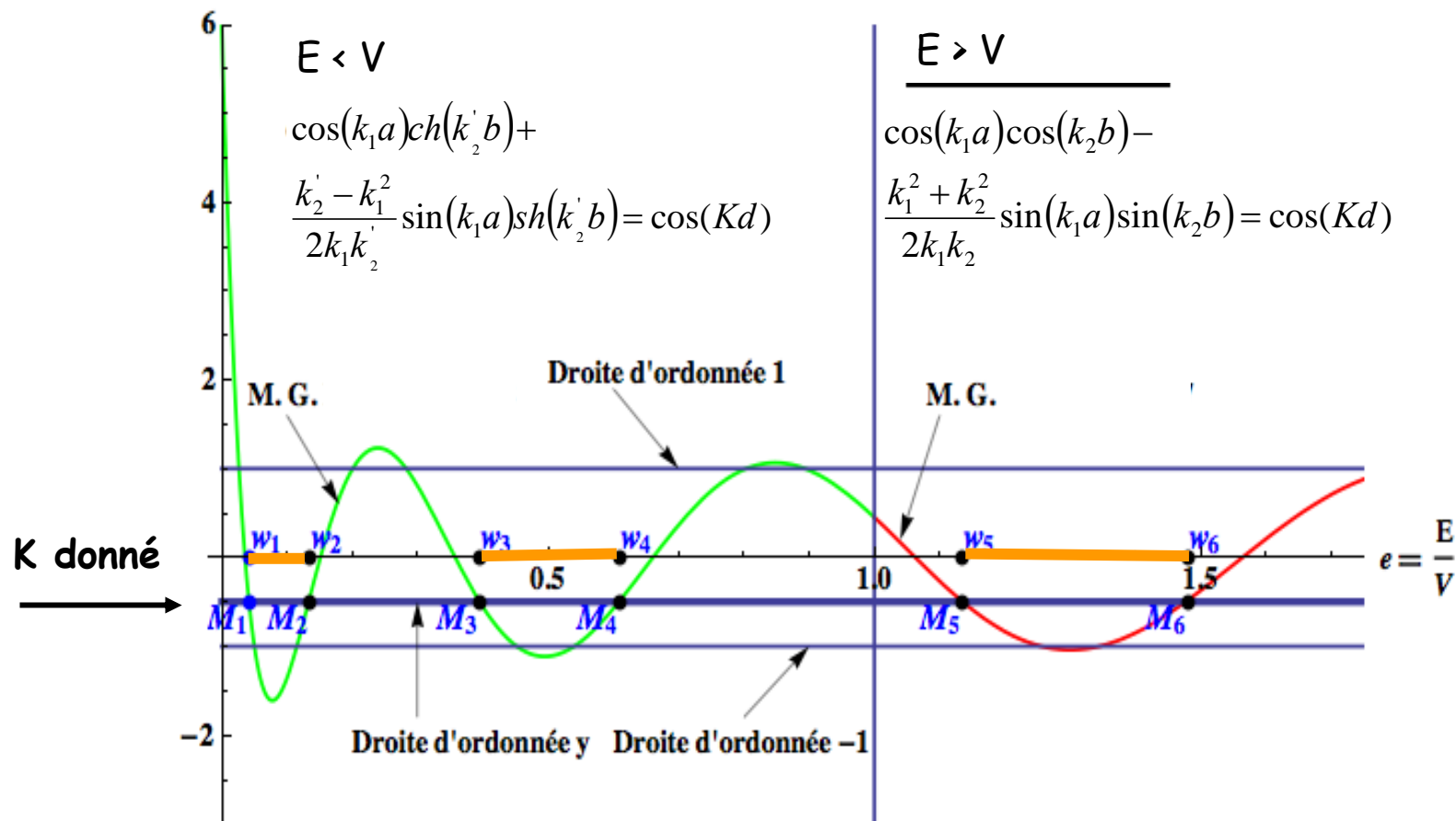


## VII.3.4. Bandes d'énergie

51

Diagramme de bandes: on veut représenter  $E = f(K)$

- Soit  $k$  tel que  $\cos(kd) = y$  avec  $-1 < y < 1$ .
- $M_i$  les points d'intersection avec les courbes de dispersion
- leurs abscisses,  $w_i$ , correspondent aux valeurs d'énergie  $E(K)$
- on trace ainsi les courbes  $E = f(K)$



## VII.3.4. Bandes d'énergie

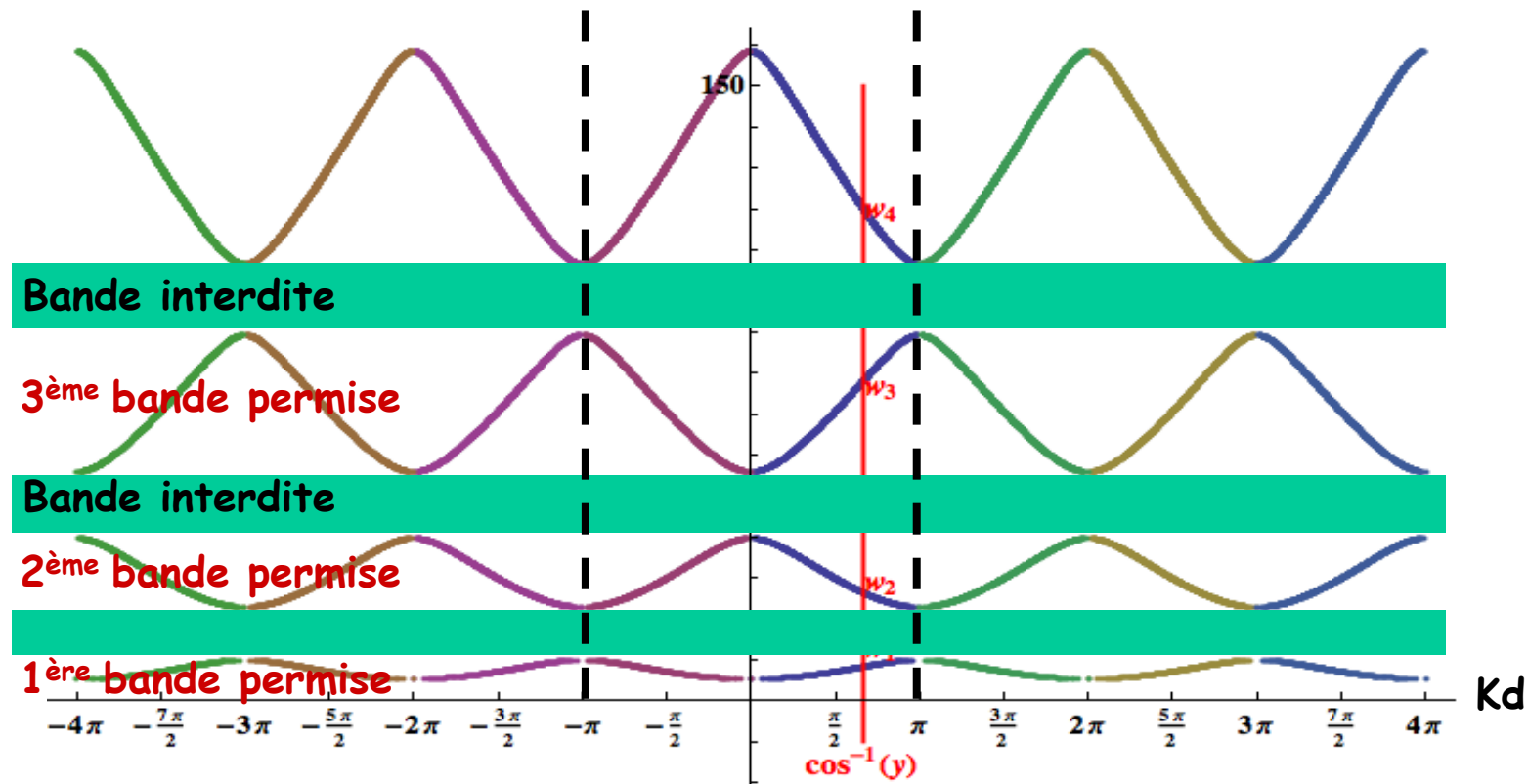
52

### Diagramme de bandes: $E(k)$

- On a  $\cos(Kd + 2\pi n) = \cos(Kd)$

- donc  $E(k)$  est périodique en  $k$  avec  $E(K) = E\left(K + n \frac{2\pi}{d}\right)$

$E$



- $K$  prend des valeurs discrètes  $K = n \frac{2\pi}{L}$  avec  $L \rightarrow \infty$
- MAIS valeur très rapprochées  $\rightarrow$  continuum

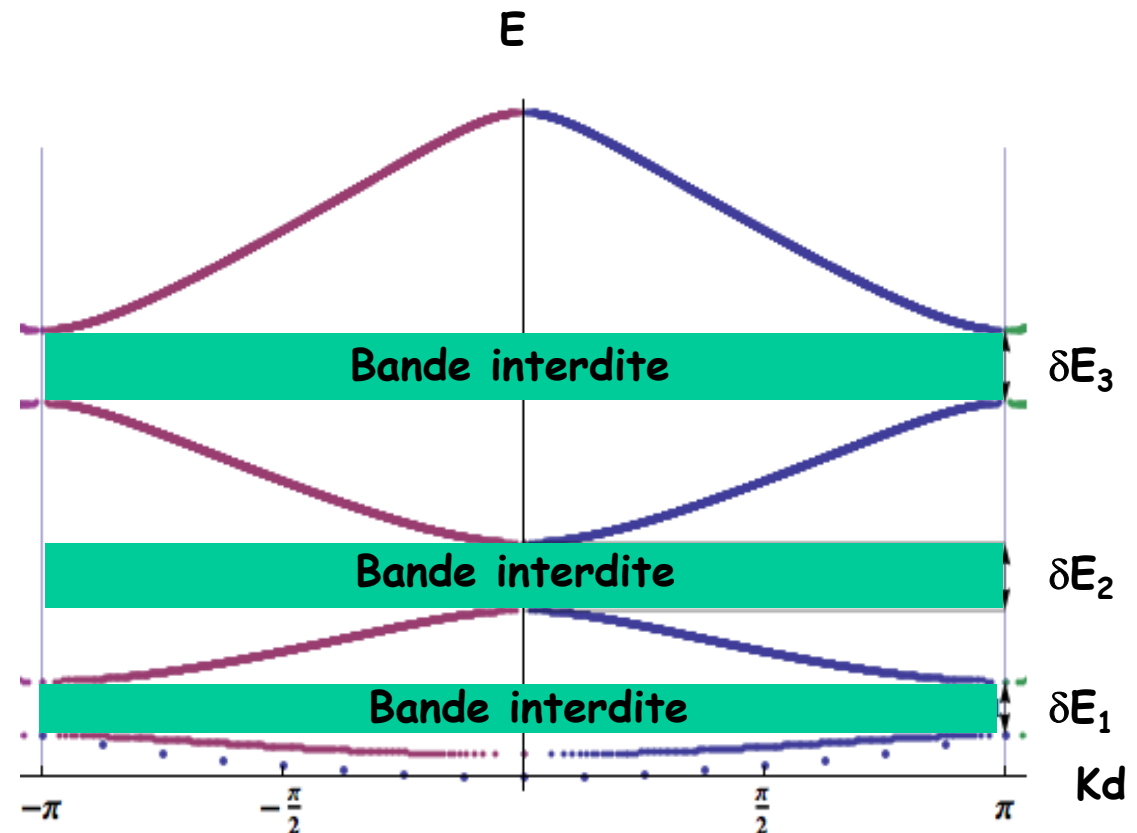
## VII.3.4. Bandes d'énergie

53

La convention la plus courante consiste à limiter les valeurs de  $K$  au domaine  $[-\pi/d, \pi/d]$  et par conséquent la fonction  $E(k)$  dans l'intervalle  $[-\pi, \pi]$ . Cette représentation est connue sous le nom de *zone réduite de Brillouin*.

$K$  entre  $-\pi/d$  et  $\pi/d$  :  
première zone de Brillouin

$K$  entre  $-2\pi/d$  et  $2\pi/d$  :  
deuxième zone de Brillouin



On peut placer 2  $e^-$  par niveau d'énergie. Connaissant le nb d' $e^-$  dans le cristal, on peut déduire l'occupation de bandes  $\rightarrow$  les propriétés du matériau

Connaissant les niveaux d'énergie, on peut trouver *l'état fondamental* du cristal :

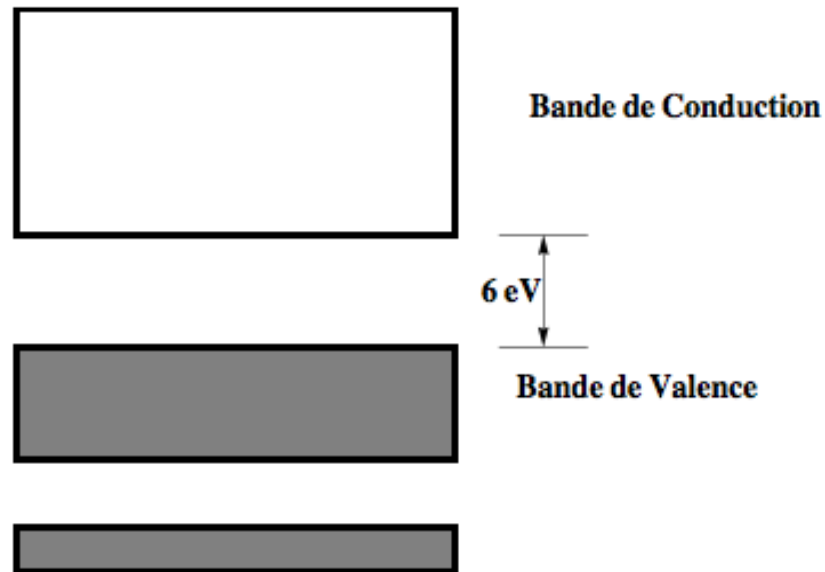
- $N$   $e^-$  à répartir,
- on remplit les niveaux de plus basses énergie (état fondamental)
- on ne peut placer que 2  $e^-$  par niveau (principe d'exclusion de Pauli)

Cela permet d'en déduire les propriétés du matériau étudié : elles dépendent pour beaucoup du niveau occupé de plus haute énergie appelé *niveau de Fermi*.

## VII.3.5. Description qualitative de la conduction dans les solides

- **Isolant** (conductivité électrique jusqu'à  $10^{-24} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) : il existe une bande pleine, d'énergie maximale. Juste au dessus se trouve une bande interdite assez large et ensuite une bande autorisée vide

- **Exemple:** le diamant

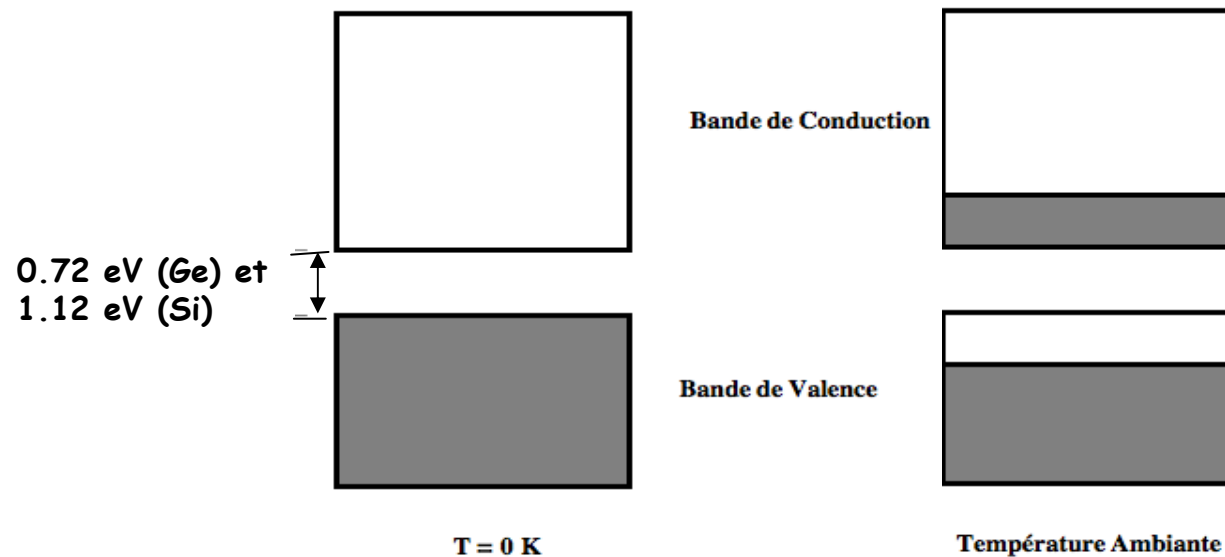


NB: Pas de conduction électrique possible si toutes les bandes sont pleines !

Si  $T$  augmente, les électrons du haut de la bande de valence ne peuvent pas franchir la bande interdite à cause de sa valeur importante

## VII.3.5. Description qualitative de la conduction dans les solides

- **Semiconducteur** (conductivité électrique entre  $10^{-7}$  et  $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) : à  $T = 0 \text{ K}$ , on retrouve la structure de bandes de l'isolant, à la différence près que la largeur de la bande interdite est nettement moins large que pour un isolant.
- **Exemple:** le germanium, le silicium



NB: Pas de conduction électrique à  $T=0 \text{ K}$  !

Si  $T$  augmente, des électrons venant du haut de la bande de valence peuvent franchir le « gap » et occuper partiellement la bande de conduction

Conduction électrique assurée par les électrons de la bande de conduction, ainsi que par les « trous - charges positives » de la bande de valence



- **Métal** (conductivité électrique  $\sim 10^7$  à  $10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) : la bande interdite est soit trop faible soit inexistante (recouvrement partiel des bandes de conduction et de valence).

Conduction électrique même à  $T=0$

