

## Chapitre 5

# Les électrons dans un potentiel périodique. Structure de bande

Le modèle des électrons libres décrit aux chapitres 1 et 2 est une première approche qui permet de comprendre certaines propriétés des métaux, telles que leur chaleur spécifique, leur conductibilité thermique et électrique, leur susceptibilité magnétique, etc. Ce modèle ne permet cependant pas de résoudre des questions importantes : la distinction qu'il faut faire entre métaux, semimétaux, semiconducteurs et isolants ; l'existence de valeurs positives du coefficient de Hall, etc. Pour expliquer ces phénomènes, il est nécessaire d'étudier une théorie considérant que les électrons ne sont pas libres mais qu'ils se déplacent dans un potentiel  $U(\mathbf{r})$  qui possède la périodicité du réseau

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (5.1)$$

Dans ce chapitre nous étudierons l'effet de la corrugation du potentiel sur les niveaux d'énergie électronique et ultérieurement sur les propriétés de transport des électrons. Nous montrerons que les électrons dans les cristaux se trouvent dans des **bandes d'énergie** séparées par des domaines (bande d'énergie interdite) dans lesquelles il n'existe pas de solutions de type ondulatoire de l'équation de Schrödinger.

Nous ferons l'hypothèse dans ce chapitre que la périodicité est parfaite, il est clair que c'est une idéalisation. Les solides réels contiennent toujours des impuretés chimiques, des lacunes, et des dislocations. D'autre part, ainsi que nous l'avons décrit au chapitre 4, les vibrations du réseau détruisent la symétrie de translation. L'ensemble de ces imperfections limite la conductibilité électrique des métaux. Nous étudierons ces effets plus tard.

Le problème des électrons dans un solide est un problème à plusieurs électrons, car l'hamiltonien contient non seulement le potentiel à un électron

qui décrit l'interaction des électrons avec les ions, mais aussi des interactions électron-électron. Dans l'approximation des **électrons indépendants** ces interactions sont représentées par un potentiel effectif à un électron  $U(\mathbf{r})$ , qui satisfait la relation (5.1). Qualitativement  $U(\mathbf{r})$  a la forme représentée dans la Fig. 5.1

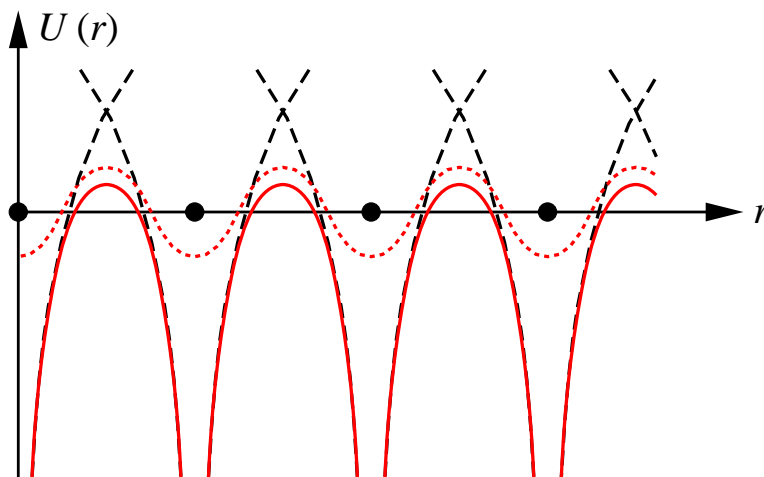


FIGURE 5.1 – Potentiel périodique  $U(\mathbf{r})$  représenté le long d'une ligne passant par le centre des ions (trait continu) et le long d'une ligne à mi-chemin entre 2 plans atomiques (courbe pointillée). La courbe en traits interrompus correspond au potentiel atomique. Les cercles pleins correspondent à la position d'équilibre des ions.

Nous allons donc étudier dans ce chapitre les "solutions stationnaires" de l'équation de Schrödinger à un électron, à savoir les solutions de l'équation

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

ayant un sens du point de vue de l'interprétation physique. Pour être plus précis le problème posé est celui de la détermination des valeurs et des vecteurs propres de l'hamiltonien

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U$$

défini comme opérateur agissant dans l'espace de Hilbert  $L^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{r})$  des fonctions de module au carré intégrable. Or, dans le cas général des potentiels périodiques d'intérêt physique, le spectre d'un tel opérateur  $H$  est formé de parties continues disjointes (notre futur spectre de bandes). En d'autres termes, il n'existe pas de vecteurs propres pour l'opérateur  $H$ . En termes plus physiques, il n'existe pas d'états stationnaires pour un électron en présence d'un potentiel périodique. Comme pour un électron libre tout "paquet d'onde" finit toujours par s'étaler indéfiniment. L'étude des propriétés spectrales d'un opérateur présentant un spectre continu nécessite des méthodes

plus élaborées que celle procédant de la simple détermination des valeurs et vecteurs propres suffisantes lorsque le spectre est totalement discret. On peut néanmoins échapper aux difficultés venant d'être mentionnées grâce à un artifice. Il consiste à supposer que l'électron est enfermé dans une boîte de forme et de dimension compatibles avec le réseau. Les arêtes sont déterminées par 3 vecteurs  $N_j \mathbf{a}_j, j = 1, 2$  et  $3$  où  $\mathbf{a}_j$  est un vecteur primitif du réseau de Bravais et  $N_j$  un entier positif fixe et arbitrairement grand. Ensuite on impose aux fonctions d'onde d'être périodiques aux limites de la boîte. A savoir les conditions de Born-von-Karman

$$\psi(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = \psi(\mathbf{r}), \forall j = 1, 2, 3 \quad (5.3)$$

Dans ces conditions, le spectre de l'hamiltonien  $H$  devient totalement discret.

Autrement dit toutes les solutions  $\psi(\mathbf{r})$  de l'équation (5.2) de module au carré intégrable dans la boîte décrivent un état stationnaire de l'électron. Ensuite, de manière imagée, faisant tendre la boîte vers l'espace tout entier  $N_j \rightarrow \infty, \forall j$ , les valeurs propres  $E$  vont s'accumuler dans certaines régions de l'axe réel pour former, à la limite  $N_j \rightarrow \infty$ , un continu. Ce sont ces régions qui constituent le spectre continu de l'opérateur  $H$  et qui conduisent à la notion de bandes d'énergies permises.

## 5.1 Le théorème de Bloch

Pour se livrer à une première approche des propriétés des électrons en présence de potentiels périodiques il est donc opportun d'imposer dès le départ des conditions de Born-von-Karman quitte à effectuer par la suite un passage à la limite au niveau des grandeurs physiques obtenues en fin de développement. Nous noterons  $\mathbf{R}$  un vecteur du réseau de Bravais

$$\mathbf{R} = \sum_{j=1}^3 n_j \mathbf{a}_j \quad (5.4)$$

où  $n_j$  entier.

L'espace vectoriel formé des fonctions d'onde  $\psi$  satisfaisant la condition (5.3), muni d'un produit scalaire, est un espace de Hilbert.

### 5.1.1 Le théorème de Bloch

Pour tenir compte de l'invariance par translation d'un vecteur  $\mathbf{R}$  de  $U(\mathbf{r})$ , introduisons l'opérateur translation  $T_{\mathbf{R}}$  défini par

$$T_{\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (5.5)$$

$\forall \mathbf{R}, \forall \psi \in$  espace de Hilbert.

Le résultat de deux translations ne dépend pas de l'ordre dans lequel elles sont appliquées, de plus

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}')$$

on a donc,

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} \quad \forall \mathbf{R}, \mathbf{R}' \quad (5.6)$$

On peut donc écrire

$$T_{\mathbf{R}} = \prod_{j=1}^3 (T_{\mathbf{a}_j})^{n_j} \quad \forall n_j \in \mathbb{Z} \quad (5.7)$$

L'opérateur de translation  $T_{\mathbf{R}}$  commute d'autre part avec l'hamiltonien  $H$  de (5.2), en effet  $\forall \psi \in$  espace de Hilbert,

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}}H\psi(\mathbf{r}) &= \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \right) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = HT_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

soit

$$[H, T_{\mathbf{R}}] = 0 \quad \forall \mathbf{R} \quad (5.8)$$

Les relations (5.6) et (5.8) impliquent que  $H$  et  $T_{\mathbf{R}}$  commutent pour tout vecteur  $\mathbf{R}$  du réseau de Bravais. On peut donc, sans restreindre l'espace des solutions, imposer aux états propres de (5.2) d'être également états propres des opérateurs de translations  $T_{\mathbf{R}}$ . Ceci est vérifié si  $\psi(\mathbf{r})$  est un état propre des générateurs  $T_{\mathbf{a}_j}$  ( $j = 1, 2, 3$ ), soit

$$T_{\mathbf{a}_j}\psi(\mathbf{r}) = \lambda_j\psi(\mathbf{r}) \quad \forall j = 1, 2, 3 \quad (5.9)$$

En tenant compte des conditions aux limites (5.3),

$$(T_{\mathbf{a}_j})^{N_j} = 1 \quad \Rightarrow \quad \lambda_j^{N_j} = 1$$

soit

$$\lambda_j = \exp\left(2i\pi \frac{m_j}{N_j}\right) \quad m_j \in \mathbb{Z}.$$

La relation (5.7) implique que

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \prod_{j=1}^3 (\lambda_j)^{n_j} \psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (5.10)$$

où l'on a tenu compte de

$$\prod_{j=1}^3 (\lambda_j)^{n_j} = \exp\left(\sum_{j=1}^3 2i\pi \frac{n_j m_j}{N_j}\right)$$

et introduit le vecteur  $\mathbf{k}$  de l'espace réciproque tel que

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \mathbf{b}_j \quad (5.11)$$

les  $\mathbf{b}_j$  étant les vecteurs primitifs du réseau réciproque, définis par

$$\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_l = 2\pi \delta_{jl} \quad (5.12)$$

La relation (5.10) est à la base du **théorème de Bloch**, que l'on peut énoncer ainsi

Les états propres de  $H$  peuvent être choisis de telle sorte qu'à chaque  $\psi$  on peut associer un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  donné par (5.11) tel que

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}) \quad (5.13)$$

**Remarque 1** Il faut remarquer que (5.13) ne définit pas  $\mathbf{k}$  de façon univoque, mais à un vecteur  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque près, modulo  $\mathbf{G}$ , où

$$\mathbf{G} = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{b}_j \quad (5.14)$$

en effet  $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1$  en utilisant la relation (5.12). Ainsi tout vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  ne se trouvant pas dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin peut être réduit à la 1<sup>ère</sup> zone en lui ajoutant un vecteur  $\mathbf{G}$  approprié,

$$\tilde{\mathbf{k}} = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (5.15)$$

où le vecteur  $\tilde{\mathbf{k}}$  se trouve dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin (voir Fig. 5.2)

**Remarque 2** Le nombre de vecteurs  $\tilde{\mathbf{k}}$  définis par la relation (5.11) contenus dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin (z B) est égal au nombre  $N$  de cellules unités du réseau direct. En effet le volume par vecteur  $\mathbf{k}$  est donné par :

$$\frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left( \frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \wedge \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{\text{volume zB}}{N_1 N_2 N_3}$$

**Remarque 3** Le vecteur  $\tilde{\mathbf{k}}$  ne permet pas de définir de façon univoque l'état électronique. Nous montrerons que l'équation de Schrödinger possède, pour une valeur  $\tilde{\mathbf{k}}$  donnée, une infinité de valeurs propres  $E_{n\mathbf{k}}$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.16)$$

$n$  est noté **indice de bande**, il joue le rôle d'un nombre quantique.

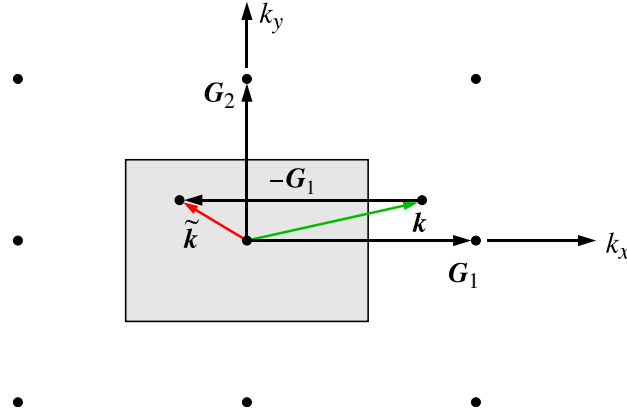


FIGURE 5.2 – Réduction d'un vecteur  $\mathbf{k}$  à un vecteur  $\tilde{\mathbf{k}}$  se trouvant dans la 1ère zone de Brillouin (partie hachurée). Le réseau de Bravais associé est un réseau rectangulaire à 2 dimensions.

### 5.1.2 Une autre formulation du théorème de Bloch

La fonction d'onde d'un électron libre

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

satisfait le théorème de Bloch. On doit s'y attendre, car on peut considérer qu'un électron libre se déplace dans un potentiel périodique partout nul. Il est utile d'introduire une fonction d'onde dont la forme rappelle celle d'une onde plane, en posant

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.17)$$

La relation (5.17) est compatible avec le théorème de Bloch si  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  possède la périodicité du réseau, soit

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (5.18)$$

On peut s'en convaincre en remplaçant (5.17) dans (5.13). On exprime aussi le **théorème de Bloch** sous la forme suivante

Les états propres de l'hamiltonien  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$  à un électron peuvent s'écrire sous la forme (5.17) où  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  possède la périodicité du réseau direct.

**Remarque 4** Le théorème de Bloch introduit un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Cependant  $\hbar\mathbf{k}$  ne correspond pas, pour une fonction de Bloch, à la valeur propre de l'opérateur quantité de mouvement. Ceci est relié au fait que l'hamiltonien ne possède qu'une invariance par translation limitée aux

vecteurs  $\mathbf{R}$  du réseau de Bravais. On peut le vérifier directement en faisant agir  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  sur  $\psi_{n\mathbf{k}}$  donné par (5.17)

$$-i\hbar\nabla\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_{n\mathbf{k}} - i\hbar\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

qui n'est en général pas égal à  $\psi_{n\mathbf{k}}$  multiplié par une constante. Ainsi les fonctions de Bloch ne sont pas des états propres de l'opérateur quantité de mouvement.

## 5.2 L'équation centrale

### 5.2.1 L'équation centrale

De façon générale, on peut décomposer une fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  qui satisfait les conditions de Born-von-Karman (5.3) en une somme d'ondes planes

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad (5.19)$$

où  $\mathbf{k}$  est de la forme (5.11).

Le potentiel  $U(\mathbf{r})$ , qui possède la périodicité du réseau, peut s'écrire en développant en série de Fourier

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) \quad (5.20)$$

où la somme est prise sur tous les vecteurs du réseau réciproque. Les coefficients de Fourier  $U_{\mathbf{G}}$  sont reliés à  $U(\mathbf{r})$  par

$$U_{\mathbf{G}} = \frac{1}{v} \int d^3r \exp(-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \quad (5.21)$$

où l'intégrale est prise sur une cellule primitive, de volume  $v$ , du réseau direct. Comme nous pouvons toujours choisir le potentiel à une constante additive près, nous fixons cette constante en imposant que  $U_o$  est nul. On remarque d'autre part que puisque  $U(\mathbf{r})$  est réel, on a,

$$U_{\mathbf{G}}^* = U_{-\mathbf{G}} \quad (5.22)$$

D'autre part lorsque le cristal possède un centre d'inversion, soit  $U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r})$ , (5.21) et (5.22) impliquent que  $U_{\mathbf{G}}$  est réel.

En substituant (5.19) et (5.20) dans l'équation de Schrödinger (5.2), on obtient :

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}'} \exp(i(\mathbf{k}' + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}) = E \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$$

que l'on peut écrire en redéfinissant les indices de somme <sup>1</sup>

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \left( \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \right) = 0$$

Comme les ondes planes forment une base orthogonale, chacun des termes de la somme est nul soit

$$\left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad (5.23)$$

L'ensemble des équations algébriques (5.23) est noté **équation centrale** à cause du rôle qu'elle joue dans la théorie électronique des solides. Il faut noter que (5.23) ne couple que les vecteurs  $\mathbf{k}$  qui diffèrent d'un vecteur  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque. L'équation centrale peut être réécrite en introduisant explicitement le vecteur  $\tilde{\mathbf{k}}$  appartenant à la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, où  $\mathbf{k} = \tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}$ . Il vient

$$\left[ \frac{\hbar^2 (\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G})^2}{2m} - E \right] a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0$$

que l'on peut récrire en introduisant l'énergie de l'électron libre  $E_{\mathbf{k}}^0 = \hbar^2 k^2 / 2m$  et en faisant un changement de variable

$$(E_{\mathbf{k}}^0 - E) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}'} = 0 \quad (5.24)$$

Il faut remarquer que :

- L'équation (5.24) n'est rien d'autre qu'une autre forme de l'équation de Schrödinger (5.2) dans l'espace réciproque, simplifiée par le fait que à cause de la périodicité du potentiel,  $U_{\mathbf{G}}$  est non nul seulement lorsque  $\mathbf{G}$  est un vecteur du réseau réciproque.
- Pour un vecteur  $\tilde{\mathbf{k}}$  fixe de la 1<sup>ère</sup> zone, (5.24) correspond à un ensemble d'équations (une équation pour chaque valeur  $\mathbf{G}$ , soit une infinité d'équations). Le problème a donc été séparé en  $N$  ensembles d'équations, où  $N$  correspond aux nombre de valeurs  $\tilde{\mathbf{k}}$  contenues dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.
- En raison de la décroissance rapide des  $U_{\mathbf{G}}$ , il suffit en général de ne considérer qu'un nombre restreint de vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque.

En résolvant le système d'équations linéaires pour une valeur  $\tilde{\mathbf{k}}$  donnée, on obtient une infinité de valeurs  $E_{n,\tilde{\mathbf{k}}}$  de l'énergie, à chaque couple  $n, \tilde{\mathbf{k}}$

---

1. Poser  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$

correspond la fonction d'onde

$$\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}} = \sum_{\mathbf{G}} a_{n,\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} \exp(i(\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad n = 1 \rightarrow \infty \quad (5.25)$$

### 5.2.2 Périodicité dans l'espace des $\mathbf{k}$

Montrons que pour un indice de bande  $n$  donné, les fonctions d'onde et l'énergie sont invariantes par translation d'un vecteur  $\mathbf{G}$  de l'espace réciproque. De (5.25)

$$\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}_1} = \sum_{\mathbf{G}} a_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}_1-\mathbf{G}} \exp(i(\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}_1-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r})$$

qui est égal à  $\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}}$  en redéfinissant l'indice de somme, soit

$$\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}} = \psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}} \quad (5.26)$$

De même, on a

$$H\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}} = E_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}}\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}} = E_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}}\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}}$$

d'où l'on en déduit,

$$E_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}} = E_{n,\tilde{\mathbf{k}}} \quad (5.27)$$

Il n'est donc pas nécessaire, en tenant compte de la périodicité de spécifier explicitement que  $\mathbf{k} \in 1^{\text{ère}}$  zone de Brillouin ou non.

Dans un cas à une dimension, on obtient (voir § 5.4) la figure 5.3, qui met en évidence la périodicité de l'énergie.

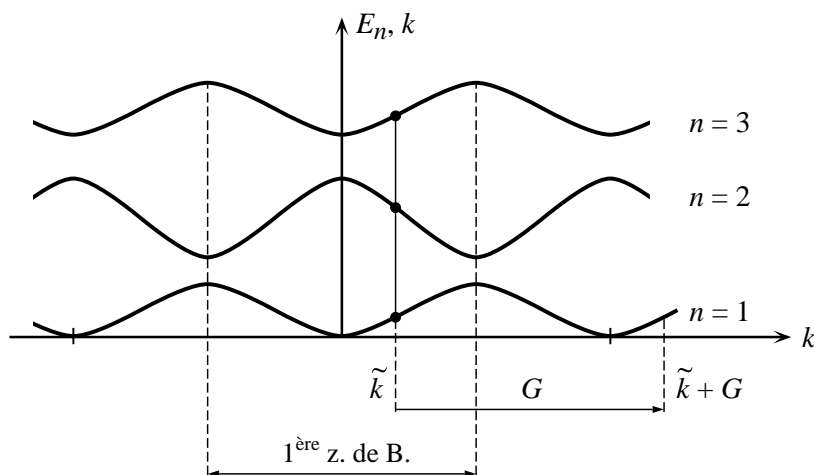


FIGURE 5.3 – Périodicité de l'énergie (période  $\mathbf{G}$ ) dans l'espace réciproque.

La périodicité dans l'espace des  $\mathbf{k}$  conduit à la description des niveaux d'énergie en terme d'une famille de fonctions continues  $E_n(\mathbf{k})$  ayant la périodicité du réseau réciproque. L'information contenue dans ces fonctions constitue ce que l'on note la **structure de bande du solide**.

### 5.2.3 Seconde démonstration du théorème de Bloch

La fonction d'onde  $\psi_{n,\mathbf{k}}$  donnée par (5.25) peut être écrite sous la forme

$$\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}) = \left[ \sum_{\mathbf{G}} a_{n,\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \right] \exp(i\tilde{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}) \quad (5.28)$$

En identifiant l'expression entre parenthèses carrées avec  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , on constate que (5.28) est de la forme (5.17). On vérifie sans peine que  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , on retrouve ainsi le second énoncé du théorème de Bloch.

## 5.3 Les électrons libres

Le comportement des électrons libres peut être considéré comme un cas particulier des solutions de l'équation centrale (5.24) lorsque le potentiel  $U(\mathbf{r})$  tend vers zéro. Dans ce cas (5.24) s'écrit,

$$\left( E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 - E \right) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} = 0 \quad \text{où} \quad E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 = \frac{\hbar^2 (\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G})^2}{2m} \quad (5.29)$$

### 5.3.1 Cas non-dégénéré

Dans le cas où, pour une valeur  $\tilde{\mathbf{k}}$  donnée, les **énergies propres**  $E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0$  **sont toutes différentes**, les solutions de (5.29) sont données par,

$$\begin{aligned} E_{j,\tilde{\mathbf{k}}} &= E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}^0 = \frac{\hbar^2 (\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_j)^2}{2m} \\ \psi_{j,\tilde{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i(\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_j) \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (5.30)$$

Dans ce cas les coefficients  $a_{j,\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}$  sont tous nuls, sauf celui correspondant à la valeur  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_j$

$$a_{j,\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \delta_{\mathbf{G}_j,\mathbf{G}} \quad (5.31)$$

Dans le cas à une dimension, où  $G_j = \frac{2\pi}{a}j$ , on a :

$$E_{j,\tilde{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \tilde{k} - \frac{2\pi}{a}j \right)^2 \quad (5.32)$$

### 5.3.2 Schéma de zone étendue, réduite, répétée à une dimension

L'énergie peut être représentée en fonction de  $\mathbf{k}$  dans un **schéma de zone étendue**, c'est la représentation naturelle  $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Elle correspond à la parabole en traits interrompus dans la Fig. 5.4. On peut aussi,

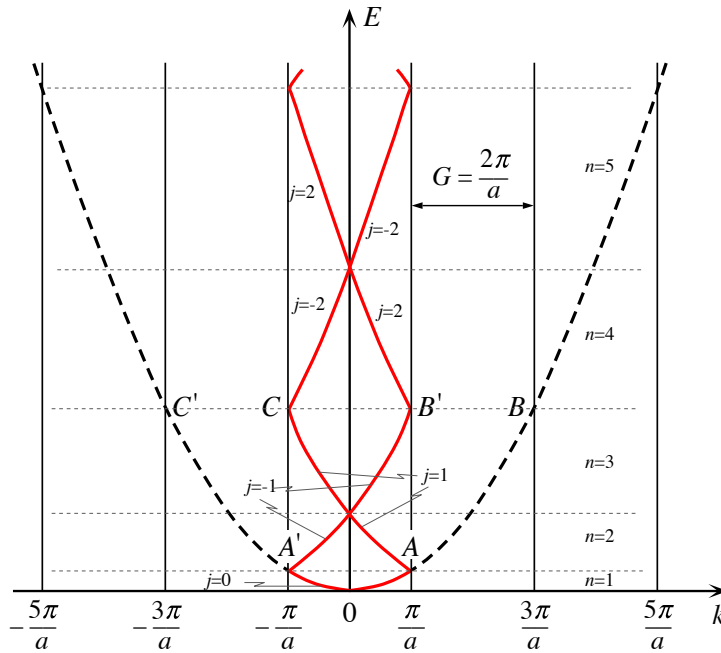


FIGURE 5.4 – Énergie des électrons libres dans un schéma de zone réduite (trait plein) et de zone étendue (trait interrompu). La correspondance entre valeurs de  $j$  (5.32) et valeurs de  $n$  (voir aussi Fig. 5.5) est indiquée ( $j = 0 \rightarrow n = 1$ ,  $j = \pm 1 \rightarrow n = 2, 3$ ,  $j = \pm 2 \rightarrow n = 4, 5$ ).

en accord avec la relation (5.32), "réduire" toutes les valeurs de  $\mathbf{k}$  dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. Cela revient pour  $j = 1$  à translater de  $\frac{2\pi}{a}$  le segment  $A'C'$  en  $AC$  et pour  $j = -1$  à translater de  $-\frac{2\pi}{a}$  le segment  $AB$  en  $A'B'$ , etc... On obtient ainsi le **schéma de zone réduite** en ne considérant que les valeurs de l'énergie comprises dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, soit entre  $-\frac{\pi}{a}$  et  $+\frac{\pi}{a}$ . Il faut remarquer que ces 2 représentations sont équivalentes.

Nous avons montré que, pour une même valeur de l'indice de bande  $n$ , les fonctions d'onde et niveaux d'énergie de 2 valeurs de  $\mathbf{k}$  qui diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque sont les mêmes. Ceci conduit à un schéma, dit **schéma de zone répétée** tel que celui représenté dans la Fig. 5.5. Il est clair que l'information est redondante, mais ce schéma a le mérite de faire apparaître clairement la notion de bande d'énergie lorsqu'on introduit le potentiel du réseau (voir Fig. 5.9).

### 5.3.3 Cas dégénéré

Les Figs. 5.4 ou 5.5 montrent clairement que, pour les valeurs de  $\tilde{\mathbf{k}}$  situées en bord de zone (et  $\tilde{\mathbf{k}} = 0$ ), deux énergies correspondant à des indices de bande  $n$  différents (ou des indices  $j$  différents) sont égales. Dans le cas général

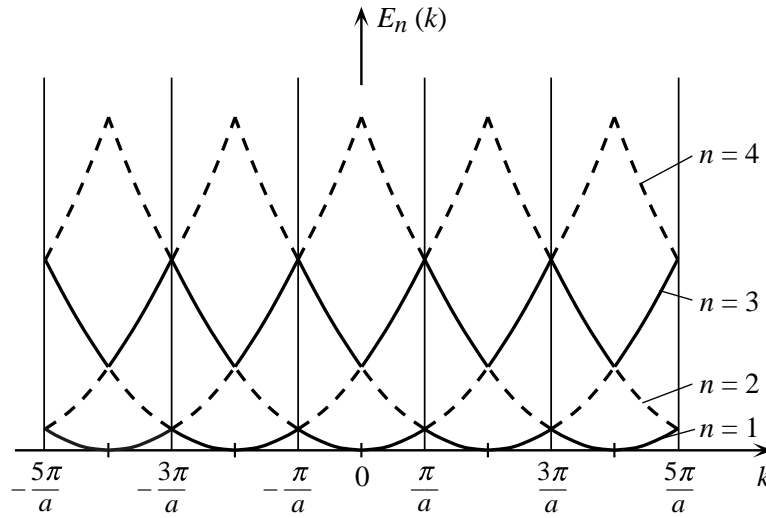


FIGURE 5.5 – Niveaux d'énergie d'un électron libre à une dimension dans un schéma de zone répétée. Pour une valeur  $k$  donnée les énergies peuvent être notées par un indice  $n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). Nous avons indiqué en trait continu les fonctions périodiques  $E_n(k)$  où  $n = 1, 3, \dots$  et en traits interrompus les fonctions  $E_n(k)$  où  $n = 2, 4, \dots$

on aurait :

$$E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0 = \dots = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_m}^0 \quad (5.33)$$

Dans ce cas les états propres ne sont pas déterminés de façon unique, ils correspondent à une superposition d'ondes planes.

$$\psi_{\alpha, \tilde{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^m a_{\alpha, \tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j} \exp(i(\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_j) \cdot \mathbf{r}) \quad \alpha = 1 \rightarrow m$$

où les coefficients  $a_{\alpha, \tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}$  sont du même ordre de grandeur.

La distinction entre les cas non dégénéré (5.3.1) et dégénéré (5.3.3) est importante lorsqu'on analyse l'effet de la perturbation associée au potentiel du réseau sur les niveaux d'énergie.

## 5.4 L'électron faiblement couplé au réseau

Dans ce § nous étudions la structure de bande d'un solide dans le cas où le potentiel d'interaction périodique  $U(\mathbf{r})$  est faible. Cette hypothèse donne des résultats qui sont en bon accord avec l'expérience pour les métaux de type s-p, dont la structure atomique est formée d'un coeur correspondant à un atome de gaz rare et d'électrons s et p à l'extérieur de ce coeur. Ces métaux sont souvent désignés par le terme "nearly free electron metal" car le point de départ pour les décrire est le modèle du gaz d'électrons libres de Sommerfeld perturbé par un faible potentiel.

Il y a deux raisons principales qui expliquent que l'interaction forte des électrons entre eux et avec les ions résulte en un potentiel faible :

- l'interaction ion-électron est forte à faible distance. Mais les électrons ne peuvent pas pénétrer (principe de Pauli) dans le coeur des ions car cette région est déjà occupée par les électrons de coeur
- dans la région entre les coeurs ioniques, le potentiel ressenti par un électron est **écranté** par la présence des autres électrons qui tendent à annuler la charge positive du coeur.

#### 5.4.1 Cas non dégénéré

Nous cherchons dans cette partie la perturbation apportée par le potentiel  $U(\mathbf{r})$  au niveau d'énergie  $E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0$  d'un électron libre, en faisant l'hypothèse que  $E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0$  est tel que pour une valeur  $\tilde{\mathbf{k}}$  donnée,

$$\left| E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 \right| \gg U \quad \mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \quad (5.34)$$

où  $U$  représente une composante de Fourier du potentiel du réseau.

Dans le cas d'un électron libre, l'énergie du niveau  $\tilde{\mathbf{k}}, \mathbf{G}_1$  est donnée par

$$E = E_{j=1, \tilde{\mathbf{k}}} = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 \quad \text{avec} \quad a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} = a_{j=1, \tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} & \text{si } \mathbf{G} = \mathbf{G}_1 \\ 0 & \text{si } \mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \end{cases}$$

Sous l'effet de la perturbation, la valeur de  $E$  est modifiée et les coefficients  $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} (\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1)$  seront non nuls, mais resteront faibles de l'ordre de  $U$ . Pour le montrer, partons de l'équation centrale (5.24)

pour  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_1$ , (5.24) donne,

$$(E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 - E) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1} + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_1} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}_1} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}'} = 0$$

soit

$$E = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_1} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}_1} \frac{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}'}}{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}} \quad (5.35)$$

pour  $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1$ , il vient

$$\underbrace{(E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 - E)}_{\gg U} \underbrace{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}}_{\sim U} + \underbrace{U_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}}}_{\sim U} \underbrace{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}}_{\sim \frac{1}{\sqrt{V}}} + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_1} \underbrace{U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}}_{\sim U} \underbrace{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}'}}_{\sim U} = 0 \quad (5.36)$$

N.B. Dans tout le développement, pour simplifier, on a omis l'indice  $j = 1$ .

On s'attend à ce que le 3<sup>ème</sup> terme de (5.36) soit de l'ordre de  $U^2$ , et on peut le négliger par rapport aux 2 premiers. On en tire,

$$a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} \cong -\frac{U_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}}}{E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 - E} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1} + O(U^2) \quad (5.37)$$

où le facteur multiplicatif de  $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}$  est  $\ll 1$ , en vertu de (5.34). En remplaçant (5.37) dans (5.35), et tenant compte de  $U_0 = 0$ , il vient

$$E \cong E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_1} \frac{|U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}_1}|^2}{E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}'}^0} \quad (5.38)$$

où l'on a remplacé  $E$  par  $E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0$  au dénominateur du terme correctif, ce qui introduit des erreurs de l'ordre de  $U^3$ .

La relation (5.38) indique que la correction à l'énergie dans le cas non dégénéré est **du second ordre** dans le potentiel du réseau, elle est faible. Ce résultat aurait pu être obtenu de façon plus rigoureuse en développant l'énergie et la fonction d'onde en fonction d'un paramètre  $\lambda$  faible (voir cours de mécanique quantique : théorie des perturbations d'états non dégénérés).

On obtient les corrections les plus importantes à l'énergie lorsque les énergies des états électroniques associés à 2 ou plusieurs valeurs  $\mathbf{G}$  différentes sont proches, c'est une situation analogue au cas dégénéré introduit au § 5.4.3.

### 5.4.2 Cas "presque" dégénéré

Nous faisons l'hypothèse que la valeur  $\tilde{\mathbf{k}}$  est telle qu'il existe des vecteurs  $\mathbf{G}_j$  du réseau réciproque tels que,

$$\begin{aligned} \left| E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}^0 \right| &\leq U && \text{pour } i, j = 1, \rightarrow m \\ \left| E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}^0 \right| &\gg U && \text{pour } j = 1, \rightarrow m \end{aligned} \quad (5.39)$$

$$\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \rightarrow \mathbf{G}_m$$

C'est une situation qui peut se produire lorsque  $\tilde{\mathbf{k}}$  est proche d'une limite de zone (ou  $\tilde{\mathbf{k}} \sim \mathbf{0}$ ), ainsi que discuté au § 5.4. La condition stricte de dégénérescence est donnée par

$$E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0 \quad \text{soit} \quad |\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_1| = |\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_2|$$

Elle est illustrée dans le cas  $\mathbf{G}_1 = 0, \mathbf{G}_2 = \mathbf{G}$  sur la Fig. 5.6. On remarque que  $\tilde{\mathbf{k}}$  se trouve sur le plan bissecteur perpendiculaire à un vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{G}$ , soit un plan en limite de zone de Brillouin.

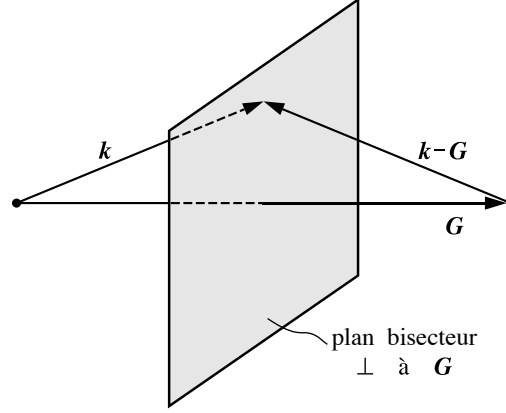


FIGURE 5.6 – Plan de Bragg.

Pour faire apparaître les termes de 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> ordre en  $U$ , il faut traiter séparément dans les équations (5.24) les termes pour lesquelles  $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \dots \mathbf{G}_m$  il vient

$$(E - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i}^0) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}_i} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j} + \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \dots \mathbf{G}_m} U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_i} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}$$

$$i = 1 \dots m \quad (5.40)$$

Dans le cas où  $U$  est nul, les coefficients  $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}$  où  $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \dots \mathbf{G}_m$  sont nuls, on s'attend donc à ce que en présence d'une perturbation ils soient d'ordre  $U$  et que le 3<sup>ème</sup> terme de (5.40) soit d'ordre  $U^2$ . Par contre l'analyse du § 5.4.1 montre que les coefficients  $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}$  où  $j = 1 \dots m$  sont non nuls et d'ordre  $1/\sqrt{V}$ . Le second terme de (5.40) est ainsi d'ordre  $U$ , ce qui permet de négliger le 3<sup>ème</sup> terme dans les équations (5.40). Une analyse plus détaillée dans laquelle les coefficients  $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}$  sont explicitement calculés conduit à la même conclusion (pour plus de détails, voir A-M., chap. 9). Physiquement, cela revient à dire que lorsque  $\mathbf{k}$  est proche d'une limite de zone, la réflexion d'onde est importante. Les coefficients des ondes planes réfléchies (telles que le module  $|\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}|$  soit conservé) sont du même ordre de grandeur que le coefficient de l'onde incidente, les autres coefficients étant faibles.

Avec ces approximations qui ne conservent que le terme correctif de 1<sup>er</sup> ordre, l'équation (5.40) se réduit à :

$$(E - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i}^0) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}_i} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j} \quad i = 1 \dots m \quad (5.41)$$

### 5.4.3 Niveaux d'énergie proche d'un seul plan de Bragg. La notion de bande.

Lorsque  $\mathbf{k}$  est au voisinage d'un seul plan de Bragg, seuls deux niveaux d'énergie de l'électron libre sont proches l'un de l'autre et éloignés des autres (par rapport à  $U$ ). Dans ce cas la relation (5.41) se réduit à l'équation aux valeurs propres,

$$\begin{pmatrix} E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 & U_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1} \\ U_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1}^* & E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1} \\ a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1} \\ a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2} \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

avec  $U_{\mathbf{0}} = 0$  et  $U_{\mathbf{G}} = U_{-\mathbf{G}}^*$  dont les valeurs propres sont données par,

$$E^{\pm} = \frac{1}{2}(E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 + E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0) \pm \left[ \left( \frac{E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0}{2} \right)^2 + |U_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1}|^2 \right]^{1/2} \quad (5.43)$$

Pour simplifier les notations, on introduit les vecteurs

$$\mathbf{q} = \tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_1 \quad \mathbf{G} = \mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1 \quad (5.44)$$

Dans ce cas (5.43) s'écrit

$$E^{\pm} = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{q}}^0 + E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0) \pm \left[ \left( \frac{E_{\mathbf{q}}^0 - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0}{2} \right)^2 + |U_{\mathbf{G}}|^2 \right]^{1/2} \quad (5.45)$$

Nous représentons dans la Fig. 5.7, dans le cas à une dimension, les énergies  $E^+$  et  $E^-$  dans un schéma de zone réduite. Il faut noter que la relation (5.45) n'est valable que proche du bord de zone, ou de  $q = 0$ , pour les autres valeurs de  $q$ , il faut utiliser (5.38).

On constate que la dégénérescence, qui apparaît pour un électron libre en bord de zone, est levée en présence du potentiel du réseau. Ce résultat est général, la relation (5.45) donne dans le cas où  $\mathbf{k}$  est sur un plan de Bragg, soit  $E_{\mathbf{q}}^0 = E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0$

$$E^{\pm} = E_{\mathbf{q}}^0 \pm |U_{\mathbf{G}}| \quad (5.46)$$

On peut d'autre part vérifier à partir de (5.45) que lorsque  $E_{\mathbf{q}}^0 = E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0$  on a

$$\nabla_{\mathbf{q}} E(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2}{m} \left( \mathbf{q} - \frac{\mathbf{G}}{2} \right)$$

Ainsi lorsque  $\mathbf{q}$  est sur le plan de Bragg, le gradient de  $E(\mathbf{q})$  est parallèle au plan, car  $(\mathbf{q} - \mathbf{G}/2)$  se trouve dans le plan. Ce qui signifie que les surfaces  $E = E^{\pm}(\mathbf{q})$  sont perpendiculaires au plan de Bragg. Le même résultat peut être représenté dans un schéma de zone étendue (Fig. 5.8) en translatant la branche  $E^+$  dans la seconde zone de Brillouin.

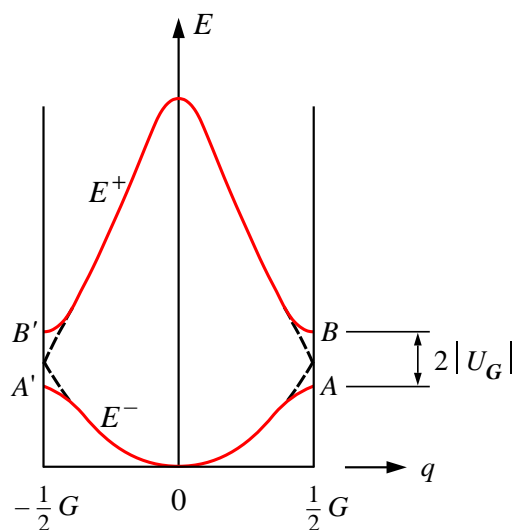


FIGURE 5.7 – Énergie des niveaux électroniques à une dimension dans le schéma de bande réduite. La courbe en traits interrompus correspond au cas de l'électron libre.

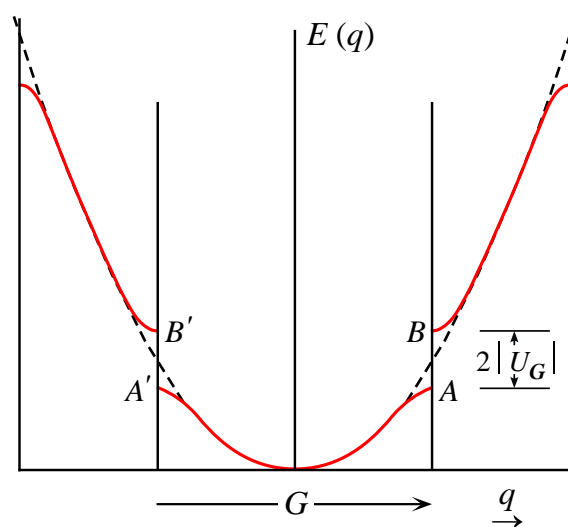


FIGURE 5.8 – Énergie des niveaux électroniques à une dimension dans un schéma de zone étendue. La courbe en traits interrompus correspond au cas de l'électron libre.

On peut aussi mettre en évidence le comportement périodique de l'énergie dans l'espace réciproque en représentant l'énergie dans un schéma de zone répétée (Fig. 5.9). En comparant avec la Fig. 5.5, dessinée pour un électron libre, on constate que les **niveaux d'énergie ont été séparés en bandes** dites permises, séparées par des **bandes d'énergie interdites**. Nous verrons ultérieurement que, sous l'action d'un champ électrique le vecteur d'onde d'un électron se modifie. Cependant lorsque  $\mathbf{k}$  franchit une limite de zone,

l'électron ne passe pas d'une bande à l'autre. Il reste dans le niveau électronique appartenant à la bande d'énergie dont il est issu. Cette propriété est essentielle pour comprendre les propriétés de transport électronique en présence d'un potentiel périodique du réseau.

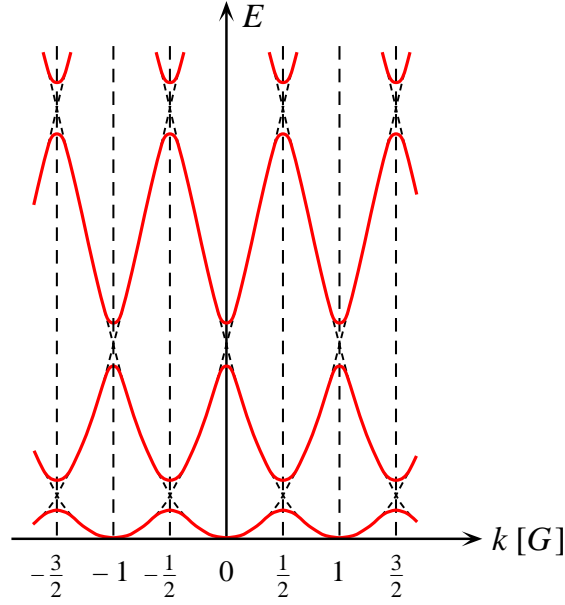


FIGURE 5.9 – Énergie des niveaux électroniques à une dimension dans un schéma de zone répétée.

#### 5.4.4 Une explication simple

Lorsque  $\mathbf{q}$  est proche d'un seul plan de Bragg, on peut déterminer la forme des fonctions d'onde  $\psi^+(\mathbf{x})$  et  $\psi^-(\mathbf{x})$  correspondant aux énergies  $E^+$  et  $E^-$ , en cherchant les vecteurs propres de (5.42), soit avec les notations (5.44),

$$\begin{pmatrix} E_{\mathbf{q}}^0 & U_{\mathbf{G}} \\ U_{\mathbf{G}^*} & E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{q}} \\ a_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_{\mathbf{q}} \\ a_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} \end{pmatrix} \quad (5.47)$$

Dans le cas où  $\mathbf{q}$  est sur le plan de Bragg, on obtient

$$a_{\mathbf{q}} = \pm \text{sign}(U_{\mathbf{G}}) a_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}$$

où le signe + est associé à  $\psi^+$  et le signe - à  $\psi^-$ .

Ainsi, comme  $U_{\mathbf{G}} < 0$ , on obtient,

$$\psi^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2V}} (\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) \mp \exp(i((\mathbf{q} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}))$$

soit en remplaçant  $\mathbf{q}$  par  $\frac{\mathbf{G}}{2}$ ,

$$|\psi^+(\mathbf{x})|^2 = \frac{2}{V} \sin^2 \left( \frac{\mathbf{G}}{2} \cdot \mathbf{x} \right); \quad |\psi^-(\mathbf{x})|^2 = \frac{2}{V} \cos^2 \left( \frac{\mathbf{G}}{2} \cdot \mathbf{x} \right) \quad (5.48)$$

Le potentiel  $U(\mathbf{x})$  d'une chaîne linéaire est donné dans la Fig. 5.10.

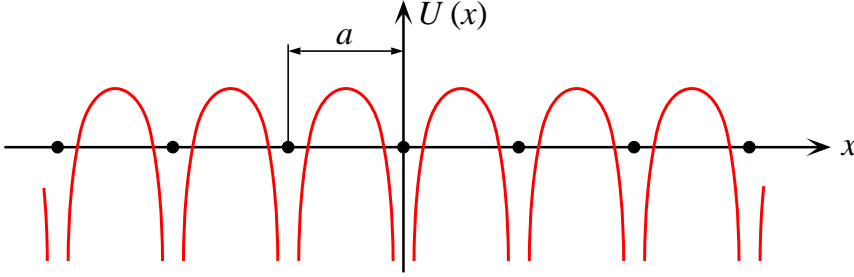


FIGURE 5.10 – Potentiel  $U(x)$  dans une chaîne linéaire. Les points noirs correspondent aux sites des atomes. La composante de Fourier  $U_{G=0} = 0$ .

Dans le cas où  $G = 2\pi/a$ , la composante  $U_G$  de la décomposition en série de Fourier du potentiel est négative. La relation (5.48) nous indique dans ce cas que la densité de probabilité  $|\psi^-|^2$  est grande au site des noyaux où le potentiel  $U(\mathbf{x})$  est négatif. Ainsi l'énergie de  $\psi^-$  est abaissée à cause du potentiel attractif du ion. Par contre la densité de probabilité  $|\psi^+|^2$  est nulle au site des atomes, l'énergie de  $\psi^+$  est augmentée par interaction avec le potentiel positif entre les atomes.

L'apparition d'un "gap" d'énergie est donc reliée à la réflexion des fonctions d'onde électroniques (ondes planes) en bord de zone, qui crée des ondes stationnaires de densité de probabilité en  $\cos^2$  ou  $\sin^2$ . Cette explication peut être généralisée aux cas où le vecteur  $\mathbf{k}$  se trouve proche d'une région où plusieurs plans de Bragg se coupent.

## 5.5 L'approximation des liaisons fortes

### 5.5.1 Introduction

Au § 5.4 nous avons calculé les niveaux électroniques des électrons dans un métal, en le considérant comme un gaz électronique faiblement perturbé par le potentiel périodique du réseau. On peut adopter un point de vue très différent, en regardant le solide comme formé d'un ensemble d'atomes neutres en interaction les uns avec les autres.

Pour comprendre l'esprit de la méthode, imaginons un ensemble d'atomes (par ex. de Na) formant un réseau cubique centré, mais avec un paramètre du réseau  $a$  très grand. Dans ce cas on peut considérer que les atomes sont isolés, les électrons se trouvent dans des orbitales atomiques localisées autour

de chaque site atomique. Lorsqu'on fait diminuer le paramètre du réseau, on peut considérer que les atomes n'interagissent pas jusqu'à ce que l'extension spatiale des fonctions d'onde soit telle que les fonctions d'onde de 2 atomes voisins se recouvrent. Dans ce cas apparaît une interaction entre les électrons associés au niveau électronique de plus grande extension spatiale. Dans le cas du Na cette situation apparaît bien avant que l'on ait atteint le paramètre du réseau du métal.

La Fig. 5.11 décrit la situation pour les niveaux  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  et  $3s$  du Na métallique (structure bcc,  $a = 4.23 \text{ \AA}$ ). La distance entre les 2 atomes correspond à la distance entre plus proches voisins ( $a\sqrt{3}/2 = 3.66 \text{ \AA}$ ). On constate que le recouvrement des fonctions d'onde  $1s$  est nul et que celui des fonctions d'onde  $2s$  et  $2p$  est faible. On peut donc s'attendre dans le métal à ce que ces niveaux électroniques atomiques soient très peu modifiés. Cependant le recouvrement des niveaux électroniques  $3s$  (électron de valence) est important, il n'y a aucune raison de s'attendre à ce que les fonctions d'onde dans le métal ressemblent aux fonctions d'onde atomiques  $3s$ .

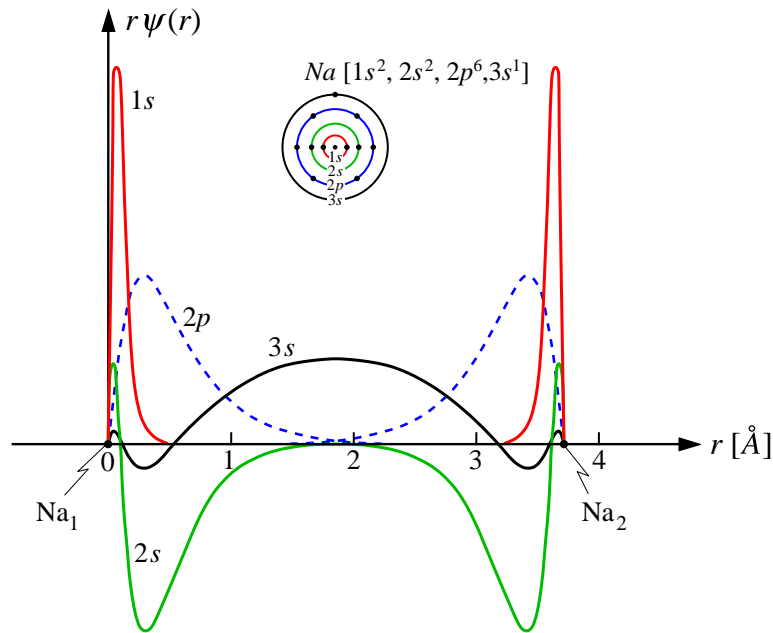


FIGURE 5.11 – Fonctions d'onde électroniques atomiques du Na, la distance entre les atomes correspond à la distance entre plus proches voisins dans le Na métallique. La courbe en traits interrompus est  $r$  fois la partie radiale de la fonction d'onde pour le niveau  $2p$ .

**L'approximation des liaisons fortes** (tight binding approximation) est bien adaptée aux cas où le recouvrement des fonctions d'onde n'est pas trop grand, de telle sorte que la description atomique soit encore un bon point de départ pour décrire les fonctions d'onde du métal. Elle s'applique particulièrement bien à la description des bandes d'énergie des métaux de

transition, dans lesquels le recouvrement des orbitales  $d$  est faible. Elle s'applique aussi bien à la description des isolants. Par contre c'est une mauvaise approximation pour les métaux alcalins, comme le Na par exemple, où une description basée sur une superposition d'onde planes est mieux adaptée.

Du point de vue didactique la méthode des liaisons fortes permet de faire le lien entre une description en terme d'orbitales atomiques localisées et les fonctions de Bloch introduites au § 5.1 et 5.2, qui décrivent un état se propageant dans le cristal.

### 5.5.2 L'approximation des liaisons fortes dans le cas d'une orbitale par atome

Dans l'approximation des liaisons fortes on fait l'hypothèse que l'hamiltonien à un électron de l'ensemble du cristal est approximé, proche du site atomique, par l'hamiltonien atomique  $H_{at}$ , tel que

$$H_{at}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (5.49)$$

où  $\phi(\mathbf{r})$  est une fonction d'onde atomique de l'atome supposé isolé et  $E$  l'énergie du niveau électronique considéré,  $E$  est négatif pour un électron lié. Nous faisons l'hypothèse ici qu'il n'y a qu'un seul électron de valence par atome et que l'on peut considérer que les électrons de coeur sont bien localisés et gardent leur caractère atomique dans le cristal. L'hamiltonien  $H_{at}$  pour l'atome centré en  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ , s'écrit

$$H_{at} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{at}(\mathbf{r}) \quad (5.50)$$

L'hamiltonien à un électron  $H$  de l'ensemble des  $N$  atomes (on admet ici qu'il y a un atome par cellule primitive) est donné par

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}) \quad (5.51)$$

où

$$\Delta U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r}) \quad (5.52)$$

Nous représentons  $\Delta U(\mathbf{r})$  dans la Fig. 5.12, on constate que  $\Delta U(\mathbf{r})$  est très faible dans le voisinage de l'atome situé en  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ , ce qui correspond au fait que  $H_{at}$  est une bonne approximation de  $H$  au voisinage d'un site atomique. La valeur moyenne négative de  $U(\mathbf{r})$  tient compte du fait que les électrons d'un métal se déplacent dans un potentiel moyen attractif, associé à l'énergie de liaison du métal.

On peut construire une fonction de Bloch, à partir des orbitales atomiques, en posant

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (5.53)$$

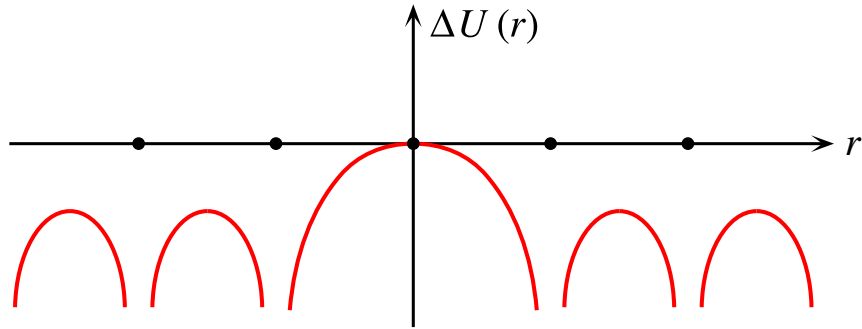


FIGURE 5.12 – Potentiel  $\Delta U(r)$  dessiné le long d'une droite passant par les sites atomiques. Lorsqu'on ajoute à  $\Delta U(r)$  le potentiel atomique de l'atome situé à l'origine, on retrouve le potentiel périodique  $U(r)$ .

où les valeurs de  $\mathbf{k}$  sont compatibles avec les conditions aux limites de Born–von Karman. On peut vérifier que (5.53) satisfait le théorème de Bloch, soit que

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

La fonction d'onde (5.53) apparaît comme la superposition d'orbitales atomiques localisées, multipliées par un facteur de phase  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ . Elle est représentée dans la Fig. 5.13.

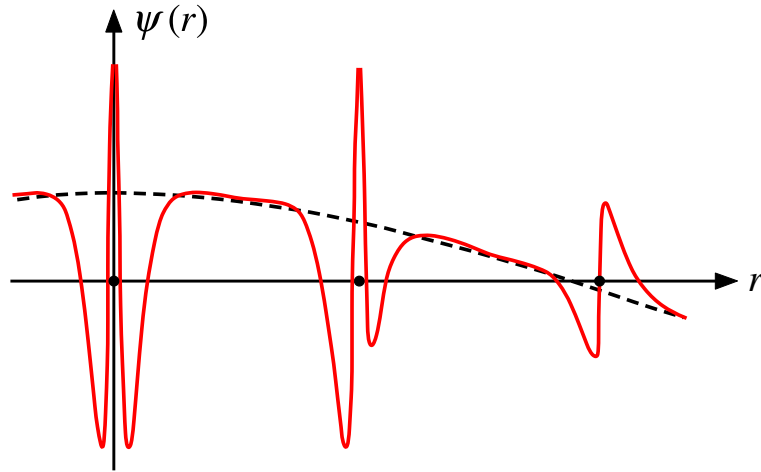


FIGURE 5.13 – Fonction d'onde électronique dans l'approximation des liaisons fortes.

Calculons la valeur moyenne de l'énergie

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3r}{\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3r} \quad (5.54)$$

En remplaçant  $\psi_{\mathbf{k}}$  par son expression (5.53) dans le dénominateur de

$E(\mathbf{k})$  on obtient,

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3r = N \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \int \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r$$

En tenant compte de la normalisation à un de l'orbitale atomique, et en définissant l'**intégrale de recouvrement**  $\alpha(\mathbf{R})$  par,

$$\alpha(\mathbf{R}) = \int \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r \quad (5.55)$$

on calcule

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3r = N \left[ 1 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\alpha(\mathbf{R}) \right] \quad (5.56)$$

De même le numérateur de (5.54) donne en remplaçant  $\psi_{\mathbf{k}}$  par son expression,

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3r = N \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \int \phi^*(\mathbf{r})H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r \quad (5.57)$$

Dans le cas où  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ , l'intégrale des fonctions d'onde atomique apparaissant dans (5.57) peut s'écrire

$$\begin{aligned} \int \phi^*(\mathbf{r})H\phi(\mathbf{r})d^3r &= \int \phi^*(\mathbf{r})[H_{at} + \Delta U(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r})d^3r \\ &= E + \beta \end{aligned} \quad (5.58)$$

où l'on a utilisé (5.49) et défini l'**intégrale de champ cristallin**

$$\beta = \int \phi^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d^3r \quad (5.59)$$

Pour  $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$ , l'intégrale apparaissant dans (5.57) s'écrit

$$\begin{aligned} \int \phi^*(\mathbf{r})H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r &= \int \phi^*(\mathbf{r})[H_{at} + \Delta U(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r \\ &= \int [H_{at}\phi(\mathbf{r})]^*\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r + \gamma(\mathbf{R}) = E\alpha(\mathbf{R}) + \gamma(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

où l'on a défini l'**intégrale de transfert**  $\gamma(\mathbf{R})$  par

$$\gamma(\mathbf{R}) = \int \phi^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r \quad (5.60)$$

En remplaçant les expressions calculées dans (5.54) on obtient finalement,

$$E(\mathbf{k}) = E + \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\gamma(\mathbf{R})}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\alpha(\mathbf{R})} \quad (5.61)$$

Ainsi l'énergie  $E(\mathbf{k})$  est l'énergie de l'état atomique, à laquelle s'ajoute un terme correctif qui dépend de  $\Delta U(\mathbf{r})$  et du recouvrement entre les orbitales.

L'intégrale de recouvrement  $\alpha(\mathbf{r})$  est la plus grande pour les atomes plus proches voisins, elle dépend de l'extension des fonctions d'ondes atomiques. Elle est positive dans le cas de fonction d'onde de type  $s$ , typiquement comprise entre 0.1 et 0.4. Son introduction ne change pas qualitativement les résultats, nous la négligerons par la suite. L'intégrale de champ cristallin  $\beta$  est négative car en moyenne  $\Delta U(\mathbf{r})$  est négatif, elle rend compte du potentiel des atomes voisins au site de l'atome considéré. Son effet est de déplacer dans le cristal la position des niveaux électroniques atomiques. C'est l'intégrale de transfert  $\gamma(\mathbf{R})$  qui est essentielle dans l'approximation des liaisons fortes, car c'est elle qui décrit le passage d'un électron localisé du site  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  (décrit par  $\phi(\mathbf{r})$  au site  $\mathbf{R}$  (décrit par  $\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ ). Ainsi que nous allons le montrer la structure de bande dépend essentiellement de  $\gamma(\mathbf{R})$ . Dans le cas d'orbitale de type  $s$ , dont l'intégrale de recouvrement est positive,  $\gamma(\mathbf{R})$  a une valeur négative. On l'approxime parfois par

$$\gamma(\mathbf{R}) \sim \alpha(\mathbf{R})E$$

qui montre bien la relation entre le recouvrement des fonctions d'onde et la valeur de  $\gamma(\mathbf{R})$ .

### 5.5.3 Application au cas d'un cristal cubique simple ayant un électron de valence de type $s$ .

En négligeant l'intégrale de recouvrement et la valeur de  $\beta$ ,  $E(\mathbf{k})$  donné par (5.61) s'écrit,

$$E(\mathbf{k}) \cong E + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\gamma(\mathbf{R}) \quad (5.62)$$

Dans le cas d'un cristal cubique, qui a une symétrie d'inversion, soit  $\Delta U(\mathbf{r}) = \Delta U(-\mathbf{r})$  on obtient  $\gamma(\mathbf{R}) = \gamma(-\mathbf{R})$ . De plus pour les orbitales atomiques de type  $s$ , l'intégrale de transfert ne dépend que du module de  $\mathbf{R}$  (ce ne serait pas le cas pour des orbitales  $p$  par exemple). Si de plus pour un cristal de structure cubique simple on ne tient compte que des plus proches voisins, une seule intégrale de transfert  $\gamma$  intervient pour les six plus proches voisins

$$\mathbf{R} = (\pm a, 0, 0); \quad \mathbf{R} = (0, \pm a, 0); \quad \mathbf{R} = (0, 0, \pm a)$$

En remplaçant dans (5.62) on obtient donc,

$$E(\mathbf{k}) = E + 2\gamma[\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z)] \quad (5.63)$$

avec

$$\gamma = \int \phi^*(x, y, z)\Delta U(x, y, z)\phi(x - a, y, z)d^3r$$

Dans ce cas la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin est un cube de côté  $2\pi/a$  centré à l'origine, l'énergie selon les 3 directions principales est reportée dans la Fig. 5.14, en tenant compte de  $\gamma < 0$ .

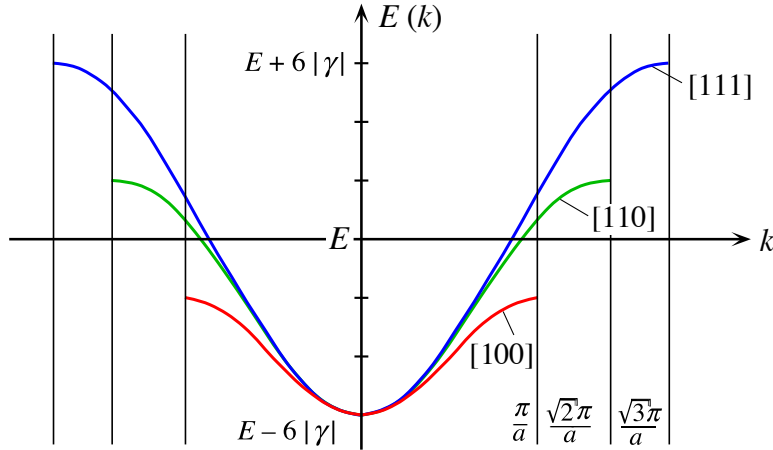


FIGURE 5.14 – Énergie  $E(\mathbf{k})$  pour un cristal cubique simple de côté  $a$  reportée selon les 3 directions principales de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

On remarque sur cette figure que l'on obtient une bande d'énergie de largeur égale à  $12|\gamma|$ . La largeur de la bande sera très faible si les orbitales atomiques sont très localisées ou si le paramètre du réseau croît.

La méthode des liaisons fortes met le doigt sur un aspect important. Supposons que l'on ait  $N$  atomes bien séparés les uns des autres. Sur chaque atome on a des orbitales atomiques différentes  $\phi_a, \phi_b, \phi_c, \text{etc} \dots$  Chaque niveau électronique, d'énergie  $E_a, E_b$  ou  $E_c$ , est dégénéré  $N$  fois (sans tenir compte du spin). Quand on rapproche les atomes, les orbitales atomiques se recouvrent, le calcul ci-dessus montre que la dégénérescence d'ordre  $N$  est levée, les niveaux électroniques sont séparés en une bande d'énergie formée des  $N$  états  $\psi_{\mathbf{k}}$  (il y a  $N$  valeurs possibles de  $\mathbf{k}$  dans une zone de Brillouin). Il y aura une bande d'états issue de chaque niveau atomique, et l'on parle des bandes  $3s, 4p, \text{etc} \dots$  provenant des états atomiques correspondants. Cette remarque est illustrée dans la Fig. 5.15 qui indique schématiquement la séparation des niveaux électroniques en bande.

On peut ajouter deux remarques déduites de la forme de  $E(\mathbf{k})$  donnée par (5.63)

- Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'énergie  $E(\mathbf{k})$  est périodique, de période  $\mathbf{G}$ .
- Dans la limite de faible  $ka$ , (5.63) se réduit à

$$E(\mathbf{k}) = E - 6|\gamma| + \gamma k^2 a^2 \quad (5.64)$$

est indépendant de la direction de  $\mathbf{k}$ , les surfaces d'énergie constante sont des sphères au voisinage de  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ . Cette remarque est vraie pour

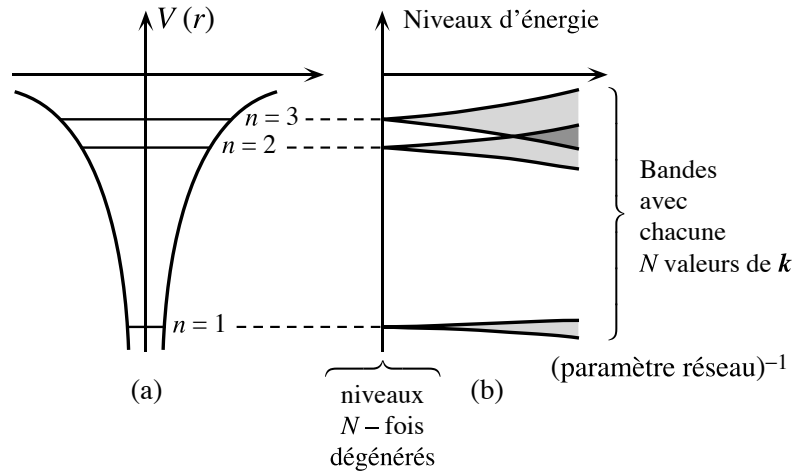


FIGURE 5.15 – a) Représentation schématisée des niveaux électroniques dans un potentiel atomique, b) les niveaux d'énergie de  $N$  atomes dans un potentiel périodique, représentés en fonction de l'inverse du paramètre du réseau.

toute bande non dégénérée dans un cristal cubique.

#### 5.5.4 L'approximation des liaisons fortes dans le cas général

La Fig. 5.15 indique que les différentes bandes peuvent s'élargir tellement que les bandes se recouvrent, il est clair qu'il faut modifier dans ce cas le schéma simple que nous avons décrit en b). D'autre part les orbitales atomiques de type  $p$ , ou  $d$ , sont dégénérées dans l'atome, il faut donc généraliser la méthode. L'idée de base est de remplacer la fonction atomique  $\phi(\mathbf{r})$  par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**LCAO** : linear combination of atomic orbitals), soit

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_m b_m \phi_m(\mathbf{r})$$

où par exemple les  $\phi_m(\mathbf{r})$  correspondent pour des métaux de transition aux 5 orbitales de type  $d$  et une orbitale de type  $s$ . La fonction de Bloch dans l'approximation liaisons fortes (tight binding) est ainsi

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, m} b_m \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \phi_m(\mathbf{r})$$

En remplaçant cette expression dans l'équation de Schrödinger à un électron du cristal, on obtient un système linéaire homogène pour les  $b_m$ , dont la résolution permet de trouver  $E(\mathbf{k})$

Il existe plusieurs autres méthodes de calcul des structures de bande, qui vont au-delà de ce cours.

## 5.6 Surface de Fermi et schéma de zone

La **surface de Fermi** d'un métal est la surface d'énergie  $E_F$  constante dans l'espace  $\mathbf{k}$ , qui sépare les valeurs  $\mathbf{k}$  associées aux fonctions de Bloch  $\psi_{\mathbf{k}}$  remplies (contenant 2 électrons) des fonctions de Bloch non occupées, au zéro absolu. Les propriétés électriques d'un métal sont étroitement liées à la forme de la surface de Fermi, car les excitations électroniques sous l'effet de perturbations ou de la température, sont souvent liées aux changements d'occupation des états de Bloch proches de la surface de Fermi. Dans ce qui suit nous indiquerons, dans le cas des électrons libres et des électrons faiblement liés, quelle est la forme qualitative de la surface de Fermi dans un schéma de zone réduit et un schéma de zone étendu.

### 5.6.1 La surface de Fermi des électrons libres

Dans l'approximation des électrons libres la surface de Fermi est une sphère de rayon  $k_F$  (voir 3.13) donné par,

$$k_F = (3\pi^2 NZ/V)^{1/3} \quad (5.65)$$

où ici  $N$  est le nombre d'atomes et  $Z$  le nombre d'électrons de valence par atome.

Nous illustrons l'effet de l'ensemble des plans de Bragg coupés par la surface de Fermi dans le cas d'un réseau carré bidimensionnel (voir Fig. 5.16).

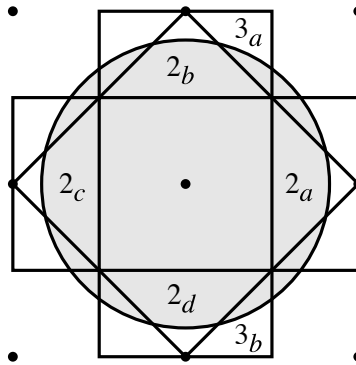


FIGURE 5.16 – Zones de Brillouin d'un réseau carré bidimensionnel. Le cercle correspond à une surface d'énergie constante pour les électrons libres. Son rayon, pour une densité électronique déterminée, est donné à 3 dimensions par la relation 5.65. La forme de la surface de Fermi dépend des interactions avec le réseau et ne correspond plus à un cercle pour un métal réel.

La surface de Fermi des électrons libres peut être représentée, dans un schéma de zone réduit, en tradant les parties des 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, etc... zones dans la 1<sup>ère</sup> zone (voir annexe A.4). Le résultat est donné dans la Fig. 5.17.

L'avantage de cette représentation est que les parties de la surface de Fermi appartenant à la 2<sup>ème</sup> zone, qui sont disjointes dans le schéma de zone

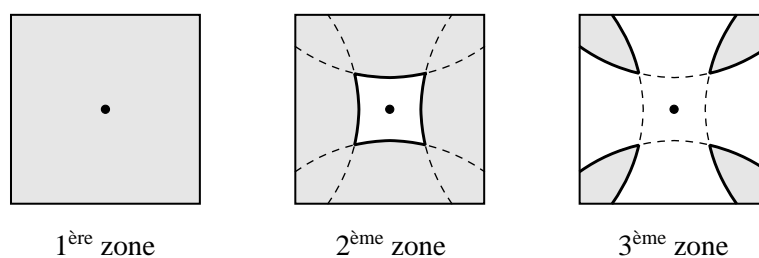


FIGURE 5.17 – Surface de Fermi des électrons libres de la Fig. 5.16 représentée dans un schéma de zone réduite. Les parties foncées correspondent aux états électroniques occupés, la 1<sup>ère</sup> zone est entièrement occupée.

étendue (Fig. 5.16), sont connectées dans la 1<sup>ère</sup> zone. Les parties de la 3<sup>ème</sup> zone apparaissent encore disjointes. Cependant dans un schéma de zones répétées (voir Fig. 5.18) elles sont connectées.

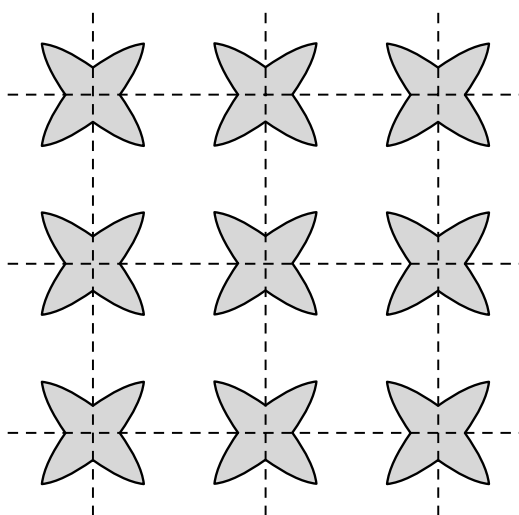


FIGURE 5.18 – Surface de Fermi représentée dans un schéma de zone étendue. La figure a été construite en tradant par des vecteurs  $\mathbf{G}$  la 3<sup>ème</sup> zone de la Fig. 5.17.

### 5.6.2 La surface de Fermi des électrons faiblement liés

Nous avons vu au § 5.4 que, dans le cas des électrons faiblement liés au réseau, l'énergie  $E = E(\mathbf{k})$  ne suit plus un comportement parabolique et qu'il apparaît un "gap" lorsqu'on traverse un plan de Bragg. Ceci conduit à une représentation de la surface de Fermi, dans un schéma de zone étendue, en une "sphère" formée de parties déconnectées. L'effet d'un plan de Bragg sur la surface de Fermi est illustré dans la Fig. 5.19.

La construction des surfaces de Fermi pour des électrons faiblement liés au réseau (nearly free electrons) peut ainsi être déduite à partir de la

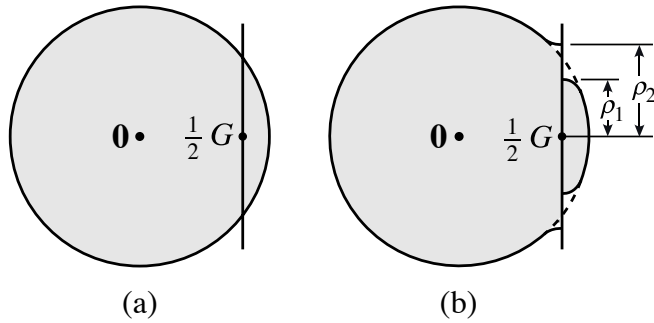


FIGURE 5.19 – Surface de Fermi pour des électrons libres coupant un plan de Bragg (situé en  $\mathbf{G}/2$ ). b) Déformation de la sphère de Fermi au voisinage d'un plan de Bragg dans le cas où  $U_G \neq 0$ . Les surfaces d'énergie constante coupent le plan de Bragg en deux cercles concentriques de rayon  $\rho_1$  et  $\rho_2$ .

construction que nous avons décrite pour des électrons libres. Il faut tenir compte de

- l'existence de discontinuités de la courbe de dispersion  $E(\mathbf{k})$  proches d'un plan de Bragg,
- les surfaces d'énergie constante sont perpendiculaires aux plans de Bragg.

D'autre part, il est essentiel de remarquer que le potentiel n'a aucune influence sur la densité de valeurs  $\mathbf{k}$  dans l'espace réciproque. Ainsi à température nulle, le volume de l'espace réciproque occupé par les électrons ne dépend que de la densité électronique. A densité atomique constante, il double par exemple lorsque le nombre d'électrons de valence passe de  $Z = 1$  à  $Z = 2$ .

Qualitativement on peut donc s'attendre à ce que l'effet du potentiel cristallin soit d'arrondir les arêtes vives que l'on obtient pour les électrons libres, tout en maintenant le volume total constant. Ces remarques sont illustrées dans la Fig. 5.20.

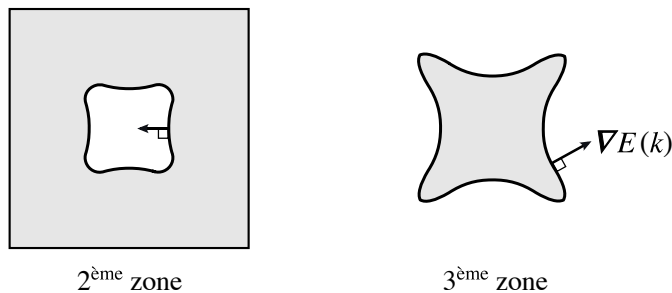


FIGURE 5.20 – Effet qualitatif du potentiel cristallin sur la surface de Fermi des Fig. 5.17 et 5.18. En un point de la surface de Fermi le vecteur  $\nabla E(\mathbf{k})$  est dessiné. Dans la 2<sup>ème</sup> zone l'énergie croît vers l'intérieur de la figure, et dans la 3<sup>ème</sup> zone l'énergie croît vers l'extérieur.

Les surfaces de Fermi dans le cas tridimensionnel peuvent être très complexes. A titre d'exemple nous représentons ci-dessous les surfaces de Fermi pour un métal ayant un électron de valence par atome (*Cu*) et 3 électrons par atome (*Al*). La surface de Fermi du *Cu* serait une sphère dans un modèle d'électrons libres, elle a été déformée pour tenir compte de l'effet du potentiel cristallin. La première zone de Brillouin est à moitié remplie par l'électron de valence du *Cu*. Dans le cas de l'Aluminium, qui comprend 3 électrons de valence, la 1<sup>ère</sup> zone est entièrement remplie. La 2<sup>ème</sup> zone est partiellement remplie, la surface convexe contient des "trous". Les surfaces dans la 3<sup>ème</sup> zone contiennent des électrons. Le remplissage des électrons dans les différentes zones de Brillouin permet d'expliquer le fait qu'à haut champ le coefficient de Hall est positif et qu'il correspond à un "trou" par atome.

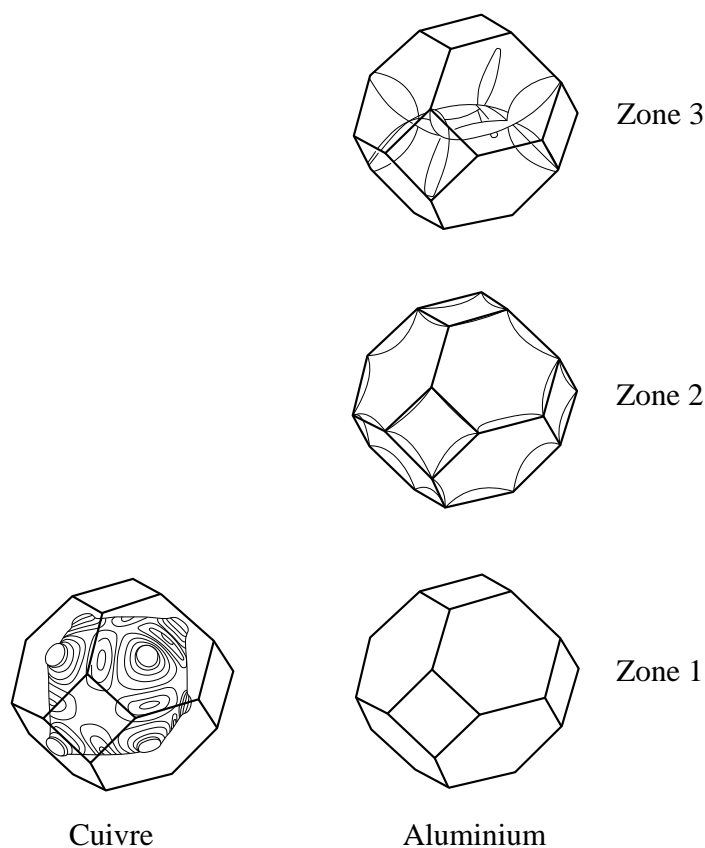


FIGURE 5.21 – Surfaces de Fermi pour des métaux fcc ayant un (*Cu*) et trois (*Al*) électrons de valence par cellule primitive.

## 5.7 Métaux, isolants, semiconducteurs

Nous avons vu (§ 5.1) que le nombre  $N$  de vecteurs d'onde discrets dans une cellule primitive du réseau réciproque est égal au nombre de sites (ou cellule primitive du réseau de Bravais) dans le cristal. Si l'on tient compte du spin de l'électron, cela signifie qu'il y a  **$2N$  fonctions de Bloch indépendantes dans chaque zone de Brillouin**. D'autre part à chaque zone de Brillouin on peut associer une **bande d'énergie**, qui lorsqu'elle est entièrement remplie, **peut "contenir"  $2N$  électrons**.

S'il y a un seul électron de valence par cellule primitive, la bande d'énergie est à moitié remplie par les électrons. Si chaque atome est de valence deux, la bande peut (elle ne l'est pas nécessairement) être entièrement remplie. Dans le cas où il y a 2 atomes à un électron de valence un par cellule primitive, la bande peut aussi être entièrement remplie.

Si les électrons remplissent entièrement une bande d'énergie, les autres bandes étant vides, le cristal est un **isolant**. C'est la situation qui est schématisée à une dimension dans la Fig. 5.22 a), où la bande inférieure est entièrement remplie et la bande supérieure est vide. Pour se convaincre du caractère isolant, il faudra montrer qu'une bande remplie, séparée de la prochaine bande par une bande interdite, ne permet pas de modifier la quantité de mouvement des électrons. Il faut remarquer que seuls les cristaux ayant un **nombre pair** d'électrons de valence par cellule unité peuvent être des isolants. Dans le cas où la largeur de la bande interdite est faible ( $\sim 1$  eV), c'est le cas par exemple du germanium et du silicium qui sont de valence 4, il est possible de faire passer par excitation thermique des électrons de la bande pleine dans la bande vide. Il apparaît dans ce cas une conductibilité électrique qui croît lorsque la température augmente, on parle de **semiconducteur**.

Dans le cas où le nombre d'électrons de valence par cellule unité est pair, il est aussi important de savoir, pour décider du caractère isolant d'un cristal, si les bandes d'énergie se recouvrent. Dans le cas où elles se recouvrent on a alors, au lieu d'une seule bande remplie, deux bandes partiellement remplies, qui donnent un **métal**, c'est la situation schématisée dans la Fig. 5.22 b). Il faut noter que dans une zone de Brillouin à deux ou trois dimensions, le recouvrement n'est pas dans les mêmes directions de la zone de Brillouin. Cette situation correspond aux éléments de la colonne II du tableau périodique (*Be, Mg, Ca,...*) qui sont divalents, mais ont un caractère métallique à cause du recouvrement de bande.

Dans le cas où le nombre d'électrons de valence par cellule unité est **impair**, on a nécessairement un métal. C'est la situation schématisée dans la Fig. 5.22 c) où la bande d'énergie inférieure est entièrement remplie et la bande supérieure à moitié remplie. Ce cas correspondant à un nombre d'électrons de valence par cellule unité égal à trois (*Al* par exemple). La situation réelle à 3 dimensions (voir Fig. 5.21) est plus complexe. Dans ce

cas la bande d'énergie inférieure (zone 1) est entièrement remplie, mais les 2 bandes d'énergie supérieure (zones 2 et 3) sont partiellement remplies.

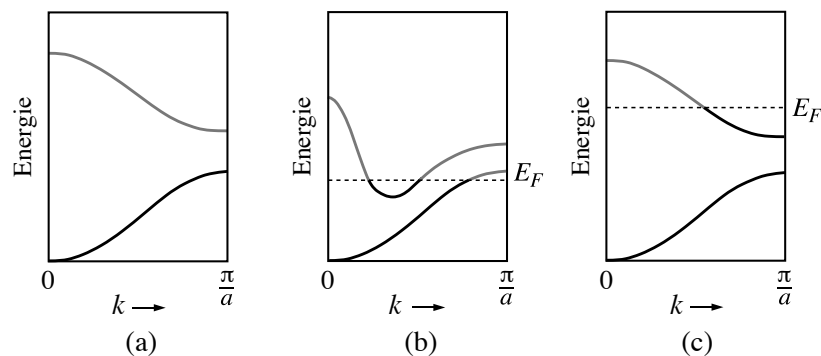


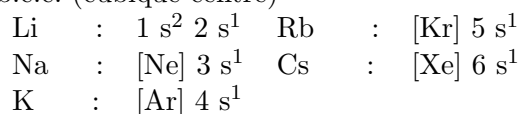
FIGURE 5.22 – Etats occupés (trait noir) et structure de bande donnant a) un isolant, b) un métal ou semimétal à cause du recouvrement de bande, c) un métal car le nombre d'électrons par maille est impair.

## 5.8 Structure de bande de quelques métaux

Nous décrivons dans ce § très brièvement la structure de bande de quelques métaux, le cas des semiconducteurs sera traité au chapitre 7. Pour plus de détails, en particulier sur les méthodes qui permettent de mesurer la surface de Fermi et les propriétés des métaux, il est conseillé de lire les chapitres correspondants dans le livre de Kittel ou Ashcroft-Mermin.

### 5.8.1 Les alcalins

Les métaux alcalins sont formés d'un ion chargé une fois positivement (les électrons de coeur correspondent à la configuration d'un gaz rare) à l'extérieur duquel un seul électron se déplace. Ils cristallisent dans la structure b.c.c. (cubique centré)



Les électrons de coeur donnent lieu à des bandes d'énergie, de basse énergie, étroites, que l'on peut décrire dans l'approximation des liaisons fortes. Si l'on traite l'électron de conduction dans le modèle des électrons libres, sa surface de Fermi serait une sphère de rayon  $k_F$  donnée par (3.13)

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad \text{avec} \quad n = \frac{2}{a^3}$$

où  $a$  est le côté de la cellule conventionnelle (la structure b.c.c possède 2

atomes par cellule conventionnelle). On en tire en unités de  $\pi/a$  :

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{\pi}{a}} = 1.24 \frac{\pi}{a}$$

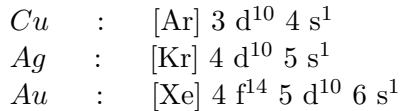
La distance la plus courte depuis le centre de la zone de Brillouin jusqu'à une face de la 1<sup>ère</sup> zone correspond à la distance de  $\Gamma$  à  $N$ , elle est égale à

$$\Gamma N = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2} = 1.414 \frac{\pi}{a}$$

Ainsi la sphère de Fermi est entièrement contenue dans la 1<sup>ère</sup> zone. Les mesures de Haas-van-Alphen confirment que cette image de type électron libre est essentiellement correcte et que les déviations de la surface de Fermi par rapport à une sphère parfaite sont faibles. Ceci ne signifie pas pour autant que le potentiel cristallin effectif est faible, et des bandes interdites de largeur  $\sim 1$  eV sont encore compatibles avec une surface de Fermi presque sphérique. Les alcalins sont les métaux qui se rapprochent le plus d'un modèle d'électrons libres, ce sont ceux qui sont ainsi le moins mal décrits par le modèle de Sommerfeld.

### 5.8.2 Les métaux nobles

Les métaux nobles ( $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ), de structure f.c.c. (cubique face centrée) peuvent être considérés comme formés d'un coeur gaz rare et de 11 électrons de valence



On peut donc considérer le cuivre comme formé d'un réseau de Bravais f.c.c de ions  $Cu^{11+}$  auquel on ajoute 11 électrons de valence ( $3d^{10} 4s^1$ ). Ainsi dans le cas du cuivre on doit avoir 6 bandes pour accommoder les 11 électrons supplémentaires. La structure de bande est donnée dans la Fig. 5.23.

Dans l'esprit de la méthode des liaisons fortes, on note bandes  $d$  l'ensemble des 5 bandes ayant une faible dispersion et bande  $s$  la bande de forme parabolique ayant une plus grande extension en énergie. Cependant il faut utiliser ces notions de bande  $d$  et  $s$  avec prudence, car pour certaines valeurs de  $k$  les 6 bandes sont proches en énergie et la distinction perd de sa signification. Il est intéressant de remarquer que le niveau de Fermi se trouve nettement plus haut que les bandes  $d$ , ainsi aux énergies proches de  $E_F$ , la structure de bande a une ressemblance nette avec une bande de type  $s$ , qui peut être décrite dans un modèle d'électron libre. On remarque aussi sur la Fig. 5.23 que la densité d'états peut être décomposée schématiquement en une densité de type  $d$  localisée entre  $-5$  et  $-2$  eV et une densité de type

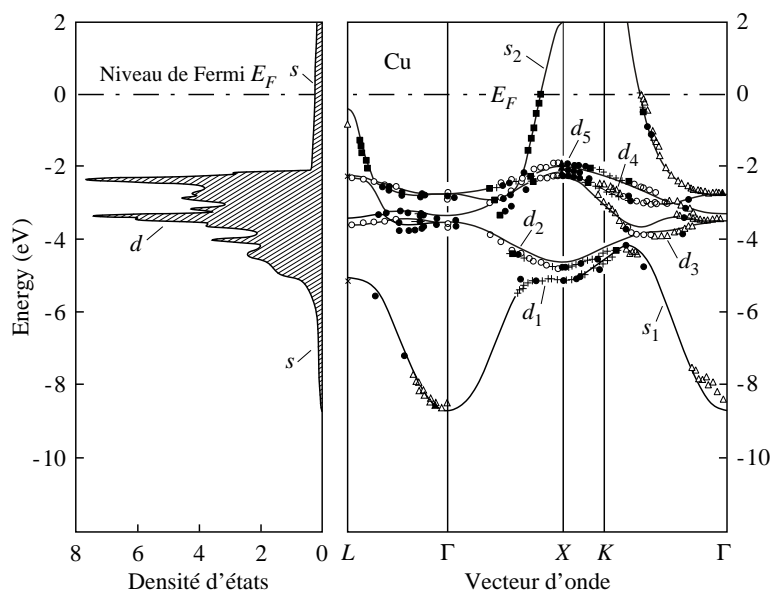


FIGURE 5.23 – A droite : bandes d'énergie calculées et mesurées dans le cuivre. Les bandes  $E(k)$  sont représentées selon différentes lignes de symétrie de la 1ère zone de Brillouin. Les bandes  $d$  occupent le domaine d'énergie situé entre  $-5$  et  $-2$  eV. A gauche : densité d'état en unités arbitraires.

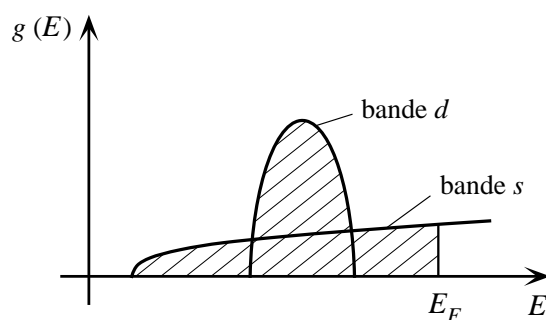


FIGURE 5.24 – Représentation schématique de la densité d'état pour un métal noble.

$s$ , le niveau de Fermi se trouvant dans la partie  $s$  de la densité d'état (voir Fig. 5.24).

La structure de bande calculée indique que pour déterminer la surface de Fermi le modèle des électrons presque libre devrait rendre compte de la situation. Cependant il faut garder à l'esprit qu'il existe aussi les bandes  $d$  qui influencent les propriétés métalliques, en particulier les propriétés optiques.

On montre que la surface de Fermi pour un métal f.c.c. ayant un électron libre est aussi entièrement contenue dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. C'est dans la direction  $\langle 111 \rangle$  qu'elle est la plus proche de la zone de Brillouin. Les mesures d'effet de Haas-van-Alphen indiquent que la surface de Fermi a la forme décrite dans la Fig. 5.21. Elle correspond approximativement à une

sphère, mais elle entre en contact avec le bord de la zone de Brillouin au centre des faces hexagonales, soit au point  $L$ .

### 5.8.3 Aluminium

Une des caractéristiques remarquables de la structure de bande de  $Al$  est qu'elle est bien décrite par un modèle d'électrons libres. Nous comparons dans la Fig. 5.25 les bandes d'énergie pour un modèle d'électron libre (Fig. 5.25 a) et les bandes obtenues par un calcul détaillé (Fig. 5.25 b).

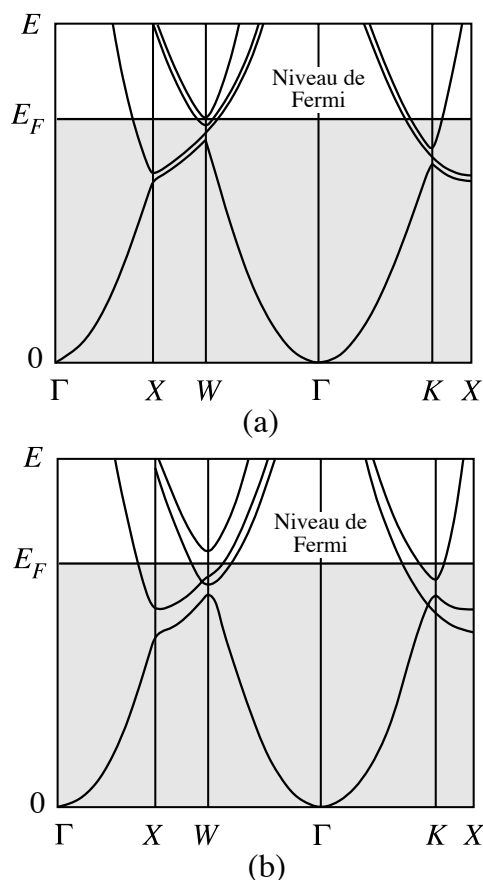


FIGURE 5.25 – Comparaison de la structure de bande obtenue a) dans un modèle d'électron libre, b) dans un calcul détaillé.

La surface de Fermi coupe plusieurs bandes, ainsi elle n'est pas entièrement contenue dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, ce qui est en accord avec la description donnée dans la Fig. 5.21. Les réflexions de Bragg qui apparaissent en bord de zone ont pour effet de créer de faibles déviations par rapport à la forme sphérique de la surface dans un schéma de zone étendue. Nous donnons dans la Fig. 5.26 une coupe à travers les zones de Brillouin de l'Aluminium pour illustrer l'effet des déviations en bord de zone.

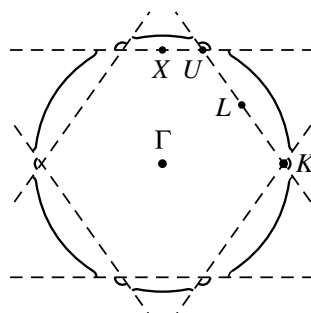


FIGURE 5.26 – Coupe à travers la zone de Brillouin de l'Aluminium. Les bords de zone sont indiqués par le trait interrompu. La sphère de Fermi s'étend au-delà de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

### 5.8.4 Les métaux de transition

Les trois lignes du tableau périodique s'étendant depuis les alcalino-terreux (*Ca*, *Sr*, *Ba*) jusqu'aux métaux nobles (*Cu*, *Ag*, *Au*), contiennent les éléments de transition, dans lesquels la couche *d*, qui est vide dans les alcalino-terreux et entièrement remplie pour les métaux nobles, se remplit progressivement. La forme stable de ces éléments à température ambiante est soit f.c.c., b.c.c. ou h.c.p.. Tous sont des métaux, mais contrairement aux métaux que nous avons décrits jusqu'ici, leurs propriétés sont largement dominées par la présence des électrons *d*.

Les structures de bande calculées indiquent que la bande *d*, contrairement au cas des métaux nobles, est coupée par la surface de Fermi. Une description des fonctions d'onde au niveau de Fermi dans un modèle de liaison forte est dans ce cas mieux appropriée qu'une description de type électron libre, et il n'y a aucune raison de s'attendre à une surface de Fermi proche du modèle électron libre. Les bandes *d* sont plus étroites que les bandes typiques pour un électron libre, et peuvent contenir 10 électrons par maille. On s'attend donc à ce que la densité d'état de type *d* soit nettement plus élevée que la densité d'état de type *s*. La Fig. 5.27 représente schématiquement la situation à laquelle on s'attend.

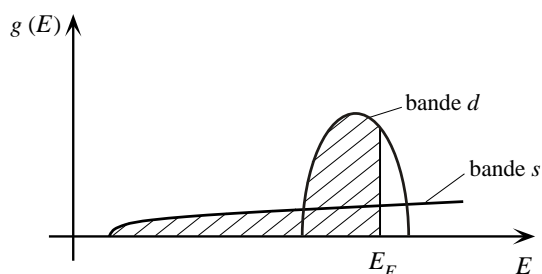


FIGURE 5.27 – Représentation schématique de la densité d'état pour un métal de transition.

Nous avons montré précédemment que la chaleur spécifique électronique et la susceptibilité de Pauli sont proportionnelles à la densité d'états au niveau de Fermi. Les remarques ci-dessus expliquent pour quelles raisons les valeurs mesurées de ces grandeurs sont nettement supérieures aux prévisions d'un modèle électrons libres.