

On a déjà vu 1^{re} description en d=1: i.e. approche générale, et description des conséquences.

1. Théorème de Bloch

- Idee générale: on considère le Hamiltonien décrivant le comportement d'un électron (pas d'interaction) dans 1 cristal: $H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$
- Une fois que l'on identifie le réseau sous-jacent au cristal, on identifie l'ensemble des translations $\{\vec{R}\}$ qui laisse H invariant, i.e. $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad \forall \vec{R} \in \text{réseau}$
- $\Leftrightarrow [H, \hat{T}_R] = 0$ où $\hat{T}_R$ est l'opérateur de translation défini par $\langle \vec{r} | \hat{T}_R | \psi \rangle = \psi(\vec{r} + \vec{R})$
- $\Rightarrow$ on diagonalise simultanément H et les $\{\hat{T}_R\}_{\vec{R} \in \text{réseau}}$

Théorème de Bloch: les états électroniques dans 1 cristal sont décrits par des fonctions d'onde $\psi_{\vec{k}}^{\alpha}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}^{\alpha}(\vec{r})$ où $u_{\vec{k}}^{\alpha}(\vec{r})$ est périodique sur le réseau, i.e. $u_{\vec{k}}^{\alpha}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}^{\alpha}(\vec{r})$ et $\vec{k} \in 1^{\text{ère}} \text{ ZB}$.
On les appelle fonctions de Bloch $\approx$ ondes planes modulées par $u_{\vec{k}}^{\alpha}$

NB: ce sont bien des fonctions propres des $\hat{T}_R$:
$$\hat{T}_R \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} u_{\vec{k}}^{\alpha}(\vec{r} + \vec{R}) = \underbrace{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}_{\text{valeur propre de } \psi(\vec{r})} \psi(\vec{r})$$

- $\Rightarrow \vec{k}$ joue donc le rôle d'un nombre quantique, appelé quasi-moment.
- vu que $e^{i(\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \forall \vec{r} \in \text{réseau}$, on peut se restreindre aux quasi-moments de la 1^{ère} ZB.

Nous avons déjà vu comment obtenir ces états de Bloch en $d=1$ à partir de l'hybridation d'orbitales atomiques : approche de liaisons fortes. Vu la nature ondulatoire des fonctions de Bloch, il est intéressant de considérer la limite opposée d'un potentiel atomique faible qui perturbe des e^- libres.

2. Electrons presque libres

Nous allons donc traiter le potentiel V comme une perturbation
 → à l'ordre 0, les états propres sont des ondes planes $\psi_k^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$
 d'énergie $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / (2m)$ $= \langle k | H | k \rangle$

Théorie de perturbation standard (non dégénérée) : $E_k = \epsilon_k + \langle k | V | k \rangle + \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k | V | k' \rangle|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}}$

$$| \tilde{k} \rangle = | k \rangle + \sum_{k' \neq k} \frac{\langle k | V | k' \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} | k' \rangle + \dots$$

valable si $|\langle k | V | k' \rangle| \ll |\epsilon_k - \epsilon_{k'}|$

• au 1^{er} ordre, les énergies ϵ_k sont déplacées uniformément de la valeur moyenne du potentiel :

$$\langle k | V | k \rangle = \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} V(\vec{r})$$

⇒ on peut négliger cet effet (redéfinition du 0 des énergies) et considérer un potentiel V de valeur moyenne nulle.

• Terme suivant : dépend de $\langle k | V | k' \rangle = \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} V(\vec{r})$

$$= \sum_{\vec{K} \in \text{RER}} V_{\vec{K}} \delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{K})$$

$$\Leftrightarrow V(\vec{r}) = \sum_{\vec{K} \in \text{RER}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$$

⇒ seul les termes $k' = k + K$ vont contribuer

⇒ façon commode de comprendre les transitions : représenter l'ensemble des ϵ_{k+K} : voisinant = hybridation.

$$\Rightarrow E_R = E_R + \sum_{K \neq 0} \frac{|V_K|^2}{E_R - E_{R-K}}$$

$$|R\rangle = |R\rangle + \sum_K \frac{V_K}{E_R - E_{R-K}} |R-K\rangle$$

• valable si $|V_K| \ll |E_R - E_{R-K}|$

si $E_R \approx E_{R-K}$: états quasi-dégénérés

$$\rightarrow \text{correspond à } R^2 = (R-K)^2 \Leftrightarrow 2\vec{R} \cdot \vec{K} = K^2$$

bords de ZB $\Rightarrow \vec{R} \in \text{plan médiateur de } \vec{K} : \text{plan de Bragg !}$

$\Leftrightarrow \vec{R}$ subit 1 diffraction sur le réseau et est donc modifiée !

• Près de ces plans de Bragg : on considère l'espace (ici suppose $\dim=2$)

des états dégénérés : $|\psi\rangle = \alpha |R\rangle + \beta |R+K\rangle$

$$\langle R|V|R+K\rangle = V_K^* \quad \langle R+K|V|R\rangle = V_K = V_{-K}^*$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_0(R) & V_K^* \\ V_K & \varepsilon_0(R+K) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \varepsilon(R) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow (\varepsilon_0(R) - \varepsilon(R)) (\varepsilon_0(R+K) - \varepsilon(R)) - |V_K|^2 = 0$$

Application : en $d=1$

$\triangle$ d'abord schéma p 4 sans rouge

près des bords de zone : $R = \frac{K_0}{2} + q = n\frac{\pi}{a} + q$ avec $K_0 = n \cdot \frac{2\pi}{a}$
 $q \ll |K_0/2|$

$$\Rightarrow \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K_0^2}{4} + q^2 \right) - \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2m} K \cdot q \right] \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K^2}{4} + q^2 \right) - \varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m} K q \right] = |V_K|^2$$

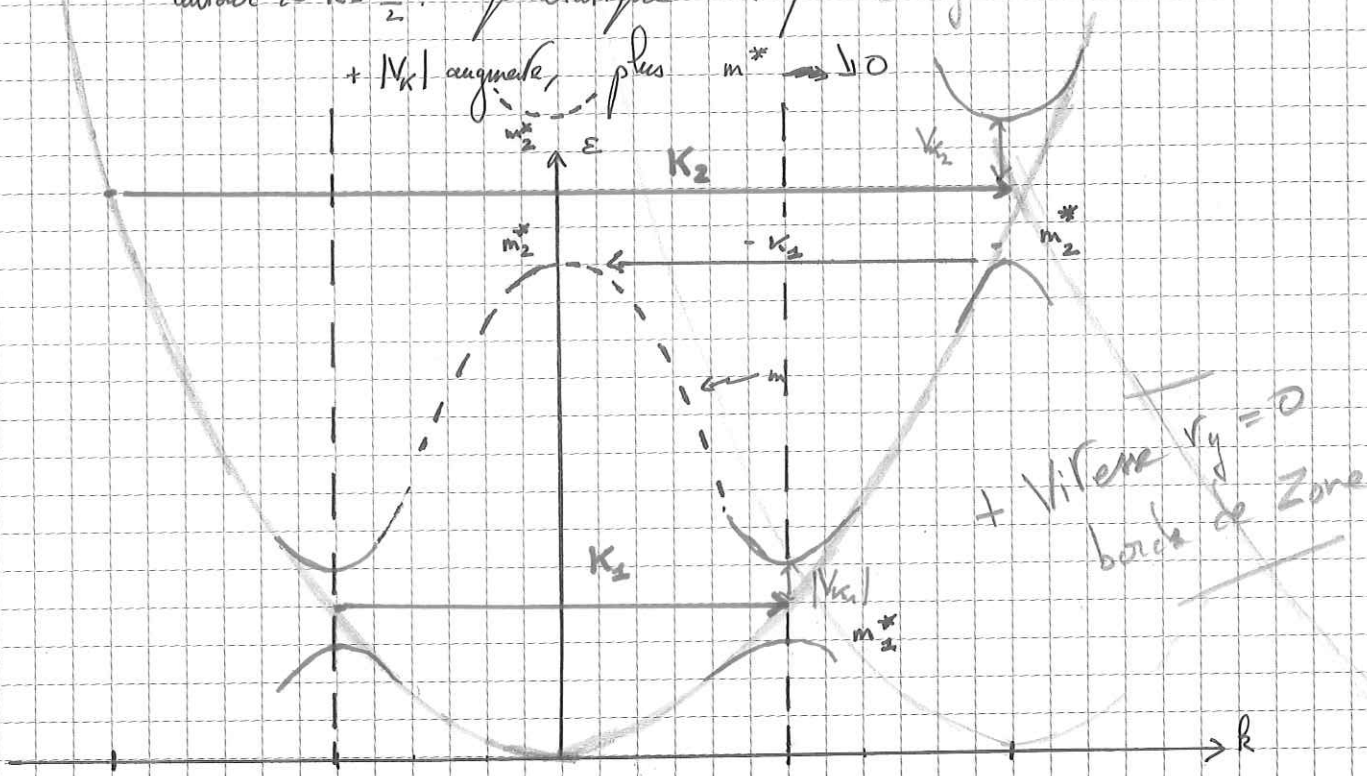
$$\Rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K^2}{4} + q^2 \right) - \varepsilon^* \right)^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} K \cdot q \right)^2 + |V_K|^2$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{\pm} \left(\frac{K}{2} + q \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K^2}{4} + q^2 \right) \pm \left(\left(\frac{\hbar^2}{2m} K q \right)^2 + |V_K|^2 \right)^{1/2}$$

$$\approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K^2}{4} + q^2 \right) \pm |V_K| \pm \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \frac{(Kq)^2}{|V_K|}$$

$$= \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K}{2} \right)^2}_{\varepsilon_0(K)} \pm |V_K| + \frac{\hbar^2}{2m} \left(1 \pm \frac{\hbar^2 K^2}{4m|V_K|} \right) q^2$$

→ en $k = \frac{K}{2}$, levée de dégénérescence $\pm |V_K|$
 autour de $k = \frac{K}{2}$: quadratique en q^2 de signe $\pm$
 $+ |V_K|$ augmente, plus $m^* \rightarrow \downarrow 0$



→ succession de bandes avec gap entre n et $n+1 = 2|V_{K_n}|$

NB: $\psi_{\pm} \approx \frac{1}{2} \left(e^{i \frac{K}{2} x} \pm e^{-i \frac{K}{2} x} \right) \sim \begin{cases} \cos \frac{K}{2} x \\ \sin \frac{K}{2} x \end{cases} \rightarrow \text{concentré sur maxima de } V_K \cos Kx$

$k = K$
 $(q=0)$

⇒ conséquence du couplage / diffusion par les harmoniques du potentiel

→ image de diffusion de quasi-lignes sur 1 réseau.

NB: lorsque $|V_K|$ est faible: petite région en $|q|$ où la déformation a lieu
 $V_K \uparrow$: $m_{\pm}^*$ s'écarte de $\pm en +$ de m : bandes s'applatissent sur 1 région de $\pm en +$ grande de ZB.

• bord de zone: on a toujours $\frac{\partial \epsilon}{\partial k} \Big|_{k=\partial ZB} = 0$

$m_{\pm}^* = \frac{m}{\left(1 \pm \frac{\hbar^2}{4m} \frac{K^2}{|V_K|} \right)} \approx \pm m_2 \cdot \frac{4|V_K|}{\hbar^2 K^2}$

↓
domine

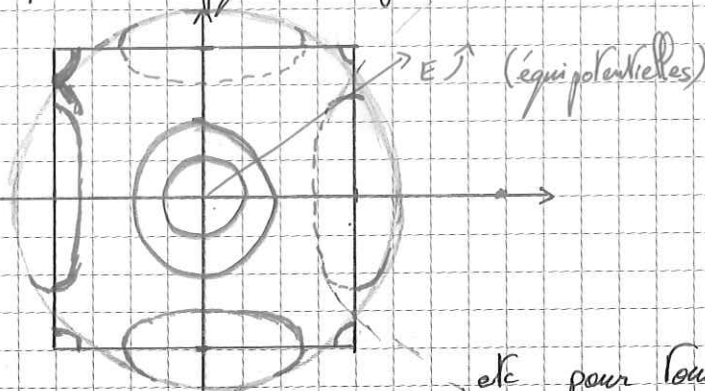
signe $\pm$

Concluons de cette approche: en $d=1$, s'il y a 1 nombre pair d'e- par cellule élémentaire: isolant.

↔ un potentiel V aussi faible soit-il ouvre 1 gap.
C'est 1 spécificité de la dimension 1!

en dimension 2:
$$H = \frac{p^2}{2m} + 2 V \frac{2\pi}{a} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \right)$$

potentiel simplifié à symétrie de réseau carré.



etc pour tous les plans de Bragg
↔ tous les bords de n^{ème} Zone de Brillouin.

⇒ on ouvre bien 1 gap en bord de zone MAIS si $V \frac{2\pi}{a}$ est faible le max de bande inférieure est supérieur au min de bande supérieure ⇒ pas de gap!

si $V \frac{2\pi}{a}$ augmente, on obtient bien un vrai gap

⇒ en $d=2$ ou 3 , l'ouverture d'un gap d'énergie requiert 1 pot V suffisamment fort!

exemple: Potassium (K), surface de Fermi ≈ sphérique = e- quasi-libre (3 monovalents) (monovalent) (bcc) ⇒ potentiel cristallin faible.

• Lithium (Li): surface déformée, mais ne touche pas bords de ZB (fcc)

• Cuivre (Cu): " " qui touche bords de ZB (fcc)

Théorie des bandes y décrit ici: e^- sans interaction

VII ⑥

ou interac^o Coulombienne $V_c \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ entre e^- où $r \sim$ distance typique
n pas du réseau

→ typiquement quelques eV !!!

peut être plus grande que E_F . ^{Liq Ferum}

Justification de théorie des bandes: théorie de Landau, qui prédit que près de la surface de Fermi, les excitations sont de type e^- libres

→ cf cours de M2.

Il existe des contre-exemples aux prédictions de la théorie des bandes:

* phases magnétiques: à cause des interactions, 1 seul e^- par k donné, et les spins des e^- s'ordonnent: Non anti-ll, Ferro ou anti-Ferro aligner les spins peut baisser l'énergie de Coulomb: cf suite du cours

* Isolants de Mott: à cause de V_{Coulomb} , 1 seul e^- par k
 $\Leftrightarrow$ fondamental = 1 seul e^- / atome au lieu de 2

~~un~~ bande $\frac{1}{2}$ remplie $\rightarrow$ bande remplie
métal $\rightarrow$ isolant: pur effet des interactions

3. Détermination expérimentale des structures de bandes

a. Absorption optique dans les isolants.

si l'on envoie 1 faisceau lumineux à la fréquence ν : si $h\nu < E_{\text{gap}}$, le faisceau n'est pas absorbé: $e^- + \text{photon} \rightarrow e^-$ d'énergie $\varepsilon + h\nu$

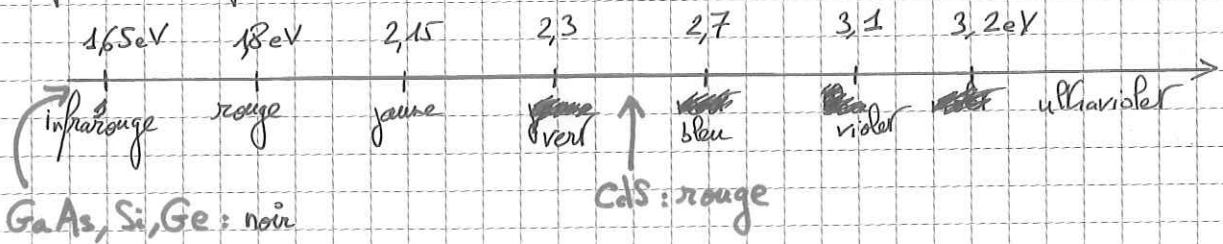
$\Rightarrow$ il y a 1 minimum d'énergie à fournir

$\Rightarrow$ intensité sortante $I_{\text{out}} = I_{\text{in}} e^{-\alpha d}$ où d = épaisseur et α : absorption

$\alpha(\nu)$ chute brutalement si 1 gap existe à ν faibles
même courbes pour semi-conducteurs.

- isolants tel que quartz, diamant: gap $> 3.2 \text{ eV} \sim$ ultraviolet
 $\Rightarrow$ transparents

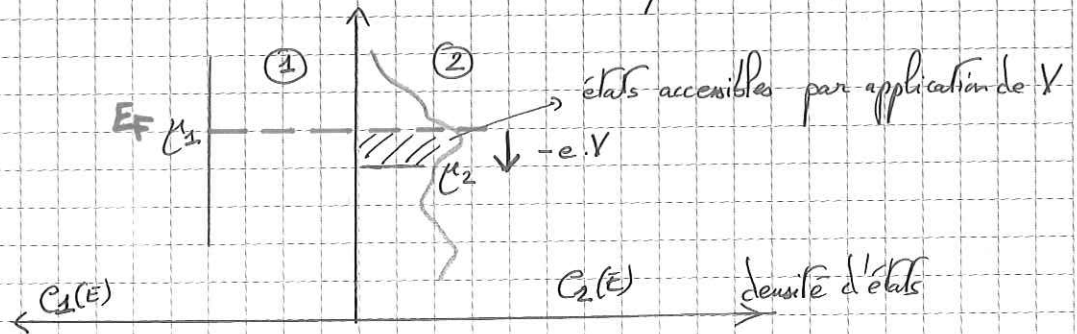
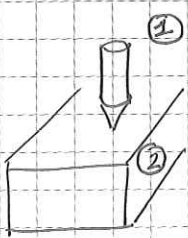
Isolants de petit gap (semi-conducteurs): transport unidirectionnel pour 1 ^{VII} (7)
 partie du spectre:



NB: pour les métaux, les photons excitent les e^- (autour de E_F) qui réémettent $\rightarrow$ aspect brillant
 plus la largeur de bande est importante, plus les énergies disponibles pour absorber / réémettre sont grandes, + solide brillant: $E_{Ag} > E_{Au} > E_{Cu}$
 mesure rouge
 photons bleus/UV mal absorbés

b. Effet tunnel

$\rightarrow$ on étudie le courant entre 2 conducteurs à travers 1 faible barrière



Transmission de la barrière: $T(E) \approx e^{-\frac{2d}{h} \sqrt{2m} (U_0 - E)}$

U_0 : hauteur de barrière, d : qqe Å

courant: $J_{2 \leftarrow 1} = e \int T(E) \frac{C_1(E) f(E) - C_2(E) f(E - eV)}{C_1(E) C_2(E) f(E) (1 - f(E))}$

~~$J_{2 \leftarrow 1} = e \int T(E) \frac{C_1(E) f(E) - C_2(E) f(E - eV)}{C_1(E) C_2(E) f(E) (1 - f(E))}$~~

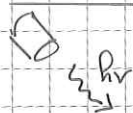
avec $\mu_2 = E_F - eV$

$\Rightarrow \frac{dJ}{dV} \approx e T(E_F) C_1(E_F) C_2(E_F)$
 $\uparrow$
 $RT \ll E_F \rightarrow$ supposée constante

si $C_1(E) \approx de$, on mesure $C_2(E_F - eV)$

c. Photo-émission résolue en angle (ARPES)

VII (8)



e^- , énergie ϵ , $\vec{p}$

effet photo-électrique



si on mesure ϵ et $\vec{p}$, on extrait $\epsilon(\vec{k})$ de e^- avant interac⁰ avant photon $\rightarrow$ relat⁰ de dispersion.

4. Retour sur le transport de e^- (Métal ou Isolant?)

description semi-classique requiert de considérer 1 paquet d'ondes construit à partir des fonctions de Bloch $\psi_{n,k}$ appartenant à la même bande n .

a. vitesse de groupe

on considère 1 état de Bloch $\psi_{n,k} = u_{n,k}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$

son impulsion est donnée par

$$\langle \vec{p} \rangle_{n,k} = \langle \psi_{n,k} | \hat{p} | \psi_{n,k} \rangle = \langle \psi_{n,k} | -i\hbar \vec{\nabla} | \psi_{n,k} \rangle$$

$$= \hbar \vec{k} - i\hbar \langle u_{n,k} | \vec{\nabla} | u_{n,k} \rangle$$

$\Rightarrow$ le moment cristallin $\hbar \vec{k}$ ne s'identifie pas avec l'impulsion ($\neq$ onde plane)

la vitesse d'1 électron = paquet d'onde est la vitesse de groupe

$$\vec{v}_{n,k} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

$\rightarrow$ en d=2 et 3, plusieurs vitesses possibles selon les directions.

en bord de ZB, la vitesse normale (autour de $\vec{r}_0$) s'annule toujours.

Justification: il faut construire 1 paquet d'onde d'extension Δk autour de k_0 :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int_{ZB} d^3k f(\vec{k}, \Delta k) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{i}{\hbar} \epsilon(\vec{k}) \cdot t) u_{k,n}(\vec{r})$$

$$\approx \int_{ZB} d^3k e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \frac{i}{\hbar} \epsilon(\vec{k}_0) \cdot t} \int d^3q f(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}_0) t)}$$

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{q}$$

$\Rightarrow$ intégrale dominée par $\vec{r}_0 = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon \cdot t$ $(|\vec{r} - \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon \cdot t| \ll \frac{1}{\Delta k})$

$\Rightarrow \frac{d\vec{r}_0}{dt} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon_{n,k}(\vec{k})$

b. accélération dans l'espace réciproque.

VII ⑧

étudier l'évolution du paquet d'onde est fastidieux (mais possible)

→ argument semi-classique plus simple.

• on applique 1 force $\vec{F}$ sur 1 électron dans le cristal

on suppose F spatialement variable dans l'espace et le temps (à l'échelle du cristal)

→ évolution le long d'1 bande $E_n(\vec{k})$ en variant $\vec{k}$

→ travail reçu par e^- $dW = \vec{F} \cdot \vec{v} dt = dE_n(\vec{k})$

$$= \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) dt = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \cdot d\vec{k}$$

$$\Rightarrow \vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$

ég. du mvt semi-classique ds 1 cristal

dérivée du moment cristallin et non de l'impulsion!

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n \Rightarrow \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \vec{v} \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \vec{\nabla}_{\vec{k}} [\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})] \cdot \vec{F}$$

$$\frac{dv_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} \frac{\partial v_\alpha}{\partial k_\beta} \frac{dk_\beta}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta} \frac{\partial}{\partial k_\beta} \frac{\partial E_n}{\partial k_\alpha} F_\beta$$

$$\equiv \sum_{\beta} \frac{1}{m_{\alpha\beta}} F_\beta \quad \text{avec} \quad \frac{1}{m_{\alpha\beta}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}$$

- pour 1 bande parabolique: expression habituelle de la masse $\leftrightarrow$ courbure locale

- de façon g^{ale}: Tenseur de masse effective $m_{\alpha\beta}$ pour 1 bande $E_n(\vec{k})$

près d'1 minimum: localement parabolique, et les $m_{\alpha\beta}$ sont > 0 .

près d'1 maximum: $m_{\alpha\beta} < 0$

$\Rightarrow$ 1 force F_α induit 1 vitesse en sens opposé!

la variation locale du potentiel cristallin s'exporte sur F !

Ex: en bas de bande de conduction, ds GaAs $m^* \approx 0,067 m_e$
InSb $m^* \approx 0,014 m_e$

$\rightarrow$ masse très faible!

c. Courant électrique.

densité de courant pour 1 bande

$$\vec{j}_n = -e \sum_{\vec{k}} \vec{v}_{n,\vec{k}}$$

$$= (-e) \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_{n,\vec{k}}$$

• A l'équilibre, $\vec{j} = 0$.

on applique 1 champ électrique $\vec{E}$, soit 1 force $\vec{F} = (-e) \vec{E}$

$$\Rightarrow \text{pendant } dt, \quad d\vec{h} = (-e) \vec{E} \frac{dt}{\hbar}$$

$\rightarrow$ décalage de tous les niveaux

$\rightarrow$ rien ne se passe pour 1 bande pleine

$\Rightarrow \vec{j} = 0$ pour bande pleine

$\Rightarrow$ isolant = toutes les bandes occupées sont pleines = gap !

métal = il existe des bandes partiellement remplies
seules ces bandes contribuent au transport

$\rightarrow$ modèle de Drude modifié