

But de cette série : comprendre l'effet d'un potentiel périodique faible sur les états d'électron libre (électrons quasi-libres)

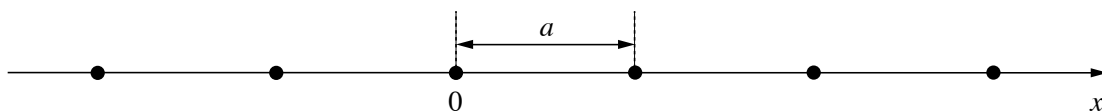
1. Electrons libres à 1D, approximation du réseau vide

On considère un gaz d'électrons libres à une dimension dans réseau de constante a . Dans l'approximation du réseau vide, le potentiel associé aux ions est nul.

- Esquisser quelques points du réseau réciproque. Indiquer la première, la deuxième et troisième zone de Brillouin.
- Représenter $E(k)$ en fonction de k (schéma de zone étendue).
Représenter aussi $E(k - G)$ pour $G = \pm \frac{2\pi}{a}$ (schéma de zone répétée).
- Représenter $E(k - G)$ en fonction de k uniquement dans la première zone de Brillouin (schéma de zone réduite), en considérant les vecteurs du réseau réciproque $G = 0$, $G = \pm \frac{2\pi}{a}$, $G = \pm \frac{4\pi}{a}$. (Axe vertical : unités de $\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2$.)
- Expliquer la signification et l'utilité des trois représentations (schéma de zone étendue, répétée, réduite).
- Considérer un système composé de N cellules primitives.
 - Quel est le nombre de vecteurs d'onde k dans la première zone de Brillouin ?
 Déterminer la position de l'énergie de Fermi ($T = 0$ K) en unités de $\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\pi}{a})^2$ dans le cas d'un système comportant :
 - un atome par cellule et un électron de valence par atome ;
 - un atome par cellule et deux électrons de valence par atome ;
 - deux atomes par cellule et un électron de valence par atome.

2. Electrons à 1D dans un potentiel périodique faible

On considère un gaz d'électrons libres à une dimension dans un réseau de constante a , avec un atome (ion) par maille comme montré dans la figure ci-dessous. Considérer qu'il y a un atome en $x = 0$.



La relation entre énergie et vecteur d'onde pour les électrons libres est donnée par :

$$E_{k-G_i}^0 = \frac{\hbar^2(k - G_i)^2}{2m} \quad (1)$$

Pour $k = \frac{\pi}{a}$ (au bord de la première zone de Brillouin) les bandes générées par les vecteurs G_i du réseau réciproque $G_1 = 0$ et $G_2 = \frac{2\pi}{a}$ ont la même énergie (voir exercice 1).

On considère maintenant le gaz électronique en présence d'un potentiel périodique faible $U(x)$. Pour des états presque dégénérés, au premier ordre l'énergie $E(k)$ est donnée par la relation (voir polycopié, éq. 5.41) :

$$(E_{k-G_i}^0 - E) c_{k-G_i} + \sum_{j=1}^m U_{G_j-G_i} c_{k-G_j} = 0 \quad (2)$$

$i, j = 1 \dots m \quad \text{tels que } |E_{k-G_i}^0 - E_{k-G_j}^0| \lesssim U$

Les c_{k-G} sont les coefficients de Fourier des fonctions d'onde, les U_G les coefficients de Fourier du potentiel.

- (a) Considérer un potentiel périodique simple de la forme suivante :

$$U(x) = -2\bar{U} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \quad \text{avec } \bar{U} \text{ une constante, } \bar{U} > 0$$

Représenter $U(x)$: par rapport à la position des ions, où le potentiel est-il attractif/répulsif ?

Déterminer quels sont les vecteurs G du réseau réciproque pour lesquels les coefficients U_G sont non nuls, et trouver la valeur de U_G .

- (b) En utilisant la relation (2), écrire le système d'équations pour les niveaux d'énergie proches du point $k = \frac{\pi}{a}$.

Résoudre le système pour obtenir l'expression pour $E^\pm(k)$ en fonction de E_k^0 et de \bar{U} .

Représenter $E^\pm(k)$ en fonction de k , en comparaison avec E_k^0 .

- (c) Les fonctions d'onde pour des électrons de Bloch sont de la forme :

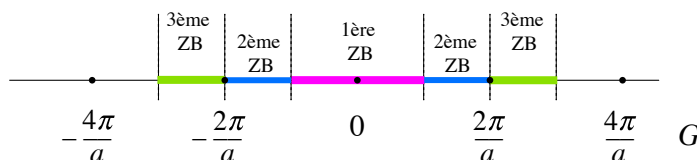
$$\psi_k(x) = \sum_j c_{k-G_j} \exp[i(k - G_j)x]$$

En utilisant les équations trouvées au point (b), déterminer l'expression pour les deux fonctions d'onde relatives aux solutions E^\pm pour $k = \frac{\pi}{a}$.

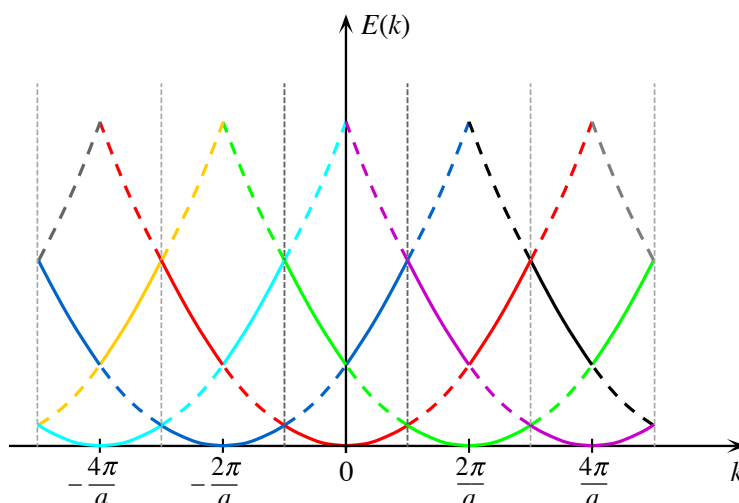
- (d) Représenter la densité de probabilité $|\psi(x)|^2$ en fonction de x pour les deux fonctions d'onde. Où est localisée la charge électronique dans les deux cas ? Quelle est la corrélation avec le potentiel $U(x)$?

1. Electrons à 1D, approximation du réseau vide

- (a) Vecteur primitif : a ; vecteur primitif du réseau réciproque : $b = \frac{2\pi}{a}$; vecteurs du réseau réciproque : $G = n\frac{2\pi}{a}$ avec $n \in \mathbb{Z}_0$. Remarque : chaque zone de Brillouin doit avoir le même "volume".



- (b) En rouge : $E(k)$; en vert $E(k - G)$ pour $G = \frac{2\pi}{a}$, en bleu pour $G = -\frac{2\pi}{a}$. On a représenté aussi une partie des paraboles pour $G = \pm\frac{4\pi}{a}$, $G = \pm\frac{6\pi}{a}$, $G = \pm\frac{8\pi}{a}$. On a indiqué en trait continu / traitillé les portions des paraboles qui donnent lieu à différentes bandes en présence d'un potentiel périodique (voir figures 5.5 et 5.9 du polycopié).



- (c) Première zone de Brillouin : $-\frac{\pi}{a}$ à $\frac{\pi}{a}$. On appelle Γ le centre de la zone de Brillouin, A le point correspondant à $k = \frac{\pi}{a}$, A' le point correspondant à $k = -\frac{\pi}{a}$.

On utilise la relation $E(k - G) = \frac{\hbar^2(k - G)^2}{2m}$. Pour $G = 0$: $E(\Gamma) = 0$, $E(A) = E(A') = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2}$

En unités de $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2}$ et pour les G demandés :

Pour $G = 0$: $E(\Gamma) = 0$, $E(A) = 1$, $E(A') = 1$

Pour $G = \frac{2\pi}{a}$: $E(\Gamma) = 4$, $E(A) = 1$, $E(A') = 9$

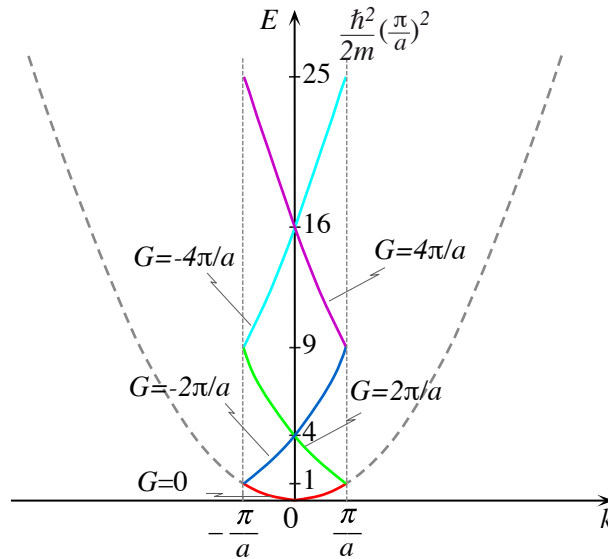
Pour $G = -\frac{2\pi}{a}$: $E(\Gamma) = 4$, $E(A) = 9$, $E(A') = 1$

Pour $G = \frac{4\pi}{a}$: $E(\Gamma) = 16$, $E(A) = 9$, $E(A') = 25$

Pour $G = -\frac{4\pi}{a}$: $E(\Gamma) = 16$, $E(A) = 25$, $E(A') = 9$

- (d) Dans le schéma de zone étendue : on dessine la relation $E(k)$ comme s'il n'y avait pas de réseau, avec des valeurs k qui obéissent aux conditions aux bords périodiques.

Dans la représentation de zone réduite on considère les vecteurs k dans la première zone de Brillouin (1ZB). Les parties de la parabole qui sortent de la 1ZB sont décalées dans la



1BZ d'un vecteur du réseau réciproque G . La relation $E(k)$ est représentée entièrement dans la 1BZ. On met en évidence le fait que **pour un k donné il y a plusieurs (en fait une infinité, puisque il y a une infinité de vecteurs G) valeurs possibles pour E .**

Dans le schéma de zone répétée on répète l'information contenue dans la 1BZ dans tout l'espace réciproque. Cette représentation est redondante, mais elle a l'avantage de mettre en évidence la **périodicité de l'énergie en fonction de k pour un indice de bande donné.**

- (e) Soit N = nombre de mailles primitives, $L = Na$ est le "volume" du solide 1D.

Le nombre de valeurs k dans la 1BZ est donné par :

(volume de la 1BZ) \times densité k , où la densité des valeurs k admises est déterminée par les conditions de bord périodiques : $\frac{2\pi}{a} \times \frac{L}{2\pi} = \frac{2\pi}{a} \times \frac{Na}{2\pi} = N$.

Il y a autant de vecteurs d'onde admis dans la première zone de Brillouin que il y a de mailles primitives dans le solide.

On peut déterminer l'énergie de Fermi à partir de k_F . Pour déterminer k_F nous utilisons la relation : volume de la "sphère" de Fermi \times densité de valeurs $k \times 2$ (pour le spin) = nombre d'électrons dans le système. A 1D, pour les cas de l'énoncé, on trouve :

- un atome par maille et un électron de valence par atome :

$$2k_F \times \frac{Na}{2\pi} \times 2 = N \times 1 \times 1 \rightarrow k_F = \frac{\pi}{2a} \rightarrow E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{1}{4}$$

- un atome par maille et deux électrons de valence par atome :

$$2k_F \times \frac{Na}{2\pi} \times 2 = N \times 1 \times 2 \rightarrow k_F = \frac{\pi}{a} \rightarrow E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

- deux atomes par maille et un électron de valence par atome :

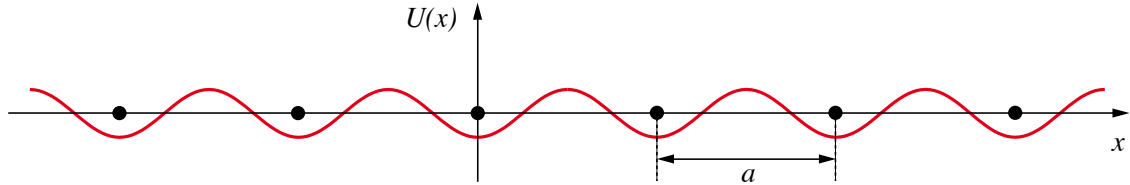
$$2k_F \times \frac{Na}{2\pi} \times 2 = N \times 2 \times 1 \rightarrow k_F = \frac{\pi}{a} \rightarrow E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

On voit que ce qui compte dans la détermination de E_F est le nombre d'électrons. Lorsque on prendra en compte la présence du potentiel périodique et l'ouverture des gaps (voir

exercice 2), on verra que la position du niveau de Fermi et le remplissage des bandes sont cruciaux pour les propriétés (conducteur vs isolant) du système.

2. Electrons à 1D dans un potentiel périodique faible

- (a) Le potentiel $U(x) = -2\bar{U} \cos(\frac{2\pi}{a}x)$ est représenté sur la figure ci-dessous. Avec référence à cette figure, $U(x)$ est attractif autour de la position des ions, et répulsif entre deux ions adjacents.



$U(x)$ peut être exprimé comme somme de Fourier, avec les U_G les coefficients de Fourier :

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

Dans notre cas :

$$U(x) = -2\bar{U} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) = -\bar{U} \left(e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + e^{+i\frac{2\pi}{a}x} \right) \equiv U_{-\frac{2\pi}{a}} e^{-i\frac{2\pi}{a}x} + U_{\frac{2\pi}{a}} e^{i\frac{2\pi}{a}x}$$

et donc les seuls coefficients non nuls sont ceux pour $G = \pm \frac{2\pi}{a}$. On peut en déduire que

$$U_G = \begin{cases} -\bar{U} & \text{pour } G = \pm \frac{2\pi}{a}, \\ 0 & \text{pour tous les autres } G. \end{cases}$$

Ce résultat peut être obtenu aussi en utilisant la formule générale pour le calcul des coefficients de Fourier :

$$U_G = \frac{1}{a} \int_0^a U(x) e^{-iGx} dx = -\frac{2\bar{U}}{a} \int_0^a \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) e^{-iGx} dx = -\frac{\bar{U}}{a} \int_0^a \left(e^{i(\frac{2\pi}{a}-G)x} + e^{-i(\frac{2\pi}{a}+G)x} \right) dx$$

On remarque que, en général, avec $G = \frac{2\pi}{a}n$:

$$\int_0^a e^{-iGx} dx = \begin{cases} -\frac{1}{iG} (e^{-iGa} - 1) = -\frac{1}{iG} (e^{-i2\pi n} - 1) = 0, & G \neq 0 \\ \int_0^a dx = a, & G = 0 \end{cases}$$

ce qui nous permet de trouver pour U_G

$$U_G = \begin{cases} 0 & G \neq \pm \frac{2\pi}{a} \\ -\bar{U} & G = \pm \frac{2\pi}{a} \end{cases}$$

- (b) Avec référence à l'Eq. (2) de l'énoncé, on a un système de deux équations (une pour chaque G_i tel que il y a dégénérescence en $k = \frac{\pi}{a}$). Donc $i, j = 1, 2$, et $G_1 = 0$, $G_2 = \frac{2\pi}{a}$. (On

considère ici les G_i et G_j qui correspondent aux états à plus basse énergie, mais on pourrait considérer d'autres paires G_i et G_j telles qu'il y a dégénérescence). Le système est :

$$\begin{cases} (E_{k-G_1}^0 - E_k)c_{k-G_1} + U_{G_1-G_1}c_{k-G_1} + U_{G_2-G_1}c_{k-G_2} = 0 \\ (E_{k-G_2}^0 - E_k)c_{k-G_2} + U_{G_1-G_2}c_{k-G_1} + U_{G_2-G_2}c_{k-G_2} = 0 \end{cases}$$

On remarque que

$U_{G_1-G_1} = U_{G_2-G_2} = 0$, $U_{G_2-G_1} = U_{\frac{2\pi}{a}} = -\bar{U}$, $U_{G_1-G_2} = U_{-\frac{2\pi}{a}} = -\bar{U}$, et que $E_{k-G_1}^0 = E_{k-G_2}^0 \equiv E_k^0$ (puisque on est en $k = \frac{\pi}{a}$). On obtient alors

$$\begin{cases} (E_k^0 - E_k)c_{k-G_1} - \bar{U}c_{k-G_2} = 0 \\ (E_k^0 - E_k)c_{k-G_2} - \bar{U}c_{k-G_1} = 0 \end{cases}$$

Sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_k^0 - E_k & -\bar{U} \\ -\bar{U} & E_k^0 - E_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k-G_1} \\ c_{k-G_2} \end{pmatrix} = 0$$

On résout ce problème aux valeurs propres en posant égal à zéro le déterminant de la matrice :

$$0 = (E_k^0 - E_k)^2 - \bar{U}^2 = E_k^2 - 2E_kE_k^0 + E_k^{02} - \bar{U}^2$$

Les valeurs propres sont

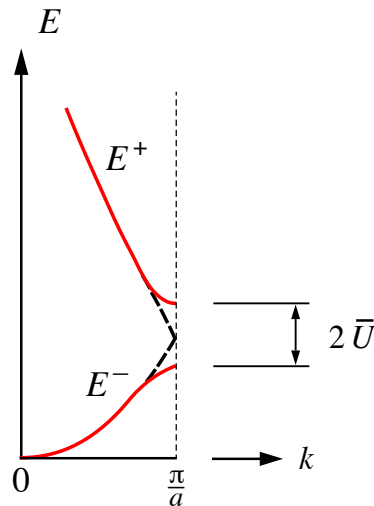
$$E_k^\pm = E_k^0 \pm \bar{U}$$

Nous avons indiqué avec E_k^- l'énergie en $k = \frac{\pi}{a}$ de la bande avec énergie plus basse (relative au vecteur G_1), et E_k^+ l'énergie de la bande avec énergie plus haute (relative au vecteur G_2).

L'introduction du potentiel faible $U(x)$ lève la dégénérescence en énergie au point $k = \frac{\pi}{a}$, avec l'ouverture d'une bande interdite (gap) d'amplitude

$$\Delta E = E_k^+ - E_k^- = 2\bar{U}$$

L'ouverture du gap en bord de zone est visible sur la figure ci-dessous. En réalité, la dégénérescence est levée aussi à proximité de $k = \frac{\pi}{a}$, dans une région pour laquelle $|E_{k-G_1}^0 - E_{k-G_2}^0| \lesssim \bar{U}$.



- (c) Au point (b) nous avons trouvé les valeurs propres du problème à deux niveaux. Maintenant nous nous intéressons aux vecteurs propres. On définit $\psi_+(x)$ et $\psi_-(x)$ les fonctions d'onde relatives aux énergies E_k^+ et E_k^- , respectivement, c'est-à-dire :

$$H\psi_{\pm}(x) = E_k^{\pm}\psi_{\pm}(x)$$

Dans l'expression des fonctions d'onde on aura seulement deux termes, puisque pour chaque fonction d'onde il y a seulement deux coefficients non-nuls :

$$\psi_{\pm}(x) = c_{k-G_1}^{\pm} e^{i(k-G_1)x} + c_{k-G_2}^{\pm} e^{i(k-G_2)x}$$

Pour $\psi_+(x)$:

$$\begin{pmatrix} -\bar{U} & -\bar{U} \\ -\bar{U} & -\bar{U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k-G_1}^+ \\ c_{k-G_2}^+ \end{pmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad c_{k-G_1}^+ = -c_{k-G_2}^+$$

Et pour $\psi_-(x)$:

$$\begin{pmatrix} \bar{U} & -\bar{U} \\ -\bar{U} & \bar{U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k-G_1}^- \\ c_{k-G_2}^- \end{pmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad c_{k-G_1}^- = c_{k-G_2}^-$$

En résumé, en renommant $c^+ = |c_{k-G_1}^+|$ et $c^- = |c_{k-G_1}^-|$

$$\psi_{\pm}(x) = c^{\pm} \left(e^{i(k-G_1)x} \mp e^{i(k-G_2)x} \right) = c^{\pm} \left(e^{i\frac{\pi}{a}x} \mp e^{-i\frac{\pi}{a}x} \right) = \begin{cases} 2ic^+ \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) & \text{pour } \psi_+ \\ 2c^- \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) & \text{pour } \psi_- \end{cases}$$

Si on veut trouver une normalisation, on peut imposer la normalisation des fonctions d'onde pour un cristal de longueur $L = Na$. Les amplitudes $A_+ = 2ic^+$ et $A_- = 2c^-$ sont en général complexes, mais leurs modules $|A_+|$ et $|A_-|$ sont réels :

$$\begin{cases} \int_0^L \psi_+ \psi_+^* dx = 1 & \rightarrow \quad \psi_+ = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \\ \int_0^L \psi_- \psi_-^* dx = 1 & \rightarrow \quad \psi_- = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \end{cases}$$

- (d) Les densités de probabilité associées aux fonctions d'onde trouvées au point (c) sont :

$$\begin{cases} |\psi_+|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) \\ |\psi_-|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) \end{cases}$$

Elles sont représentées sur la figure ci-dessous avec le potentiel (en rouge). La densité de probabilité associée à la bande d'énergie inférieure (E_k^-), c'est-à-dire à l'état fondamental du système à deux niveaux, est celle qui est maximale sur les positions des atomes/ions, où le potentiel est négatif (attractif). L'état excité (à plus haute énergie) du système a le comportement inverse (densité de probabilité maximale entre les ions).

