

4.5 Fonction des Bloch :

Les travaux de Bloch ont montrés que l'onde associée aux électrons presque libres (soumis au potentiel du réseau) ne diffère de l'onde plane des électrons libres que par une modulation périodique ont la forme :

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

où la fonction $u_k(\vec{r})$ a la périodicité du réseau cristallin : $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$.

avec :

\vec{T} est un vecteur de translation du réseau,

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ est l'onde plane des électrons libres.

4.5.1 1^{ère} démonstration du théorème de Bloch :

Soit une chaîne linéaire d'atomes de période "a" et de longueur totale $L=N.a$.

N : nombre d'atomes.

$\psi(x)$ sont les fonctions d'ondes des électrons et soit T_a un opérateur de translation tel que :

$T_a\psi(x) = c\psi(x)$, c : valeur propre associée à T_a .

$T_a\psi(x) = \psi(x + a)$, car T_a : l'opérateur de translation.

$T_a\psi(x) = T_a\psi(x + a) = \psi(x + 2a) = T_{2a}\psi(x)$

Si on applique N fois T_a sur $\psi(x)$, $T_{Na}\psi(x) = \psi(x + Na) = C^N\psi(x)$ de même, en appliquant les conditions aux limites périodiques de B.V.K :

$\psi(x) = \psi(x + L) = \psi(x + Na)$, donc $C^N = 1$,

d'où, c est une racine N^{ème} de l'unité, $1 = e^{i2\pi n}$,

$c = e^{i\frac{2\pi}{N}n}$ (n : entier)

Il faut montrer que la fonction de Bloch : $\psi(x) = u(x)e^{ikx}$, satisfait à la condition $T_a\psi(x) = c\psi(x) = e^{i\frac{2\pi}{N}n}\psi(x)$.

$$e^{ikx} = e^{i\frac{2\pi}{N}n} \text{ car } k = \frac{2\pi}{L}n$$

$\psi(x) = u(x)e^{i\frac{2\pi}{Na}n.x}$, avec $u(x) = u(x + a)$

$T_a\psi(x) = \psi(x + a) = u(x + a)e^{i\frac{2\pi}{Na}n.(x+a)}$,

$T_a\psi(x) = [u(x)e^{i\frac{2\pi}{Na}n.x}]e^{i\frac{2\pi}{Na}n.a} = e^{i\frac{2\pi}{N}n}\psi(x)$, nous avons donc la relation de Bloch.

$T_a\psi(x) = c\psi(x)$, $c = e^{i\frac{2\pi}{N}n}$

Pour les électrons libres, les fonctions d'ondes des électrons sont de la forme : $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$

Ce modèle ne marche pas dans le cas des semi-conducteurs car, il ne tient pas compte de l'interaction électron-ions.

Lorsque $k = \pm \frac{\pi}{a}$ à la limite de la zone de Brillouin, la solution est une onde stationnaire a cause des réflexions sur les nœuds du réseau, avec les fonctions d'ondes : $\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{\pi}{a}x}$ et $\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{\pi}{a}x}$, on a construit deux ondes stationnaires : $\psi_+(x)$ et $\psi_-(x)$, la conséquence était que les potentiels du réseau créé une bande interdite en $\pm \frac{\pi}{a}$.

Il faut étudier l'équation d'onde lorsque le vecteur d'onde est quelconque. Etant donné que l'énergie potentielle $u(x)$ est périodique $u(x) = u(x + a)$, avec a vecteur fondamental du réseau, on peut développer $u(x)$ en série de Fourier sur tous les vecteurs \vec{G} du réseau réciproque sous la forme :

$$u(x) = \sum_G U_G e^{iG.x}$$

Les coefficients U_G tendent à décroître lorsque G croit. Suivant les approximations on ne retient que un ou deux coefficients U_G dans les calculs.

$u(x)$ est une fonction réelle $\sum_G U_G e^{iG.x} = \sum_G U_G^* e^{-iG.x}$, pour cela il faut $U_G^* = U_{-G}$, on choisi aussi $u(x)$ fonction pair $u(x) = u(-x)$, d'où :

$$\sum_G U_G e^{iG.x} = \sum_G U_G e^{-iG.x}$$

nous avons donc, $U_{-G} = U_G$, d'après les propriétés précédentes $U_{-G} = U_G = U_G^*$.

L'électron soumis au potentiel périodique obéit à l'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{p^2}{2m} + u(x) \right) \psi(x) = \left(\frac{p^2}{2m} + \sum_G U_G e^{iG.x} \right) \psi(x) = E\psi(x),$$

La fonction $\psi(x)$ satisfait aux conditions aux limites périodiques de B.V.K $\psi(x) = \psi(x + L)$, on peut aussi développer les fonctions $\psi(x)$ en série de Fourier sur le vecteur k du réseau réciproque :

$$\psi(x) = \sum_k c(k) e^{ik.x}, \text{ avec } k = \frac{2\pi}{L} n \text{ (n : entier)}$$

Tous les vecteurs d'ondes $k = \frac{2\pi}{L} n$ est contenu dans une solution $\psi(x)$, on montera que les autres vecteurs d'onde du $\psi(x)$ ont la forme $k + G$.

Le problème est donc déterminer les coefficients $c(k)$ et $\psi(x)$, en introduisant la fonction d'onde dans l'équation d'onde, l'énergie cinétique est :

$$\frac{p^2}{2m} \psi(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \sum_k c(k) e^{ikx},$$

on obtient,

$$\frac{p^2}{2m} \psi(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_k k^2 c(k) e^{ikx}$$

L'énergie potentielle :

$$\left(\sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = \sum_G \sum_k U_G c(k) e^{i(k+G)x}$$

Donc l'équation d'onde devient :

$$\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} k^2 c(k) e^{ikx} + \sum_G \sum_k U_G c(k) e^{i(k+G)x} = \sum_k c(k) e^{ikx} E$$

On peut simplifier cette équation en utilisant la propriété d'orthonormalisation sur les fonctions d'ondes en multipliant les deux membres de l'équation par $e^{-ik'x}$ et en intégre par rapport à x de 0 à L.

$$\text{si } k = k' \text{ on aura : } \int_0^L e^{-ik'x} \cdot e^{ikx} dx = L$$

$$\text{si } k \neq k', \text{ on aura : } \int_0^L e^{i(k-k')x} dx = \frac{1}{i(k-k')} (e^{i(k-k')L} - 1) = 0$$

L'équation d'onde est :

$$\frac{\hbar^2}{2m} k'^2 c(k') + \sum_G U_G c(k' - k) = E \cdot c(k')$$

Pour le deuxième terme l'intégrale n'est pas nulle si $k' = k + G$, d'où $k = k' - G$,

On remplace k' par k et on pose, $\lambda_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$,

$$(\lambda_k - E)c(k) + \sum_G U_G \cdot c(k - G) = 0$$

C'est l'équation centrale de l'électron soumis au potentiel périodique du réseau cristallin, qui est très importante dans la théorie des bandes d'énergie.

Nous avons transformé l'équation différentielle par un ensemble d'équations algébriques.

Lorsque les coefficients $c(k)$ sont déterminés, la fonction d'onde s'écrit :

$$\psi_k(x) = \sum_G c(k - G) e^{i(k-G)x}$$

L'équation centrale relie les coefficients $c(k_0)$ d'une onde plane e^{ik_0x} à l'ensemble des coefficients $c(k_0 - G)$ des autres ondes planes $e^{i(k_0-G)x}$.

k_0 est un vecteur d'onde défini par les conditions de B.V.K. ($k_0 = \frac{2\pi}{L} n$).

On choisit k_0 dans la première zone de Brillouin, à une dimension entre $-\frac{\pi}{a}$ et $+\frac{\pi}{a}$, dans ce cas les vecteurs $k_0 - G$ sont à l'intérieur de la première zone de Brillouin.

4.5.2 2^{ème} démonstration du théorème de Bloch :

$$\psi_k(x) = \sum_G c(k - G) e^{i(k-G)x} = \left[\sum_G c(k - G) e^{i(-G)x} \right] e^{ikx}$$

On appelant $U_k(x) = \sum_G c(k - G) e^{i(-G)x}$,

d'où ;

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

$U_k(x)$ Représente un développement en série de Fourier sur les vecteurs \vec{G} du réseau réciproque, elle a la périodicité du réseau cristallin, $U_k(x) = U_k(x + T)$,

$$U_k(x + T) = \sum_G c(k - G) e^{-iG(x+T)} = \left[\sum_G c(k - G) e^{-iGx} \right] e^{-iG.T}$$

Puisque ; $e^{-iG.T} = 1$, on aura :

$$U_k(x + T) = U_k(x)$$

Les fonctions propres des électrons dans le potentiel périodique du réseau ont la forme de produit d'une onde plane $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ par une fonction $U_k(\vec{r})$, ayant la périodicité du réseau.

$$\psi_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Remarques :

Si on applique une translation \vec{T} à la fonction de Bloch :

$$T\psi_k(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r} + \vec{T}) = U_k(\vec{r} + \vec{T}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{T})}$$

d'où ;

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \left(U_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right) = U_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}}$ est le facteur de phase par lequel est multipliée une fonction de Bloch quand nous effectuons une translation \vec{T} et aussi la valeur propre de l'opérateur de translation.

Si le potentiel du réseau est nul, l'équation centrale donne :

$(\lambda_k - E)c(k) = 0$, tous les coefficients $c(k - G)$ sont nuls sauf $c(k)$ et par conséquent $u_k(\vec{r})$ est constant, comme dans le cas des électrons libres : $\psi_k(\vec{r}) = A \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ avait une signification physique.

$$\vec{p}\psi_k(\vec{r}) = -i\hbar\vec{\nabla}\psi_k(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r})$$

$\psi_k(\vec{r})$ sont des fonctions propres de l'opérateur quantité de mouvement.

$\vec{p} = \hbar\vec{k} = m\vec{V}$, \vec{V} et \vec{k} sont colinéaires.

Dans le cas des fonctions de Bloch :

$$p\psi_k(\vec{r}) = -i\hbar\vec{\nabla} \left[U_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] = \hbar\vec{k}U_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - i\hbar e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\nabla} U_k(\vec{r}),$$

ce qui donne :

$$p\psi_k(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}) - i\hbar e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\nabla} U_k(\vec{r}),$$

$\psi_k(\vec{r})$ ne sont pas des fonctions propres de p , la vitesse des électrons n'est pas colinéaire au vecteur \vec{k} , la quantité $\hbar\vec{k}$ est appelée moment cristallin, \vec{k} joue un rôle dans les lois de conservation pour les collisions des électrons dans le réseau.

4.5.3 Solution de l'équation centrale :

L'équation centrale $(\lambda_k - E)c(k) + \sum_G U_G \cdot c(k - G) = 0$, elle représente un ensemble d'équations algébriques linéaires relient les coefficients $c(k - G)$ pour un certain nombre de vecteurs du réseau réciproque.

Soit \vec{g} le plus petit des vecteurs de \vec{G} , on suppose que l'énergie potentielle ne possède qu'une seule composante de Fourier $U_g = U_{-g}$ noté U .

En ne retenant que les coefficients $c(k_0 - 2g)$, $c(k_0 - g)$, $c(k_0)$, $c(k_0 + g)$? $c(k_0 + 2g)$ et en négligeant toutes les autres coefficients on obtient le système d'équation suivant :

$$(\lambda_k - E)c(k) + \sum_G U_G \cdot c(k - G) = 0$$

Premier cas :

$$k = k_0 - 2g$$

$$(\lambda_{k_0-2g} - E)c(k_0 - 2g) + U_{-g}c(k_0 - 2g + g) + U_{+g}c(k_0 - 2g - g) = 0$$

Deuxième cas :

$$k = k_0 - g$$

$$(\lambda_{k_0-g} - E)c(k_0 - g) + U_{-g}c(k_0 - g + g) + U_{+g}c(k_0 - g - g) = 0$$

Troisième cas :

$$k = k_0$$

$$(\lambda_{k_0} - E)c(k_0) + U_{-g}c(k_0 + g) + U_{+g}c(k_0 - g) = 0$$

Quatrième cas :

$$k = k_0 + g$$

$$(\lambda_{k_0+g} - E)c(k_0 + g) + U_{-g}c(k_0 + g + g) + U_{+g}c(k_0 + g - g) = 0$$

Cinquième cas :

$$k = k_0 + 2g$$

$$(\lambda_{k_0+2g} - E)c(k_0 + 2g) + U_{-g}c(k_0 + 2g + g) + U_{+g}c(k_0 + 2g - g) = 0$$

d'où ;

$$\begin{pmatrix} (\lambda_{k_0-2g} - E) & U & 0 & 0 & 0 \\ U & (\lambda_{k_0-g} - E) & U & 0 & 0 \\ 0 & U & (\lambda_{k_0} - E) & U & 0 \\ 0 & 0 & U & (\lambda_{k_0+g} - E) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U & (\lambda_{k_0+2g} - E) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c(k_0 - 2g) \\ c(k_0 - g) \\ c(k_0) \\ c(k_0 + g) \\ c(k_0 + 2g) \end{pmatrix} = 0$$

Le système possède des solutions si le déterminant est nul. Pour une valeur de k_0 choisie dans la première zone de Brillouin. Chaque racine E_k se situe dans une bande d'énergie différente. On choisit k_0 dans la première zone de Brillouin, la solution du déterminant donne un ensemble de valeurs propres de l'énergie E_{n,k_0} , n permet de repéré la bande.

Si on choisi \vec{k} à l'extérieur de la première zone de Brillouin, avec $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{G}$, on obtient à partir de l'équation centrale de même ensemble d'équations dans l'ordre différent, mais avec le même le spectre d'énergies. Toutes les branches d'énergie sont tracées dans toutes les zones.

Le schéma des zones réduites consiste à tracer toutes les branches d'énergie dans la première zone de Brillouin.

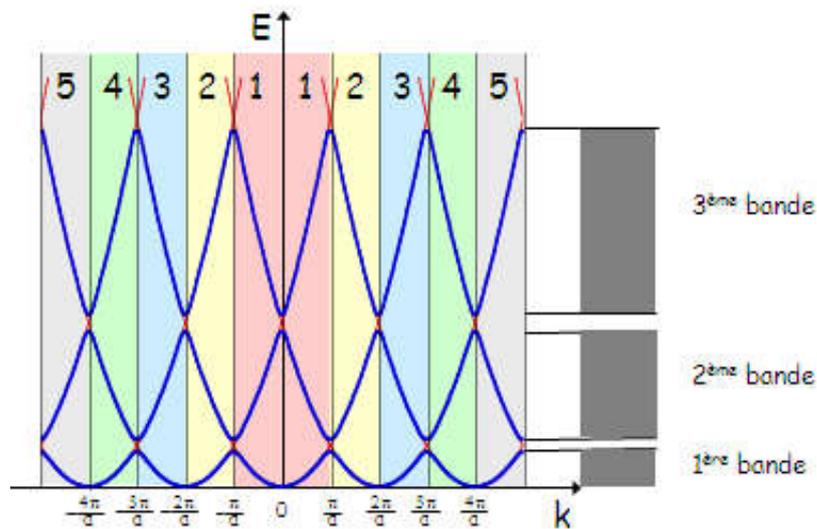


Fig. Schéma de zone étendue.

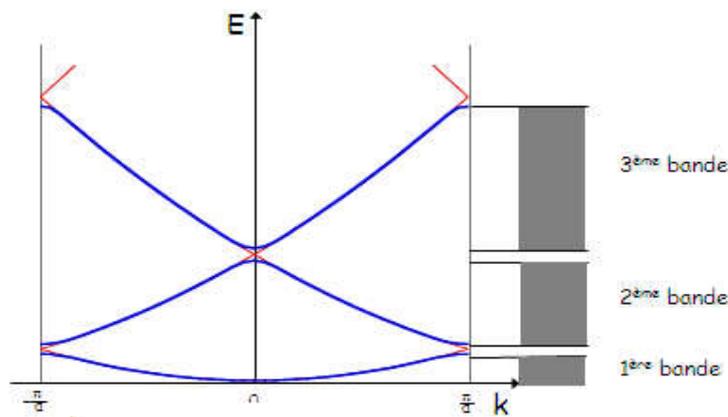


Fig. Schéma de zone réduite

4.5.4 Approximation du réseau vide :

En représente les énergies de l'électron libre dans la première zone de Brillouin, on sait que $E(k') = \frac{\hbar^2}{2m} k'^2$, si k' n'est pas dans la première zone de Brillouin, on peut trouver un vecteur \vec{G} du réseau réciproque tel que :

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$$

avec \vec{k} appartenant à la première zone.

L'énergie peut alors s'écrire :

$$E(\vec{k}) = E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2]$$

Considérons un réseau cubique simple, supposons que l'on souhaite exprimer l'énergie en fonction du vecteur d'onde \vec{k} dans la direction [001], c'est-à-dire $E(k_x, 0, 0)$.

$$E(k_x, 0, 0) = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x + G_x)^2 + (G_y)^2 + (G_z)^2]$$

Bande d'énergie	$\frac{a}{2\pi} \cdot G$	$\frac{2m}{\hbar^2} E(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0})$	$\frac{2m}{\hbar^2} E(k_x, \mathbf{0}, \mathbf{0})$
1	000	0	k_x^2
2	100	$4 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$\left(k_x + \frac{2\pi}{a}\right)^2$
3	$\bar{1}00$	$4 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$\left(k_x - \frac{2\pi}{a}\right)^2$
4, 5, 6, 7	000, 0 $\bar{1}$ 0, 001, 00 $\bar{1}$	$4 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$k_x^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$
8, 9, 10, 11	110, 101, 1 $\bar{1}$ 0, 10 $\bar{1}$	$8 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$\left(k_x + \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$
12, 13, 14, 15	$\bar{1}10, \bar{1}01, \bar{1}\bar{1}0, \bar{1}0\bar{1}$	$8 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$\left(k_x - \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$
16, 17, 18, 19	011, 0 $\bar{1}$ 1, 01 $\bar{1}$, 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	$8 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$	$k_x^2 + 2 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$

4.5.5 Solution de l'équation centrale sur la limite de zone :

On considère que l'énergie potentielle n'a qu'une seule composante de Fourier ($U_g = U_{-g} = U$). Considérons d'abord la fonction d'onde ayant un vecteur d'onde exactement à la limite de zone en $\frac{G}{2}$.

$$k^2 = \left(\frac{G}{2}\right)^2$$

et

$$(k - G)^2 = \left(\frac{G}{2} - G\right)^2 = \left(\frac{G}{2}\right)^2$$

à la limite de zone, l'énergie cinétique des deux composantes de l'onde $e^{ik_x x}$ et $e^{i(k-G)x}$,

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

d'où ;

$(\lambda_k - E)c(k) + \sum_G U_G c(k - G) = 0$, dans le calcul nous ne retenons que les coefficients $c\left(\frac{G}{2}\right)$ et $c\left(-\frac{G}{2}\right)$ on aura :

$$\begin{cases} \left(\lambda_{\frac{G}{2}} - E\right) c\left(\frac{G}{2}\right) + U_{+G} c\left(\frac{G}{2} - G\right) + U_{-G} c\left(\frac{G}{2} + G\right) = 0 \\ \left(\lambda_{-\frac{G}{2}} - E\right) c\left(-\frac{G}{2}\right) + U_{+G} c\left(-\frac{G}{2} - G\right) + U_{-G} c\left(-\frac{G}{2} + G\right) = 0 \end{cases}$$

on obtient,

$$\begin{cases} \left(\lambda_{\frac{G}{2}} - E\right) c\left(\frac{G}{2}\right) + U \cdot c\left(-\frac{G}{2}\right) = 0 \\ \left(\lambda_{-\frac{G}{2}} - E\right) c\left(-\frac{G}{2}\right) + U \cdot c\left(\frac{G}{2}\right) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{pmatrix} \lambda - E & U \\ U & \lambda - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c\left(\frac{G}{2}\right) \\ c\left(-\frac{G}{2}\right) \end{pmatrix} = 0$$

La solution est :

$$(\lambda - E)^2 - U^2 = 0 \Rightarrow \lambda - E = \pm U$$

$$E = \lambda - U = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2}\right)^2 - U$$

ou bien,

$$E = \lambda + U = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2}\right)^2 + U$$

L'énergie a deux racines, l'une supérieure de U à l'énergie des électrons libres, l'autre lui est inférieure de U . Par conséquent l'énergie potentielle $\sum_G U_G e^{iGx} = U e^{iGx} + U e^{-iGx} = 2U \cos(G \cdot x)$ a créé une bande interdite de largeur $2U$ à la limite de zone au $\pm \frac{G}{2}$.

Le rapport entre les coefficients $c\left(\frac{G}{2}\right)$ et $c\left(-\frac{G}{2}\right)$ peut se déduire de la manière suivante :

$$\begin{cases} (\lambda - E)c\left(\frac{G}{2}\right) + U \cdot c\left(-\frac{G}{2}\right) = 0 \\ (\lambda - E)c\left(-\frac{G}{2}\right) + U \cdot c\left(\frac{G}{2}\right) = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{c\left(\frac{G}{2}\right)}{c\left(-\frac{G}{2}\right)} = \frac{U}{E - \lambda} = \frac{U}{\pm U} = \pm 1 =$$

Le développement de Fourier de $\psi(x)$ a donc les deux solutions :

$\psi(x) = e^{i\frac{G}{2}x} \pm e^{-i\frac{G}{2}x}$, cette solution est identique à la fonction $\psi_{\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{G}{2}x} + \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{G}{2}x} \right)$ décrite dans le paragraphe 4.2.

4.5.6 Solution approchée près de limite de zone :

Nous utilisons une approximation à deux composantes avec la fonction :

$$\psi(x) = c(k)e^{ikx} + c(k - G)e^{i(k-G)x}$$

d'après l'équation centrale : $(\lambda_k - E)c(k) + \sum_G U_G c(k - G) = 0$, on aura :

$$\begin{cases} (\lambda_k - E)c(k) + U_{+G}c(k - G) + U_{-G}c(k + G) = 0 \\ (\lambda_{k-G} - E)c(k - G) + U_{+G}c(k - 2G) + U_{-G}c(k) = 0 \end{cases}$$

d'où,

$$\begin{cases} (\lambda_k - E)c(k) + U_{+G}c(k - G) = 0 \\ (\lambda_{k-G} - E)c(k - G) + U_{-G}c(k) = 0 \end{cases}$$

Ces équations ont une solution si :

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - E & U \\ U & \lambda_{k-G} - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (\lambda_k - E)(\lambda_{k-G} - E) - U^2 = 0$$

on obtient ;

$$E^2 - (\lambda_{k-G} + \lambda_k)E + \lambda_k \lambda_{k-G} - U^2 = 0$$

L'énergie a deux racines :

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) \pm \sqrt{\left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + U^2 \right]}$$

Chacune d'elles décrit une bande d'énergie, dans la limite de zone.

