



Physique des solides

Une introduction

Jean-michel.gillet@centralesupelec.fr



Electrons : théorie des bandes

1. Schrödinger et potentiel périodique
 1. Fonctions de Bloch
 2. Théorème de Bloch
2. Electrons presque libres



1. Fonctions de Bloch

Electrons dans un potentiel périodique

$$\hat{H} = \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

et $\hat{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{V}(\mathbf{r}) \quad \mathbf{R} \in \text{Réseau de Bravais}$



1. Fonctions de Bloch

Electrons dans un potentiel périodique

$$\hat{H} = \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

et $\hat{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{V}(\mathbf{r})$ $\mathbf{R} \in \text{Réseau de Bravais}$

BvK $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \psi(\mathbf{r})$ $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \neq \psi(\mathbf{r})$



1. Fonctions de Bloch

Electrons dans un potentiel périodique

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

\uparrow
R.R.

et $\hat{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{V}(\mathbf{r})$

BvK $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \psi(\mathbf{r})$



1. Fonctions de Bloch

Electrons dans un potentiel périodique

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

\mathbf{q}
↓

$$q_i = n_i \frac{2\pi}{L_i}$$

**Tous les vecteurs
d'onde possibles**

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

\mathbf{G}
↑
R.R.

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{a}_1^* + n_2 \mathbf{a}_2^* + n_3 \mathbf{a}_3^*$$



1. Fonctions de Bloch

Electrons dans un potentiel périodique

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{\mathbf{G} \\ \uparrow \\ \text{R.R.}}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$
$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ \uparrow \\ \text{1 Z.B.}}} \sum_{\substack{\mathbf{G} \\ \uparrow \\ \text{R.R.}}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$
$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{a}_1^* + n_2 \mathbf{a}_2^* + n_3 \mathbf{a}_3^*$$



1. Fonctions de Bloch

Electrons dans un potentiel périodique

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{\mathbf{G} \\ \uparrow \\ \text{R.R.}}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \underbrace{\sum_{\substack{\mathbf{G} \\ \nearrow \\ \text{R.R.}}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}}_{u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})}$$

1 Z.B. $\nearrow \mathbf{k}$

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{a}_1^* + n_2 \mathbf{a}_2^* + n_3 \mathbf{a}_3^*$$




1. Fonctions de Bloch

Electrons dans un potentiel périodique

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \underbrace{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}_{\text{Fonction de Bloch}}$$

1 Z.B. 

Fonction
de Bloch

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

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



1. Fonctions de Bloch

Orthogonalité des fonctions de Bloch

$$\int \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3 r = \int \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d^3 r$$

$\forall \mathbf{R} \in \text{Réseau de Bravais}$

Fonction de Bloch $\Rightarrow \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$



1. Fonctions de Bloch

Orthogonalité des fonctions de Bloch

$$\int \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3r = e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}} \int \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3r$$

$\forall \mathbf{R} \in \text{Réseau de Bravais}$

Fonction de Bloch $\Rightarrow \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$



1. Fonctions de Bloch

Orthogonalité des fonctions de Bloch

$$\int \phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d^3 r = \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}, G \quad \text{Orthogonales dans la 1Z.B.}$$

$\forall \mathbf{R} \in \text{Réseau de Bravais}$

Fonction de Bloch $\Rightarrow \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$



2. Théorème de Bloch

Les fonctions propres du Hamiltonien d'électrons dans un potentiel périodique sont des fonctions de Bloch.

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$





2. Théorème de Bloch

Electrons dans un potentiel périodique

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$

1 Z.B.  **R.R.** 

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}}$$



2. Théorème de Bloch

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} = 0$$

1 Z.B.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad \hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}}$$

1 Z.B. **R.R.**



2. Théorème de Bloch

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} = 0$$

1 Z.B.

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}''} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}'' - \mathbf{G}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}'') \cdot \mathbf{r}} = 0$$

Partout !



2. Théorème de Bloch

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G} - \mathbf{G}'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}'} = 0$$



Les vecteurs équivalents par une translation du R.R sont couplés.

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad \text{Partout !}$$
$$+ \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G} - \mathbf{G}'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} = 0$$



2. Théorème de Bloch

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_1|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_1} + \sum_{\mathbf{G}' = \mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{G}_3, \dots} V_{\mathbf{G}_1 - \mathbf{G}'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}'} = 0$$
$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_2|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_2} + \sum_{\mathbf{G}' = \mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{G}_3, \dots} V_{\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}'} = 0$$
$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_3|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_3} + \sum_{\mathbf{G}' = \mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{G}_3, \dots} V_{\mathbf{G}_3 - \mathbf{G}'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}'} = 0$$

⋮



2. Théorème de Bloch

$$\begin{pmatrix}
 \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_1|^2 - \varepsilon \right) & & & & \\
 & V_{\mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_2} & & & \\
 & & \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_2|^2 - \varepsilon \right) & & \\
 & & & V_{\mathbf{G}_1 - \mathbf{G}_3 \dots} & \\
 & & & & \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_3|^2 - \varepsilon \right) \dots \\
 & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 & \dots & \dots & \dots & \dots
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_1} \\
 c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_2} \\
 c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_3} \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots
 \end{pmatrix} = 0$$



2. Théorème de Bloch


$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G} - \mathbf{G}'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}'} = 0$$

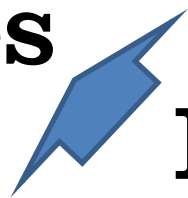


Les vecteurs équivalents par une translation du R.R sont couplés.



Bandes d'énergies

 $\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$ **indice de bande**



Pour une valeur de \mathbf{k} il y a plusieurs énergies propres.



2. Théorème de Bloch

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G} - \mathbf{G}'} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}'} = 0$$



Les vecteurs équivalents par une translation du R.R sont couplés.




$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$


Les fonctions de Bloch sont solutions !



3. Electrons presque libres

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\mathbf{r}) \quad \hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$


perturbation


$$\phi_{\mathbf{q}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad \varepsilon_{\mathbf{q}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$



3. Electrons presque libres

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(1)} = \langle \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} \rangle$$

$$|\phi_{\mathbf{q}}^{(1)}\rangle = \sum_{\mathbf{q}'} \frac{\langle \phi_{\mathbf{q}'}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{q}'}^{(0)}} |\phi_{\mathbf{q}'}^{(0)}\rangle$$


$$\phi_{\mathbf{q}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$



3. Electrons presque libres

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(1)} = \langle \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} \rangle$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{q}'} \frac{\left| \langle \phi_{\mathbf{q}'}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} \rangle \right|^2}{\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{q}'}^{(0)}}$$


$$\phi_{\mathbf{q}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$



3. Electrons presque libres

EXO

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(1)} = \langle \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} \rangle = \boxed{V_0}$$

$$|\phi_{\mathbf{q}}^{(1)}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} \frac{\boxed{V_{\mathbf{G}}}}{\boxed{\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^{(0)}}} |\phi_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^{(0)}\rangle$$

$$\phi_{\mathbf{q}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$



3. Electrons presque libres

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(1)} = \langle \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{\mathbf{q}}^{(0)} \rangle$$

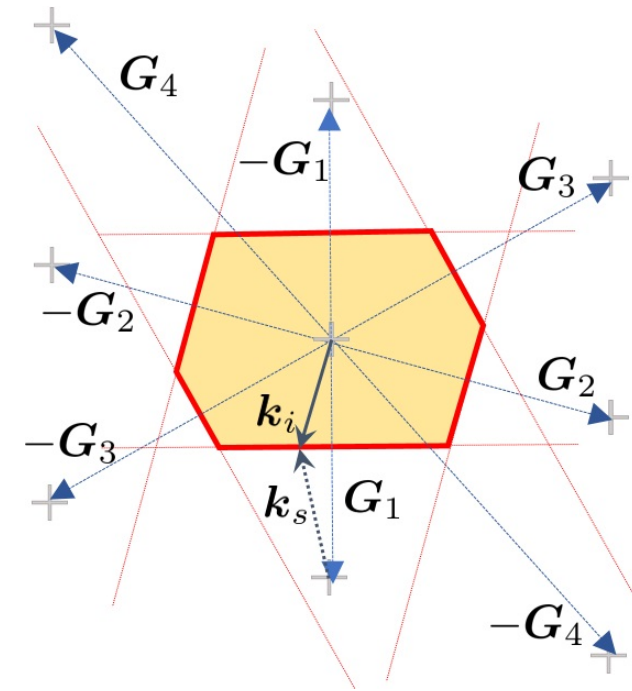
$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{G}} \frac{|V_{\mathbf{G}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(0)} - \varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^{(0)}} \quad \curvearrowright$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^{(0)} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{q} - \mathbf{G}|^2}{2m}$$



3. Electrons presque libres



$$\epsilon_q^{(2)} = \sum_G \frac{|V_G|^2}{\epsilon_q^{(0)} - \epsilon_{q-G}^{(0)}} \quad \curvearrowright$$

$$\mathbf{q} \cdot \frac{\mathbf{G}}{G} = \frac{G}{2}$$



$$|\mathbf{q} - \mathbf{G}|^2 = |\mathbf{q}|^2$$



3. Electrons presque libres

$$\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \varepsilon_q \right) c_q + V_G c_{q-G} = 0$$

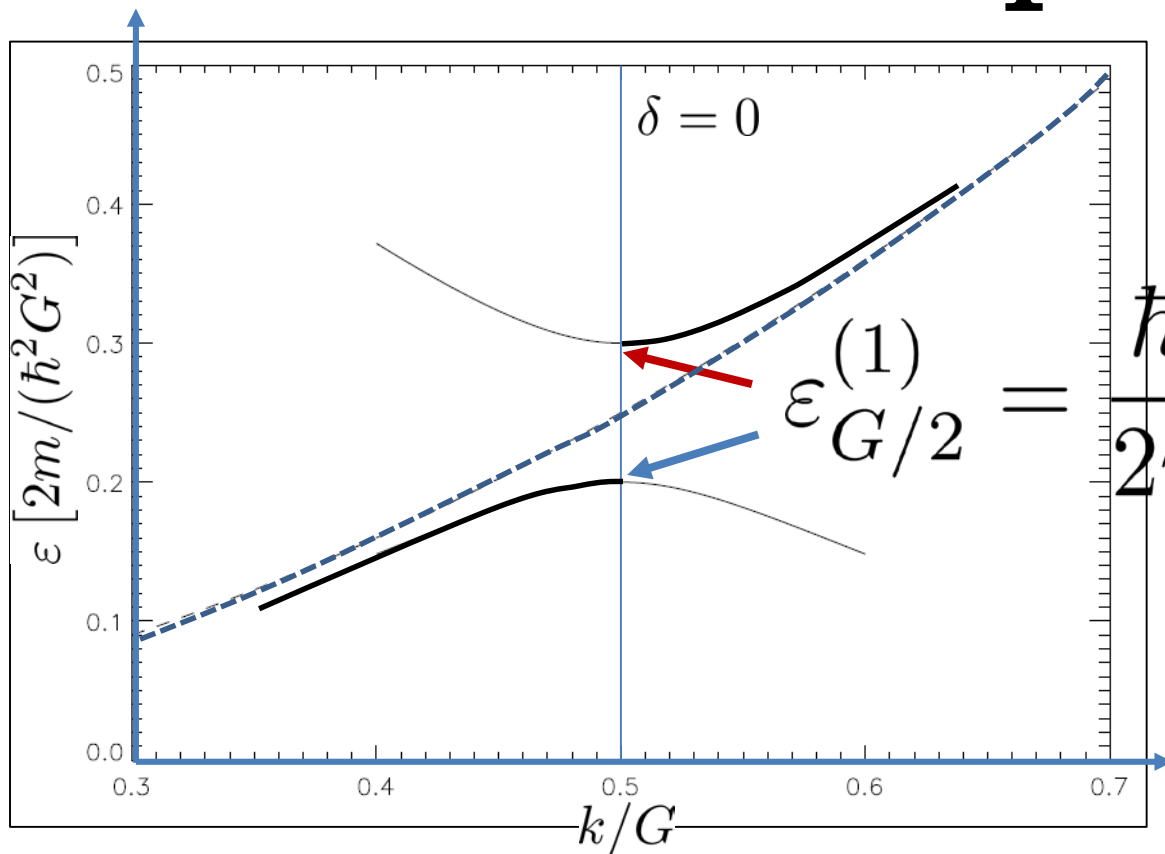
$$\left(\frac{\hbar^2 |\mathbf{q} - \mathbf{G}|^2}{2m} - \varepsilon_q \right) c_{q-G} + V_{-G} c_q = 0$$

$$\delta = \frac{G}{2} - q$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}, \pm}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{G^2}{4} + \delta^2 \pm \sqrt{(G\delta)^2 + \left(\frac{V_G}{\hbar^2 / (2m)} \right)^2} \right]$$



3. Electrons presque libres



$$\varepsilon_{G/2}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} \right)^2 \pm |V_G|$$

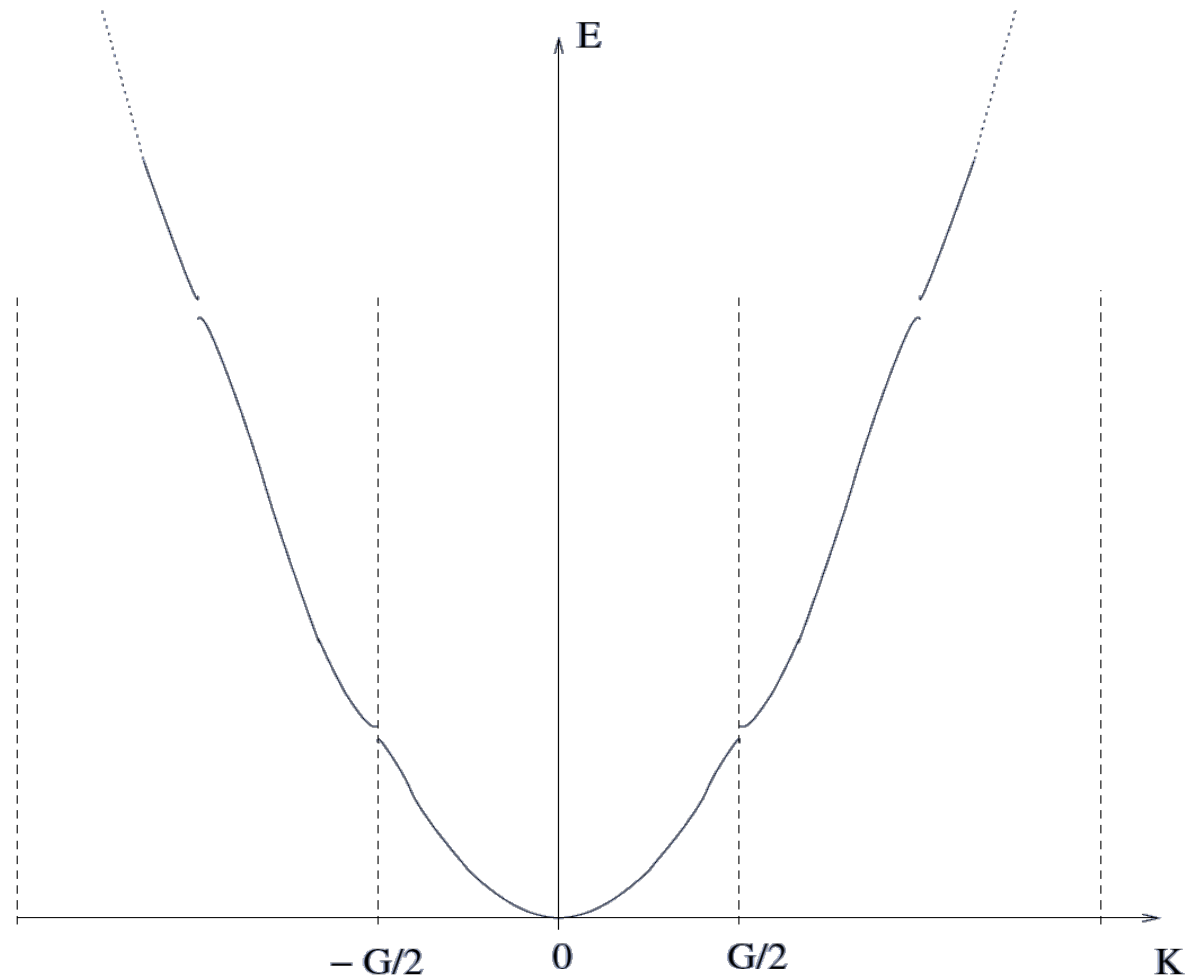
$$\delta = \frac{G}{2} - q$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}, \pm}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{G^2}{4} + \delta^2 \pm \sqrt{(G\delta)^2 + \left(\frac{V_G}{\hbar^2/(2m)} \right)^2} \right]$$



3. Electrons presque libres

Zone étendue

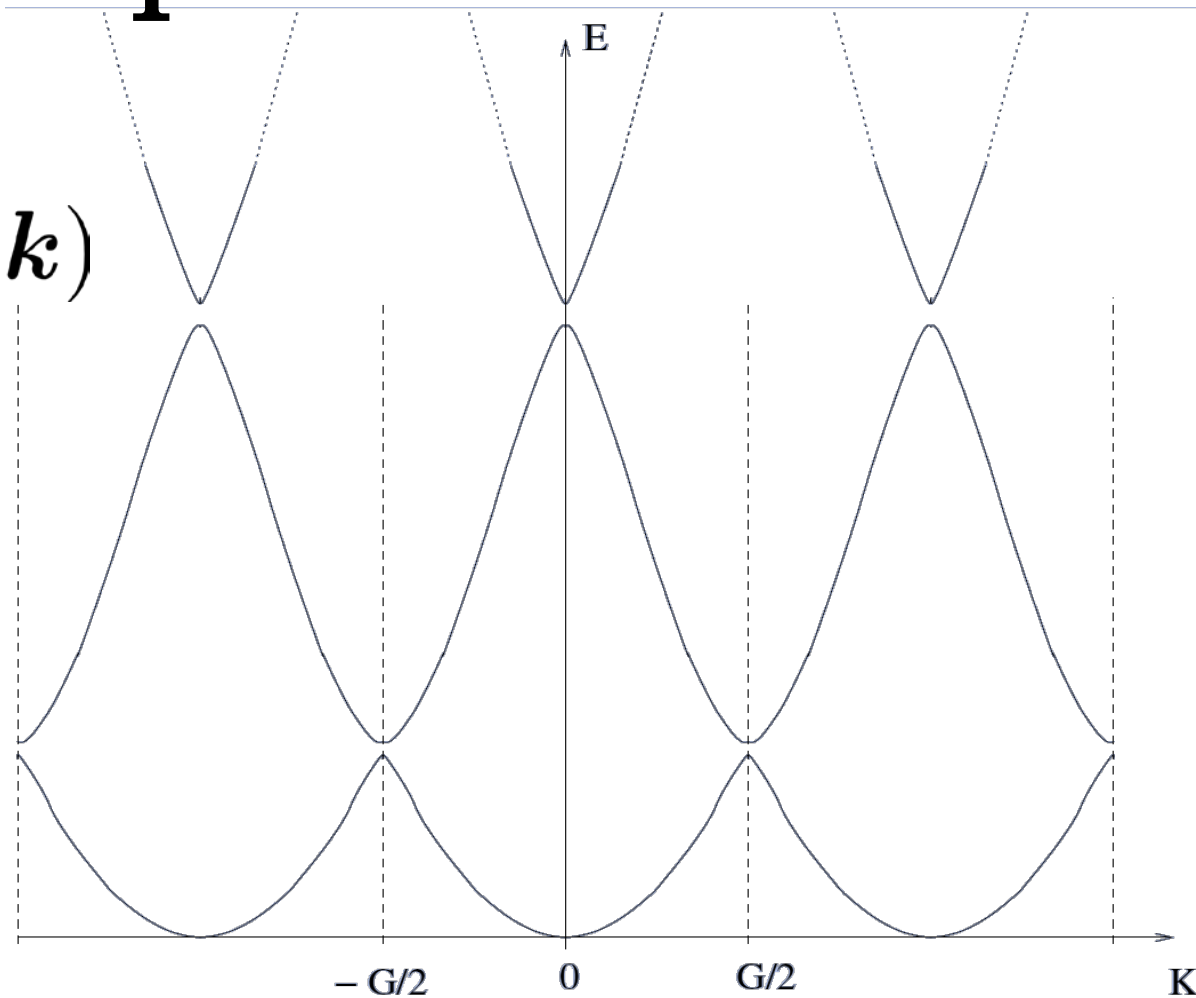




3. Electrons presque libres

Zone périodique

$$\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$$





3. Electrons presque libres

Zone réduite

