Schéma des bandes sur la base des ondes planes

Professeur Abdelali Rahmani
Master de Physique des Appliquée et Ingénierie Physique 2019/2020
Université MY Ismaïl, Faculté des Sciences

Contents

1 Ondes planes **2**

2 Electron libre **2**

2.1 Modèle à 1D . . . 3

2.2 Modèle à 3D: cfc . . . 3

3 Electron presque libre **5**

3.1 Equation centrale . . . 6

3.2 Solution dans le cas non dégénéré . . . 7

3.3 Solution dans le cas dégénéré . . . 8

3.4 Fonction d'onde en limite de ZB . . . 10

3.5 Application au réseau cristallin . . . 11

1 Ondes planes

Dans ce chapitre, on aborde la détermination des courbes de dispersion des énergies dans les 3 dimensions de l'espace. Pour cela on se limite á l'étude à la 1ère zone de Brillouin. On considerera l'électron comme une particule libre décrite par une onde plane dans le réseau cristallin. Ceci dans le but d'établir le schéma des bandes. Afin de tenir compte de l'interaction de l'électron avec le réseau on a recours au modèle de l'électron presque libre. Ce modèle permet d'apporter des corrections sachant que le potentiel du réseau est considéré comme une perturbation (levée de dégénérescences, gap, etc...).

2 Electron libre

Si l'on considère que le potentiel cristallin est très faible, on peut adopter l'approximation de l'électron libre dans ce cristal dont le potentiel serait nul et l'on a la relation

$$E(\vec{k_i}) = \frac{\hbar^2 \vec{k_i}^2}{2m} \tag{1}$$

Cette étude peut-être restreinte à la 1ère zone de Brillouin puisque tout vecteut $\vec{k_i}$ peut s'écrire comme la somme d'un vecteur d'onde $\vec{k}$ appartenant à la 1ère ZB et d'un vecteur $\vec{K_i}$ appartenant au réseau réciproque. On dit alors que $\vec{k}$ et $\vec{k_i}$ sont des vecteurs équivalents (exemples de ces vecteurs sur la figure 1).

Le schéma des bandes peut-être étudié en fixant $\vec{K_i}$, et en faisant varier $\vec{k}$ dans la 1ère ZB. $\forall \vec{k_i}$, on écrit

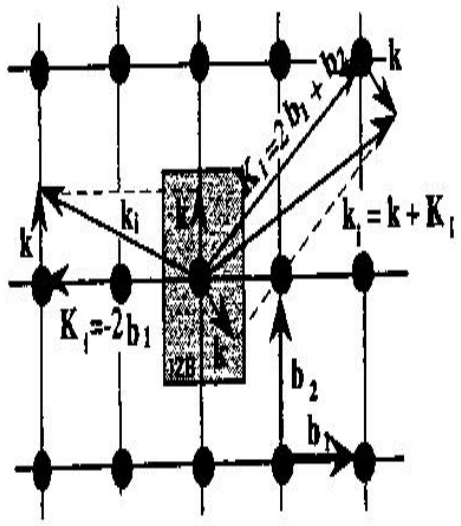


FIG. 1 – *Représentation bidimensionnelle de vecteurs équivalents*

alors l'énergie de l'électron avec $\vec{k}$ comme variable et $\vec{K_i}$ comme paramètres

$$E(\vec{k_i}) = \frac{\hbar^2(\vec{k}+\vec{K_i})^2}{2m} \tag{2}$$

2.1 Modèle à 1D

On fixe la direction de $\vec{K_i}$ en l'imposant identique à $\vec{k_i}$. Le vecteur $\vec{k}$ de la 1ère ZB aura aussi cette direction. La figure 2, représente le schéma de bandes restreint à la 1ère ZB

En pointillés la courbe de dispersion de l'électron libre et en trait plein le schéma de bandes pour $K =$

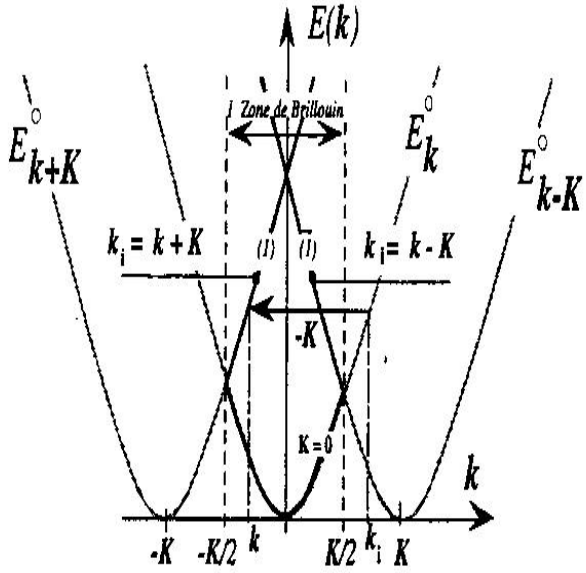


FIG. 2 – *Courbe de dispersion à une dimension : modèle de l'électron libre*

$0, Ket - K$.

2.2 Modèle à 3D: cfc

Le vecteur d'onde $\vec{k}$ de la 1ère ZB est défini dans la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. On considère $\vec{K}$ défini par les indices de Miller tel que:

$$\vec{K} = h\vec{b_1} + k\vec{b_2} + l\vec{b_3} \tag{3}$$

avec

$$\vec{b_1} = \frac{2\pi}{a}(\vec{y}+\vec{z}-\vec{x}), \vec{b_2} = \frac{2\pi}{a}(\vec{z}+\vec{x}-\vec{y}), \vec{b_3} = \frac{2\pi}{a}(\vec{x}+\vec{y}-\vec{z}) \tag{4}$$

D'où l'on extrait les coordonnées de $\vec{K}$ dans la base orthonormée:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{a}[(-h+k+l)\vec{x} + (h-k+l)\vec{y} + (h+k-l)\vec{z}] = \frac{2\pi}{a}(\alpha, \beta, \gamma) \tag{5}$$

On s'intéresse maintenant à la direction particulière Λ, allant du point Γ au point L, et pour laquelle le vecteur d'onde non équivalent a pour coordonnées:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(x, x, x), 0 \leq x \leq \frac{1}{2} \tag{6}$$

- Etude de la bande correspondant à $\vec{K} = \vec{0}$.

Selon l'expression (2), l'énergie de l'électron devient:

$$E(\vec{k} + \vec{0}) = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}(x\vec{x} + x\vec{y} + x\vec{z}) + \vec{0}] \tag{7}$$

On en déduit alors les énergies limites ($x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$), à savoir:

$$E_\Gamma = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2[(0\vec{x} + 0\vec{y} + 0\vec{z})]^2 \tag{8}$$

et

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2[(\frac{1}{2}\vec{x} + \frac{1}{2}\vec{y} + \frac{1}{2}\vec{z})]^2 = \frac{3}{4}\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2 \tag{9}$$

La figure 3 est une représentation de l'énergie dans les directions λ , Δ et Σ.

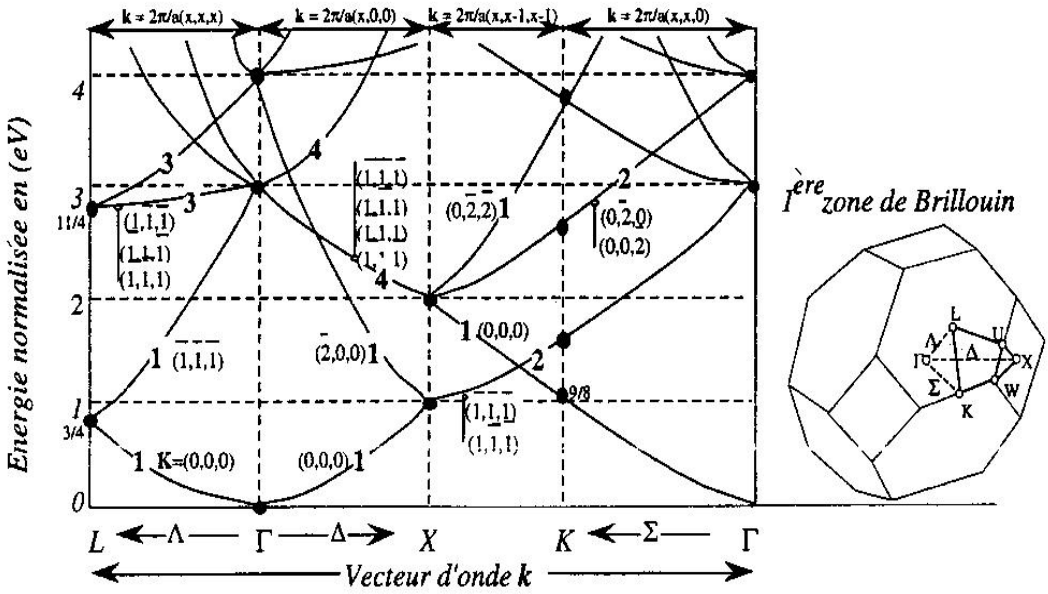


FIG. 3 – *Schéma de bandes restreint à la 1ère ZB du réseau cfc*

- Etude de la bande correspondant à $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})$

L'énergie de l'électron et ce pour $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$ devient:

$$E(\vec{k} + (\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})) = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2[((x-1)\vec{x} + (x-1)\vec{y} + (x-1)\vec{z})]^2 \tag{10}$$

dont les valeurs aux limites de zone sont respectivement:

$$E_\Gamma = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2[-\vec{x} - \vec{y} - \vec{z})]^2 = 3\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2 \tag{11}$$

et

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2[\frac{1}{2}\vec{x} + \frac{1}{2}\vec{y} + \frac{1}{2}\vec{z}]^2 = \frac{3}{4}\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2 \tag{12}$$

On note que les bandes $\vec{K} = \vec{0}$ et $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})$ ont E_L comme point commun.

- Etude pour: $\vec{K} = \frac{2\pi}{a}(1, \bar{1}, \bar{1}), \vec{K} = \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, 1, \bar{1}) et \vec{K} = \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, \bar{1}, 1)$

Pour les 3 valeurs de $\vec{K}$ et pour $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$, l'énergie de l'électron s'écrit:

$$E(\vec{k} + \vec{K}) = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2[((x \pm 1)\vec{x} + (x \pm 1)\vec{y} + (x \pm 1)\vec{z})]^2 \tag{13}$$

dont les valeurs aux limites de zone sont :

$$E_\Gamma = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2[\pm\vec{x} \pm \vec{y} \pm \vec{z})]^2 = 3\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2 \tag{14}$$

et

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2[(\frac{1}{2} \pm 1)\vec{x} + (\frac{1}{2} \pm 1)\vec{y} + (\frac{1}{2} \pm 1)\vec{z}]^2 = \frac{11}{4}\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}]^2 \tag{15}$$

A ces 3 valeurs $\vec{K}$ correspond une et une seule bande. C'est une bande 3 fois dégénérée.
En tracant un nombre suffisant de bandes d'énergie dans la 1ère ZB selon la méthode précédente, on obtient le schéma des bandes du cristal dans le cadre de l'approximation de l'électron libre.
A partir de cette approximation, seul le paramètre de maille permet de dissocier un cristal d'un autre. En d'autres termes, deux cristaux ayant la même maille (même nature et même dimension) auraient le même schéma de bandes (à cause de l'approximation de l'électron libre). Cette méthode montre sa limite quant à l'absence de bandes interdites. Afin d'apporter une correction, on tient compte du potentiel cristallin considéré comme une perturbation par rapport au modèle de l'électron libre.

3 Electron presque libre

Ce modèle prend en compte le potentiel périodique du réseau cristallin $V(\vec{r})$. Ce dernier est considéré comme une perturbation: l'énergie cinétique des électrons est très grande devant l'énergie potentielle apportée par $V(\vec{r})$.

3.1 Equation centrale

Dans cette approche, on considère que la fonction d'onde de l'électron est une fonction de Bloch telle que

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{16}$$

avec

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}_i} A_{\vec{K}_i} e^{i\vec{K}_i.\vec{r}} \tag{17}$$

où la fonction d'essai est une série d'ondes planes

$$A_{\vec{K}_i} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{-i\vec{K}_i.\vec{r}}d\vec{r} \tag{18}$$

On décompose le potentiel V en série de Fourier sur la base des $\vec{K}$ comme dans le cas des $u_{\vec{k}}$, et l'on a:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}_j} B_{\vec{K}_j} e^{i\vec{K}_j.\vec{r}} \tag{19}$$

où les coefficients $B_{\vec{K}_j}$ supposés connus sont donnés par

$$B_{\vec{K}_j} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} V(\vec{r})e^{-i\vec{K}_j.\vec{r}}d\vec{r} \tag{20}$$

L'équation de Schrödinguer à un électron s'écrit (E et $A_{\vec{K}_i}$ étant inconnus):

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\bigtriangledown^2 + V(\vec{r}) - E]\psi(\vec{r}) = 0 \tag{21}$$

Soit,

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\bigtriangledown^2 + \sum_{\vec{K}_j} B_{\vec{K}_j} e^{i\vec{K}_j.\vec{r}} - E]\sum_{\vec{K}_i} A_{\vec{K}_i} e^{i(\vec{k}+\vec{K}_i).\vec{r}} = 0 \tag{22}$$

sachant que le gradient de la sommation peut se développer selon:

$$\bigtriangledown^2 \sum_{\vec{K}_i} A_{\vec{K}_i} e^{i(\vec{k}+\vec{K}_i).\vec{r}} = \sum_{\vec{K}_i} A_{\vec{K}_i} \bigtriangledown^2 e^{i(\vec{k}+\vec{K}_i).\vec{r}} = -\sum_{\vec{K}_i} A_{\vec{K}_i}(\vec{k}+\vec{K}_i)^2 e^{i(\vec{k}+\vec{K}_i).\vec{r}} \tag{23}$$

Il vient que l'équation de Schrödinguer après redistribution des termes

$$\sum_{\vec{K}_i}[E - \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}+\vec{K}_i)^2]A_{\vec{K}_i} e^{i(\vec{k}+\vec{K}_i).\vec{r}} = \sum_{\vec{K}_i}\sum_{\vec{K}_j} A_{\vec{K}_i} e^{i(\vec{k}+\vec{K}_i).\vec{r}} B_{\vec{K}_j} e^{i\vec{K}_j.\vec{r}} \tag{24}$$

Cette équation sera vérifiée si et seulement si les coefficients d'une même onde plane sont égaux terme à terme.

Afin de faire apparaitre cette égalité pour un rang quelconque $\vec{K}$ et donc éliminer la forme d'onde plane associée, multiplions l'équation précédente par le terme $\frac{1}{\Omega}e^{-i(\vec{k}+\vec{K}).\vec{r}}$ et intégrons sur le volume Ω, soit:

$$\frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\sum_{\vec{K}_i}[\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}+\vec{K}_i)^2 - E]A_{\vec{K}_i} e^{i(\vec{K}_i-\vec{K}).\vec{r}}d\vec{r} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\sum_{\vec{K}_i}\sum_{\vec{K}_j} A_{\vec{K}_i} B_{\vec{K}_j} e^{i(\vec{K}_i+\vec{K}_j-\vec{K}).\vec{r}}d\vec{r} \tag{25}$$

On voit apparaitre les fonctions de Dirac:

$$\frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} e^{i(\vec{K}_i-\vec{K}).\vec{r}}d\vec{r} = \delta_{\vec{K}_i,\vec{K}} \tag{26}$$

et

$$\frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} e^{i[\vec{K}_i-(\vec{K}-\vec{K}_j)].\vec{r}}d\vec{r} = \delta_{\vec{K}_i,\vec{K}-\vec{K}_j} \tag{27}$$

on en déduit alors

$$\sum_{\vec{K}_i}[E-\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}+\vec{K}_i)^2]A_{\vec{K}_i}\delta_{\vec{K}_i,\vec{K}} = \sum_{\vec{K}_i}\sum_{\vec{K}_j} A_{\vec{K}_i}B_{\vec{K}_j}\delta_{\vec{K}_i,\vec{K}-\vec{K}_j} \tag{28}$$

D'où l'équation dite centrale

$$[E-\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}+\vec{K})^2]A_{\vec{K}} = \sum_{\vec{K}_j} A_{\vec{K}-\vec{K}_j}B_{\vec{K}_j} \tag{29}$$

reliant les $A_{\vec{K}}$ et $B_{\vec{K}}$ des coefficients du développement en série de Fourier de $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ et $V(\vec{r})$.

Remarque:
Dans le cas de l'électron libre $V(\vec{r})=0$ et donc $B_{\vec{K}}=0, \forall\vec{K}$. L'équation s'écrit

$$[E-\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}+\vec{K})^2]A_{\vec{K}} = 0 \tag{30}$$

Soit pour tout $A_{\vec{K}} \neq 0$, il vient

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}+\vec{K})^2 = E^0_{\vec{k}+\vec{K}} \tag{31}$$

L'équation centrale devient alors

$$[E-E^0_{\vec{k}+\vec{K}}]A_{\vec{K}} = \sum_{\vec{K}_j} A_{\vec{K}-\vec{K}_j}B_{\vec{K}_j} \tag{32}$$

Si l'on pose l'indice muet $\vec{K}_i = \vec{K}-\vec{K}_j$, cette équation s'écrit

$$[E-E^0_{\vec{k}+\vec{K}}]A_{\vec{K}} = \sum_{\vec{K}_i} B_{\vec{K}-\vec{K}_i}A_{\vec{K}_i} \tag{33}$$

on note que la solution de l'équation de Schrödinguer se réduit à la résolution d'une équation simple entre les coefficients de développement de $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, les $A_{\vec{K}}$, et ceux de la fonction de $V(\vec{r})$, les $B_{\vec{K}}$.
Il s'agit alors de rechercher les solutions de cette équation centrale dans les cas dégénéré et non dégénéré.

3.2 Solution dans le cas non dégénéré

La non dégénéréscence implique que le potentiel $V(\vec{r})$ soit non nul. L'effet de la perturbation $V(\vec{r})$ pour un vecteur $\vec{K}_1$ particulier se traduit par

$$[E-E^0_{\vec{k}+\vec{K}}]A_{\vec{K}} = \sum_{\vec{K}_i} A_{\vec{K}_i}B_{\vec{K}-\vec{K}_i} = A_{\vec{K}_1}B_{\vec{K}-\vec{K}_1} + \sum_{\vec{K}_i\neq\vec{K}_1} A_{\vec{K}_i}B_{\vec{K}-\vec{K}_i} \tag{34}$$

D'où

$$A_{\vec{K}} = A_{\vec{K}_1} \frac{B_{\vec{K}-\vec{K}_1}}{(E - E^0_{\vec{k}+\vec{K}})} + o(B^2_{\vec{K}}) \tag{35}$$

Cette expression injectée dans l'équation centrale donne

$$[E - E^0_{\vec{k}+\vec{K}_1}]A_{\vec{K}_1} = \sum_{\vec{K}_i} A_{\vec{K}_i} B_{\vec{K}_1-\vec{K}_i} = \sum_{\vec{K}_i} A_{\vec{K}_1} \frac{B_{\vec{K}_i-\vec{K}_1}}{(E - E^0_{\vec{k}+\vec{K}_i})} B_{\vec{K}_1-\vec{K}_i} + o(B^3_{\vec{K}}) \tag{36}$$

On cherche la solution en énergie E voisine de $E^0_{\vec{k}+\vec{K}_1}$, telle que dans le cas où l'on fait l'approximation que $E \approx E^0_{\vec{k}+\vec{K}_1}$ dans le terme de la sommation, il vient après simplification par $A_{\vec{K}_1}$ et $B_{\vec{K}_i-\vec{K}_1} B_{\vec{K}_1-\vec{K}_i} = \mid B_{\vec{K}_i-\vec{K}_1} \mid^2$:

$$E = E^0_{\vec{k}+\vec{K}_1} + \sum_{\vec{K}_i} \frac{\mid B_{\vec{K}_i-\vec{K}_1} \mid^2}{(E^0_{\vec{k}+\vec{K}_1} - E^0_{\vec{k}+\vec{K}_i})} + o(B^3_{\vec{K}}) \tag{37}$$

Cette dernière équation n'a de sens que pour $(E^0_{\vec{k}+\vec{K}_1} - E^0_{\vec{k}+\vec{K}_i}) \neq 0$. Cela traduit bien la non dégénéréscence. Elle est valable dans le cas où la perturbation vérifie: $\mid E^0_{\vec{k}+\vec{K}_1} - E^0_{\vec{k}+\vec{K}} \mid >> \mid V \mid$.
Si l'on s'intéresse maintenant au cas particulier de la première bande d'énergie à $\vec{K}_1 = \vec{0}$, il vient que

$$E = E^0_{\vec{k}} + \sum_{\vec{K}_i} \frac{\mid B_{\vec{K}_i} \mid^2}{(E^0_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}+\vec{K}_i})} + o(B^3_{\vec{K}}) \tag{38}$$

La figure 4 illustre la courbe de dispersion tenant compte d'une perturbation apportée par le potentiel $V(\vec{r})$
.

3.3 Solution dans le cas dégénéré

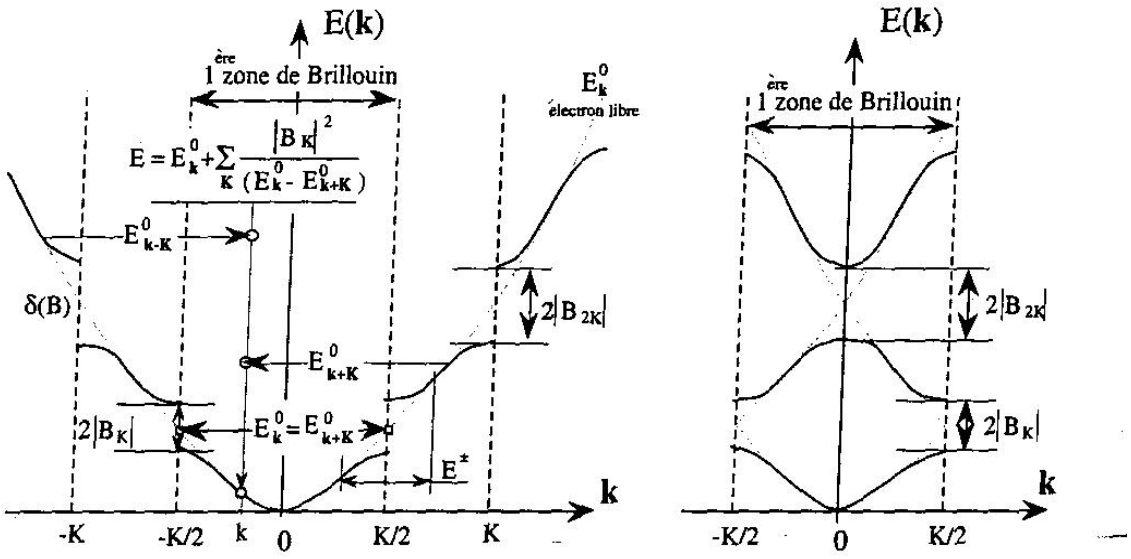
Si l'on considère le cas où pour un ensemble de $\vec{K}_i$ on a l'énergie non perturbée, $E^0_{\vec{k}+\vec{K}_1}$,p fois dégénérée qui diffère d'un ordre de grandeur de V. En séparant les termes dégénérés et non dégénérés dans la sommation de l'équation centrale, on obtient

$$[E - E^0_{\vec{k}+\vec{K}}]A_{\vec{K}} = \sum_{\vec{K}_i=\vec{K}_1}^{\vec{K}_p} A_{\vec{K}_i} B_{\vec{K}-\vec{K}_i} + \sum_{\vec{K}_i \neq \vec{K}_1, \vec{K}_p} A_{\vec{K}_i} B_{\vec{K}-\vec{K}_i} \tag{39}$$

où seules les contributions significatives sont dues aux couplages des vecteurs de dégénéréscence. Cette approximation conduit, pour un vecteur $\vec{K} = \vec{K}_j \in \vec{K}_1, \vec{K}_p$, à un système de p équations à p inconnues (à $o(B^2_{\vec{K}})$ près):

$$[E - E^0_{\vec{k}+\vec{K}_j}]A_{\vec{K}_j} = \sum_{\vec{K}_i=\vec{K}_1}^{\vec{K}_p} A_{\vec{K}_i} B_{\vec{K}_j-\vec{K}_i} \tag{40}$$

si l'on choisit par exemple $\vec{K}_j \in \vec{0}, \vec{K}$ sachant que $\vec{K}_i \in \vec{0}, \vec{K}$
- Pour $\vec{K}_j = \vec{0}$



3. 4 – *Schéma de bandes, modèle de l'électron presque libre, direction* **K**

$$[E - E^0_{\vec{k}+\vec{0}}]A_{\vec{0}} = \sum_{\vec{K}_i=\vec{0}}^{\vec{K}} A_{\vec{K}_i} B_{\vec{0}-\vec{K}_i} = A_{\vec{0}} B_{\vec{0}} + A_{\vec{K}} B_{-\vec{K}} \tag{41}$$

- Pour $\vec{K}_j = \vec{K}$

$$[E - E^0_{\vec{k}+\vec{K}}]A_{\vec{K}} = \sum_{\vec{K}_i=\vec{0}}^{\vec{K}} A_{\vec{K}_i} B_{\vec{K}-\vec{K}_i} = A_{\vec{0}} B_{\vec{K}} + A_{\vec{K}} B_{\vec{0}} \tag{42}$$

On peut toujours imposer $B_0 = 0$ par le choix de l'origine des potentiels associée à V. Les deux dernières équations forment un système dont la forme matricielle: $[\tilde{M}][\vec{A}] = [\vec{0}]$ où $\vec{A}$ est le vecteur à deux composantes A_0 et A_K et la matrice $\tilde{M}$ est donnée par

$$\begin{vmatrix} (E - E^0_{\vec{k}}) & -B_{-\vec{K}} \\ -B_{\vec{K}} & (E - E^0_{\vec{k}+\vec{K}}) \end{vmatrix}$$

et l'équation séculaire s'écrit

$$(E - E^0_{\vec{k}})(E - E^0_{\vec{k}+\vec{K}}) - B_{-\vec{K}} B_{\vec{K}} = 0 \tag{43}$$

De plus on sait que $\mid B_{\vec{K}} \mid^2 = B^*_{\vec{K}} B_{\vec{K}} = B_{\vec{K}} B_{-\vec{K}}$. Par la suite les solutions en énergie du système, notées $E^{\pm}$, sont:

$$E^{\pm} = \frac{1}{2}(E^0_{\vec{k}} + E^0_{\vec{k}+\vec{K}}) \pm \frac{1}{2}[(E^0_{\vec{k}} - E^0_{\vec{k}+\vec{K}})^2 + 4 \mid B_{\vec{K}} \mid^2]^{\frac{1}{2}} \tag{44}$$

Les valeurs $E^{\pm}$ prennent des valeurs particulières dans le cas dégénéré, c'est-à-dire où $E^0_{\vec{k}} = E^0_{\vec{k}+\vec{K}}$. Soit,

$$E^{\pm} = E^0_{\vec{k}} \pm \mid B_{\vec{K}} \mid \tag{45}$$

Dans le cas où $\vec{k} = -\vec{K}/2$ et $\vec{k} + \vec{K} = \vec{K}/2$, représentant la limite de la 1ère ZB, on vérifie que $E^0_{\vec{k}} = E^0_{\vec{k}+\vec{K}}$ qui aboutit à un saut en énergie de $\mid B_{\vec{K}} \mid$ dans le cadre de l'approximation de l'électron presque libre. On peut résumer l'étude par les équations:

$$E^0_{\vec{k}} = E^0_{\vec{k}\pm n\vec{K}}$$
$$E^{\pm} = E^0_{\vec{k}} \pm \mid B_{n\vec{K}} \mid, \text{ avec } \vec{k} = \pm n\vec{K}/2$$

On note l'apparition d'un Gap pour chaque valeur de $\vec{k} = \pm n\vec{K}/2$ limite de ZB.

3.4 Fonction d'onde en limite de ZB

Pour le cas où $\vec{k} = -\vec{K}/2$ et $\vec{k} + \vec{K} = \vec{K}/2$ (limite de ZB), nous pouvons calculer les coefficients A_0 et A_K des fonctions d'onde associées à l'état de la particule pour les énergies $E = E^{\pm}$. D'après la relation (45) avec $B_0 = 0$, il vient:

$$\frac{A_{\vec{K}}}{A_{\vec{0}}} = \frac{B_{\vec{K}}}{E - E^0_{\vec{k}+\vec{K}}} = \frac{B_{\vec{K}}}{E^{\pm} - E^0_{\vec{k}+\vec{K}}} \tag{46}$$

Les relations $E^0_{\vec{k}} = E^0_{\vec{k}\pm\vec{K}}$ et $E^{\pm} = E^0_{\vec{k}} \pm \mid B_{\vec{K}} \mid$ dans la précédente donnent

$$\frac{A_{\vec{K}}}{A_{\vec{0}}} = \frac{B_{\vec{K}}}{E^0_{\vec{k}} \pm \mid B_{\vec{K}} \mid - E^0_{\vec{k}+\vec{K}}} = \pm \frac{B_{\vec{K}}}{\mid B_{\vec{K}} \mid} \tag{47}$$

Deux cas se présentent:

- Si $B_{\vec{K}} > 0$ alors $A_{\vec{K}} = \pm A_{\vec{0}}$, les fonctions d'onde sont alors

$$\psi^+_{\vec{k}}(\vec{r}) = A_0 e^{i(\vec{k}.\vec{r})} + A_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} = 2A_0 cos(\frac{\vec{K}\vec{r}}{2}), E^+ = E^0_{\vec{k}} + \mid B_{\vec{K}} \mid \tag{48}$$

$$\psi^-_{\vec{k}}(\vec{r}) = A_0 e^{i(\vec{k}.\vec{r})} - A_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} = -2iA_0 sin(\frac{\vec{K}\vec{r}}{2}), E^- = E^0_{\vec{k}} - \mid B_{\vec{K}} \mid \tag{49}$$

- Si $B_{\vec{K}} < 0$ alors $A_{\vec{K}} = \mp A_{\vec{0}}$, les fonctions d'onde sont alors

$$\psi^+_{\vec{k}}(\vec{r}) = A_0 e^{i(\vec{k}.\vec{r})} - A_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} = -2iA_0 sin(\frac{\vec{K}\vec{r}}{2}), E^+ = E^0_{\vec{k}} + \mid B_{\vec{K}} \mid \tag{50}$$

$$\psi^-_{\vec{k}}(\vec{r}) = A_0 e^{i(\vec{k}.\vec{r})} + A_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} = 2A_0 cos(\frac{\vec{K}\vec{r}}{2}), E^- = E^0_{\vec{k}} - \mid B_{\vec{K}} \mid \tag{51}$$

On constate que le potentiel cristallin engendre des fonctions d'onde stationnaires pour les états électroniques en limite ZB. De plus l'état de basse énergie a une probabilité de présence maximale sur les atomes du réseau.

3.5 Application au réseau cristallin

On s'intéresse aux solutions en limite de ZB dans le cas d'un réseau cristallin cfc et plus particulièrement les énergies au point U du réseau réciproque.
On note que le vecteur d'onde au point U est $\vec{k}_U = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. De plus les deux plans à considérer pour cette étude sont (111) et (200).
Par ailleurs, l'étude par le modèle de l'électron presque libre nécessite les trois vecteurs $\vec{K}_i$ tels que: $\vec{K}_i \in [-\vec{O}; -\frac{2\pi}{a}(1,1,1); -\frac{2\pi}{a}(2,0,0)]$. Notamment, les énergies non perturbées associées à chaque vecteur $\vec{k}_i = \vec{k}_U + \vec{K}_i$ sont respectivement:

$$\left| \begin{array}{l} E^0_{\vec{k}_U+\vec{K}_1} = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_U + \vec{K}_1)^2 = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) - \frac{2\pi}{a}(0,0,0)]^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{2\pi}{a})^2 \frac{18}{16} \\ E^0_{\vec{k}_U+\vec{K}_2} = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_U + \vec{K}_2)^2 = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) - \frac{2\pi}{a}(1,1,1)]^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{2\pi}{a})^2 \frac{18}{16} \\ E^0_{\vec{k}_U+\vec{K}_3} = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_U + \vec{K}_3)^2 = \frac{\hbar^2}{2m}[\frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) - \frac{2\pi}{a}(2,0,0)]^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{2\pi}{a})^2 \frac{18}{16} \end{array} \right.$$

Il en résulte que le point U est triplement dégénéré:
$E^0_{\vec{k}_U+\vec{K}_1} = E^0_{\vec{k}_U+\vec{K}_2} = E^0_{\vec{k}_U+\vec{K}_3} = E^0_U$.
Si l'on considère l'équation centrale, il vient pour $\vec{k} = \vec{k}_U$:

$$[E - E^0_{\vec{k}_U+\vec{K}_j}]A_{\vec{K}_j} = \sum_{\vec{K}_i=\vec{K}_1}^{\vec{K}_3} A_{\vec{K}_i} B_{\vec{K}_j-\vec{K}_i} \tag{52}$$

Cette équation se traduit par le système 3×3 suivant:

$$\left| \begin{array}{l} A_{\vec{K}_1}(E - E^0_U) = A_{\vec{K}_1} B_{\vec{0}} + A_{\vec{K}_2} B_{\vec{K}_1-\vec{K}_2} + A_{\vec{K}_3} B_{\vec{K}_1-\vec{K}_3} \\ A_{\vec{K}_2}(E - E^0_U) = A_{\vec{K}_1} B_{\vec{K}_2-\vec{K}_1} + A_{\vec{K}_2} B_{\vec{0}} + A_{\vec{K}_3} B_{\vec{K}_2-\vec{K}_3} \\ A_{\vec{K}_3}(E - E^0_U) = A_{\vec{K}_1} B_{\vec{K}_3-\vec{K}_1} + A_{\vec{K}_2} B_{\vec{K}_3-\vec{K}_2} + A_{\vec{K}_3} B_{\vec{0}} \end{array} \right.$$

Les propriétés de symétrie du cristal cfc et le choix de l'origine des potentiels permettent d'écrire:

$$\left| \begin{array}{c} U_0 = B_0 \\ U_1 = B_{\vec{K}_1-\vec{K}_2} = B_{\vec{K}_2-\vec{K}_1} = B_{\vec{K}_2-\vec{K}_3} = B_{\vec{K}_3-\vec{K}_2} \\ U_2 = B_{\vec{K}_1-\vec{K}_3} = B_{\vec{K}_3-\vec{K}_1} \end{array} \right.$$

En remplacant ces grandeurs dans le système ci-dessus et en écrivant le système sous forme matricielle:$[\tilde{M}][\vec{A}] = [\vec{0}]$ où $\vec{A}$ est le vecteur à trois composantes A_{K_1}, A_{K_2} et A_{K_3} et la matrice $\tilde{M}$ est donnée par

$$\left| \begin{array}{ccc} (E^0_U - E) & U_1 & U_2 \\ U_1 & (E^0_U - E) & U_1 \\ U_2 & U_1 & (E^0_U - E) \end{array} \right|$$

On écrit l'équation séculaire du système:

$$[(E_U^0 - E) - U_2][(E_U^0 - E)^2 + (E_U^0 - E)U_2 - 2U_1^2] = 0 \tag{53}$$

Dont les trois racines sont respectivement:

$$\left| \begin{array}{c} E = E_U^0 - U_2 \\ E^{\pm} = E_U^0 - E) + U_2/2 \pm \sqrt{(U_2^2 + 8U_1^2)}/2 \end{array} \right.$$

Ainsi, la perturbation permet de lever la triple dégénéréscence du point U. On peut traiter de la même manière le point W.

Cette description est particulièrement adaptée aux états électroniques de la bande de conduction. En effet, les états de bande de conduction correspondent à des états où l'électron se trouve faiblement lié au réseau et donc presque libre.