

# BANDES D'ENERGIE DANS LES SOLIDES CRISTALLINS

L'exercice qui suit est une simplification du « théorème de Bloch », qui est à la base de la physique des solides cristallins et en explique pour une grande part les propriétés physiques fondamentales telles que les propriétés électroniques et optiques, et bien d'autres encore. Cela concerne en premier lieu les métaux et les semiconducteurs, dont on sait l'importance dans notre vie quotidienne. C'est dire si ce théorème a des conséquences !

Le point essentiel est la périodicité du potentiel cristallin ressenti par les électrons. On va voir comment il est possible de trouver très simplement des fonctions d'ondes stationnaires respectant et en exploitant cette périodicité du potentiel, et comment cela amène à la notion de bandes d'énergie.



Félix Bloch

1/ On part d'un unique puits quantique pour lequel on se limite à l'état fondamental (de plus basse énergie  $E_0$ ).

Dans le cas de deux puits quantiques très éloignés, quelle est la dimension de l'espace des états quantiques du système à une particule ? Quels sont les niveaux d'énergie stationnaires pour un tel système ?

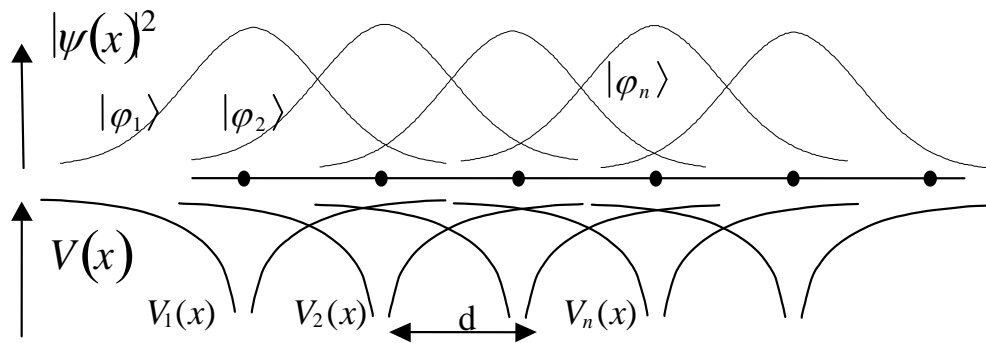
Lorsque les puits sont proches (puits couplés), rappeler ce que sont les niveaux d'énergie stationnaires lorsqu'on a exprimé l'hamiltonien dans la base des états localisés sur chaque puits, sous la forme :

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}$$

Rappeler également quels sont les états correspondants.

Par généralisation et intuitivement, à quoi peut-on s'attendre dans le cas de 3 puits, N puits, un nombre infini de puits ?

On considère maintenant un cristal unidimensionnel périodique constitué d'atomes monoélectroniques. Pour l'atome numéro  $n$  isolé, l'électron est soumis à un potentiel  $V_n(x)$  et il s'ensuit un état stationnaire fondamental localisé  $|\phi_n\rangle$  (le seul qu'on retiendra), d'énergie  $E_0$  identique pour tous les atomes (niveau dégénéré). Lorsque le cristal est constitué, cet électron est soumis également aux potentiels des autres atomes. On va rechercher les états et les fonctions propres de l'hamiltonien, moyennant plusieurs simplifications radicales qui permettront cependant de mettre en évidence les bandes d'énergie.



$$H = \begin{pmatrix} \dots & & & & \\ & E_0 & -A & 0 & 0 \\ & -A & E_0 & -A & 0 \\ & 0 & -A & E_0 & -A \\ & 0 & 0 & -A & E_0 \\ & & & & \dots \end{pmatrix}$$

2/ On considère que l'ensemble des états originaux  $|\phi_n\rangle$  constitue une base orthonormée, i.e. les états restent orthogonaux en dépit du recouvrement spatial des fonctions d'ondes  $\phi_n(x)$ . On introduit le couplage inter-atomique dans l'hamiltonien en le restreignant aux premiers voisins, i.e. la matrice de H est la matrice bande (de dimension infinie) ci-dessus. Projeter l'équation  $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  sur la direction  $|\phi_p\rangle$ , en déduire une relation de récurrence entre les composantes de  $|\psi\rangle$

3/ Montrer que cette relation admet une solution "propagative" pour ces composantes, de la forme  $c_p = C \cdot \exp(ikpd)$ , où  $k$  est un réel à-priori quelconque. A quel intervalle peut-on restreindre  $k$  sans que cela restreigne les fonctions d'onde possibles ?

Calculer la "relation de dispersion"  $E(k)$ . En déduire l'existence d'une « bande » d'énergie permises pour la particule.

4/ Montrer que la fonction d'onde stationnaire correspondante peut s'écrire sous la forme  $\psi_k(x) = e^{ikx}u_k(x)$ , où  $u_k(x)$  a la périodicité du cristal (théorème de Bloch).

5/ Montrer qu'en bas comme en haut de la bande d'énergie, la relation de dispersion peut s'approximer par une parabole et par comparaison au cas de la particule libre, en déduire la « masse effective » de celle-ci.

6/ De façon intuitive, que se passe-t-il si au lieu de considérer un unique niveau d'énergie pour le puits quantique isolé, on considère plusieurs niveaux, d'énergie croissante. Que deviennent ces divers niveaux en présence de couplage entre puits ?

En déduire l'existence de bandes d'énergie permise et de bandes d'énergie interdite dans les solides.

# BANDES D'ENERGIE DANS LES SOLIDES CRISTALLINS

## Corrigé

1/ On part d'un unique puits quantique pour lequel on se limite à l'état fondamental (de plus basse énergie  $E_0$ ).

Dans le cas de deux puits quantiques très éloignés, quelle est la dimension de l'espace des états quantiques du système à une particule ?

C'est 2. Puisque ces deux états sont indépendants, l'ensemble des combinaisons linéaires forme un espace de dimension 2.

Quels sont les niveaux d'énergie stationnaires pour un tel système ? >> Ils sont tous les deux égaux à  $E_0$

Lorsque les puits sont proches (puits couplés), rappeler ce que sont les niveaux d'énergie stationnaires lorsqu'on a exprimé l'hamiltonien dans la base des états localisés sur chaque puits, sous la forme :  $H = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix}$

>> Le polynôme caractéristique s'écrit  $(E_0 - \lambda)^2 - A^2 = 0$ , ce qui donne  $E_S = E_0 - A$  et  $E_A = E_0 + A$ , correspondant respectivement aux états propres  $|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_G\rangle + |\psi_D\rangle)$  et  $|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_G\rangle - |\psi_D\rangle)$ , où  $|\psi_G\rangle$  et  $|\psi_D\rangle$  sont les états localisés sur chaque puits (états stationnaires des puits isolés, ignorant la présence de l'autre), pour lesquels la matrice H a la forme ci-dessus.

En effet on montre immédiatement :  $H|\psi_S\rangle = E_S|\psi_S\rangle$  et  $H|\psi_A\rangle = E_A|\psi_A\rangle$

Les états propres de H sont donc ces combinaisons linéaires paires et impaires, ne privilégiant pas l'un ou l'autre des puits. La probabilité de présence étant donc identique sur chacun.

Par généralisation, à quoi peut-on s'attendre dans le cas de 3 puits, N puits, un nombre infini de puits ?

Le couplage va lever les dégénérescences, on a donc autant de niveaux que de puits. Pour N puits, c'est plus compliqué mais fondamentalement pareil. On peut anticiper qu'il y aura N niveaux d'énergie correspondant à des états qui « s'étaleront » sur plusieurs puits, et pour un nombre infini de puits un continuum de niveaux d'énergie.

2/  $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$  avec  $|\psi\rangle = \sum_q c_q |\phi_q\rangle$   
 $\sum_q c_q H |\phi_q\rangle = E \sum_q c_q |\phi_q\rangle \Rightarrow \sum_q c_q \langle \phi_p | H | \phi_q \rangle = E \sum_q c_q \langle \phi_p | \phi_q \rangle = E \sum_q c_q \delta_{pq} = E c_p$   
avec  $\sum_q c_q \langle \phi_p | H | \phi_q \rangle = c_p E_0 - (c_{p-1} + c_{p+1})A$ . Finalement :  $c_p E_0 - (c_{p-1} + c_{p+1})A = c_p E$

3/ Montrer que cette relation admet une solution "propagative" pour ces composantes, de la forme  $c_p = C \cdot \exp(ikpd)$ , où  $k$  est un réel à-priori quelconque. A quel intervalle peut-on restreindre  $k$  sans que cela restreigne les fonctions d'onde possibles ?

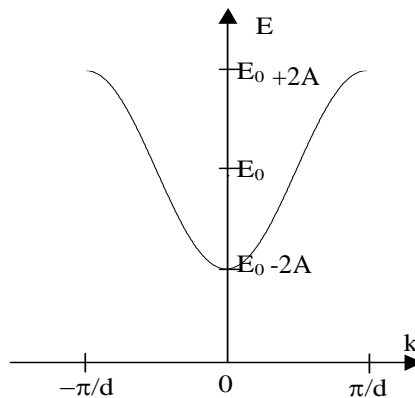
Calculer la "relation de dispersion"  $E(k)$ . En déduire l'existence d'une « bande » d'énergie permises pour la particule.

$c_p = C \cdot \exp(ikpd)$ , ce qui représente une composante complexe dont l'amplitude est constante, et dont la phase varie linéairement avec le numéro de l'atome, c'est à dire avec la position. Ceci est bien la caractéristique d'une onde propagative au même titre que l'onde plane ordinaire  $\exp(ikx)$ , la différence étant que dans le solide on a en plus une « modulation » de l'exponentielle par les fonctions atomiques  $\phi_q(x)$ . L'indice  $p$  étant entier, on peut se contenter de valeurs de  $k$  dans l'intervalle  $[-\pi/d, \pi/d]$  pour générer toutes les ondes possibles. C'est ce qu'on appelle la "1<sup>ère</sup> zone de Brillouin". En remplaçant  $c_p$  dans l'équation précédente, on arrive à :

$$E_0 \exp(ikpd) - (\exp(i(p-1)kd) + \exp(i(p+1)kd))A = E \exp(ikpd)$$

soit  $E(k) = E_0 - 2A \cdot \cos(kd)$ .

On peut faire apparaître que  $A$  a de bonnes raisons d'être  $>0$ , ce qui aboutit à la représentation de la figure ci-dessous. Chaque niveau dégénéré des atomes isolés donne donc lieu à une « bande d'énergie permise », traduisant la levée de dégénérescence induite par le couplage.



4/ Montrer que la fonction d'onde stationnaire correspondante peut s'écrire sous la forme  $\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$ , où  $u_k(x)$  a la périodicité du cristal (théorème de Bloch).

$$|\psi\rangle = \sum_q c_q |\phi_q\rangle \Rightarrow \psi(x) = \sum_q c_q \phi_q(x) = \psi(x) = C \cdot \sum_q \exp(ikqd) \phi_q(x)$$

$$u_k(x) = \psi(x) \cdot \exp(-ikx) = C \cdot \sum_q \exp(ik[qd - x]) \phi_q(x)$$

$$u_k(x + d) = C \cdot \sum_q \exp(ik[(q-1)d - x]) \phi_q(x + d)$$

$$u_k(x + d) = C \cdot \sum_q \exp(ik[(q-1)d - x]) \phi_{q-1}(x) = u_k(x)$$

CQFD

5/ Montrer qu'en bas comme en haut de la bande d'énergie, la relation de dispersion peut s'approximer par une parabole et par comparaison au cas de la particule libre, en déduire la « masse effective » de celle-ci.

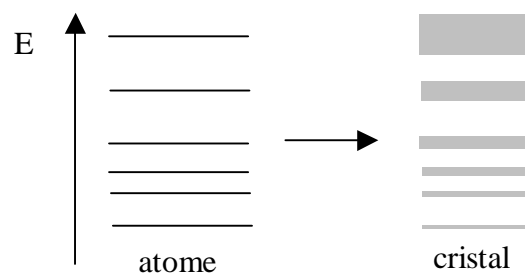
En bas de bande on a :  $E(k) \simeq E_0 - 2A \left[ 1 - \frac{(kd)^2}{2} \right]$ . Si on compare à la relation de dispersion de la particule libre ( $k$ )  $= \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , on en déduit une « masse effective » :  $m^* = \frac{\hbar^2}{2Ad^2}$ .

Il est notable que cette masse ne fait nullement apparaître la masse vraie de la particule libre, autrement dit les potentiels atomiques et le couplage sont les seuls paramètres impactant. En effet, dans de vrais solides, la masse effective peut aussi bien être (nettement plus) faible que (nettement plus) forte que la masse réelle de l'électron.

6/ De façon intuitive, que se passe-t-il si au lieu de considérer un unique niveau d'énergie pour le puits quantique isolé, on considère plusieurs niveaux, d'énergie croissante. Que deviennent ces divers niveaux en présence de couplage entre puits ?

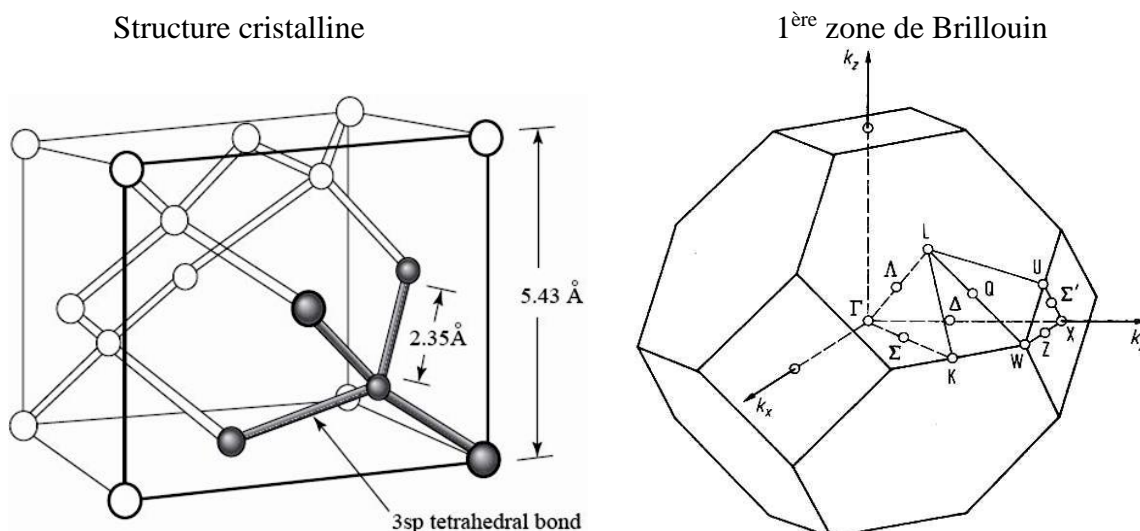
En déduire l'existence de bandes d'énergie permise et de bandes d'énergie interdite dans les solides.

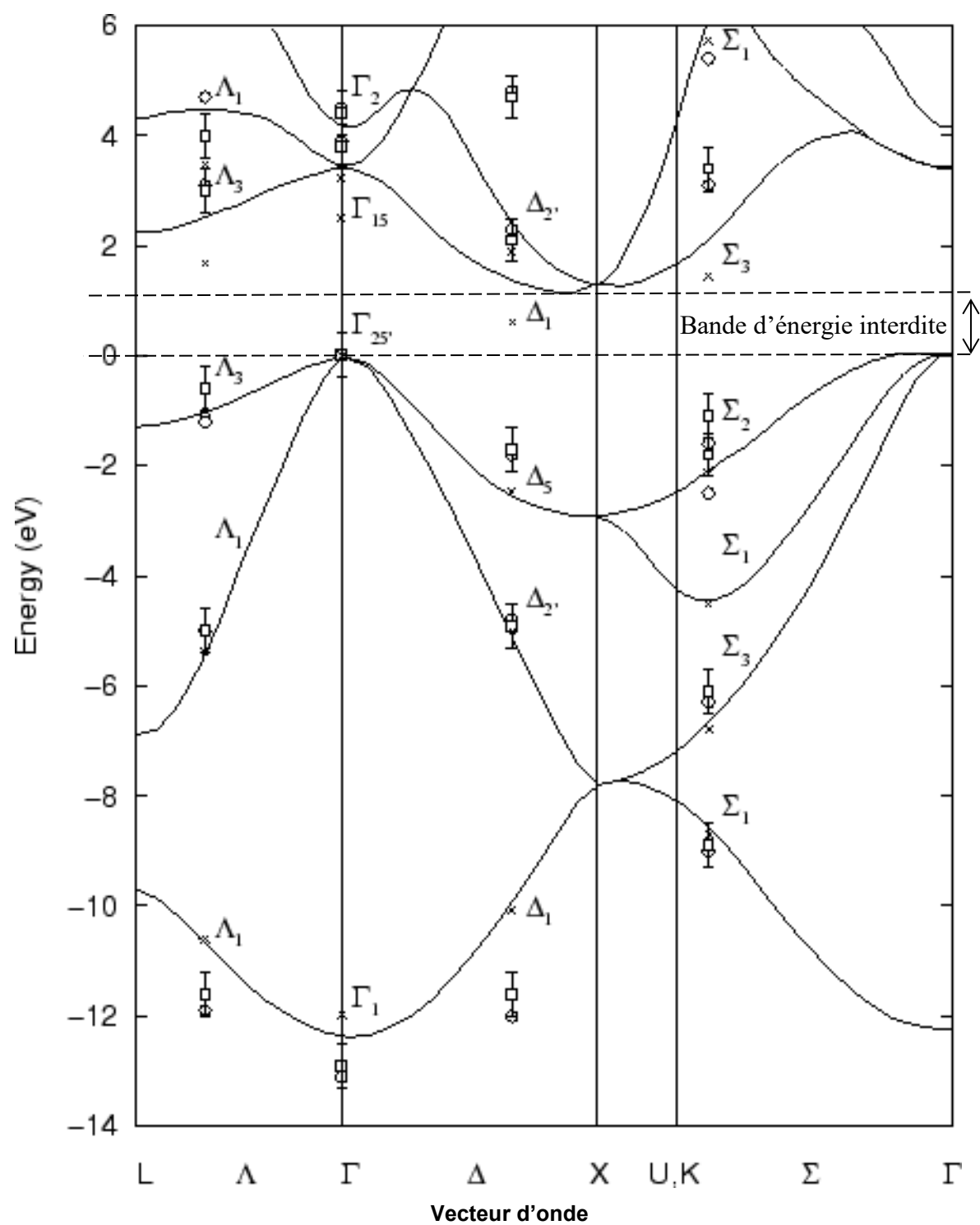
Dans ce cas, les divers niveaux des puits se couplent entre eux, aboutissant à une succession de bandes d'énergie permises et de bandes d'énergie interdites. Il est à prévoir que quand on monte dans les niveaux d'énergie le couplage (tunnel) augmente et les largeurs de bandes également.



Pour un cristal réel, le caractère tridimensionnel du cristal complexifie la structure de bandes, et fait apparaître des points de haute symétrie qui se traduisent par des minima et maxima d'énergie.

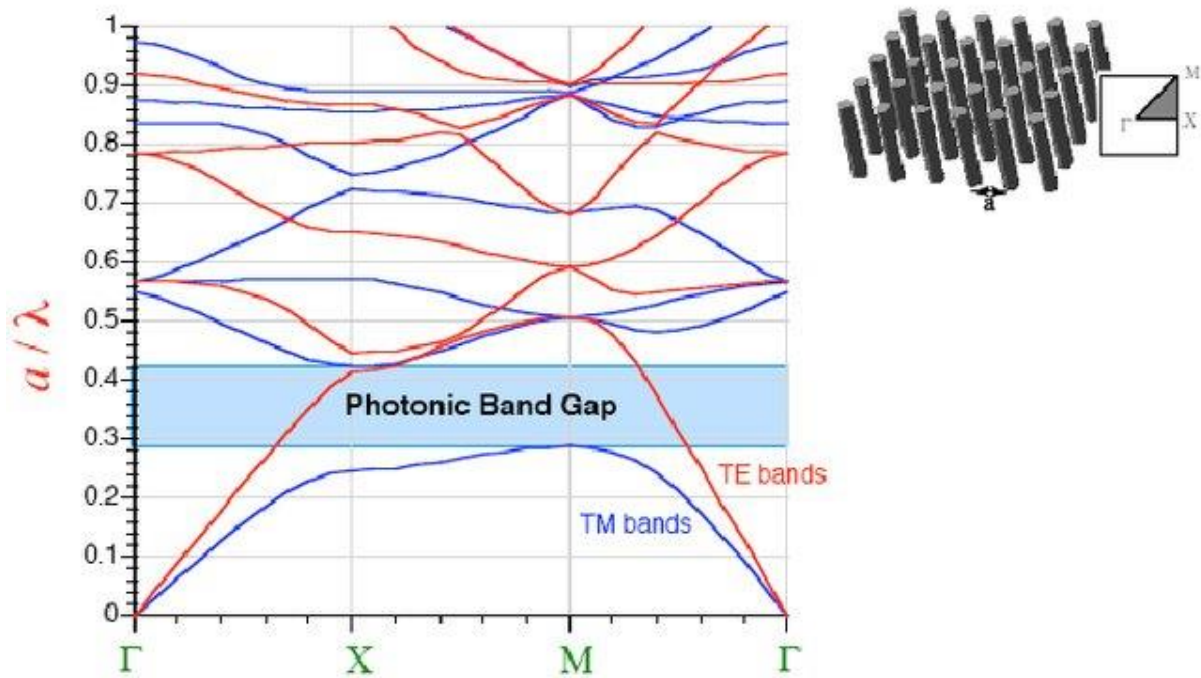
### Exemple : le cas du silicium :





## Une autre illustration : les bandes interdites photoniques

La création de bandes d'énergie permises et interdites n'est pas restreinte au seul cas des électrons dans les solides. Elle est le fait plus généralement de systèmes pour lesquels il existe une relation de dispersion entre l'énergie et le vecteur d'onde et pour lequel on sait créer une périodicité supplémentaire. Un très bel exemple en a été donné en 1987 par le physicien Eli Yablonovitch, qui a inventé le concept de « Cristal photonique ». La création de motifs périodiques, par exemple avec des éléments métalliques ou diélectriques, casse la linéarité entre l'énergie de photon et le vecteur d'onde et empêche la lumière de se propager dans certaines bandes de fréquences. Il s'agit de la généralisation à plus d'une dimension de ce qu'on sait faire en optique depuis longtemps : les filtres interférentiels.



Ce nouveau concept permet une véritable « ingénierie » de la lumière, avec de nombreuses applications. C'est un sujet de recherche actif, notamment pour la fabrication de fibres à cristal photonique, qui permettent de jouer sur le confinement de la lumière dans le cœur, y compris si le cœur est vide (ce qui réduit les pertes) ou rempli de liquides ou de gaz ayant des propriétés optiques non-linéaires. De telles fibres peuvent avoir des propriétés très intéressantes en télécommunications et en optique quantique.

