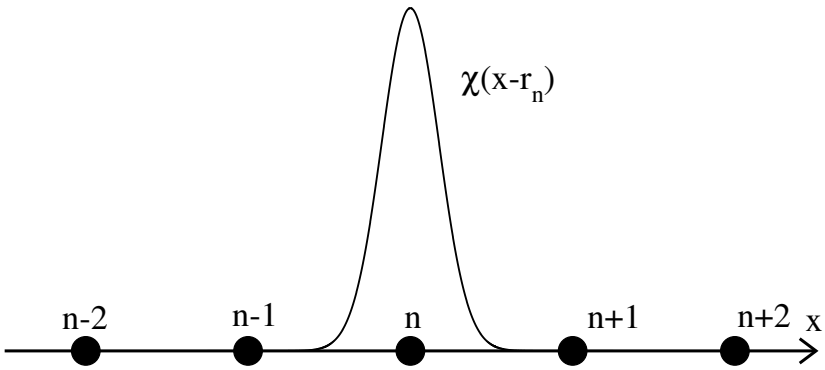
TD3 Physique du solide
Structure de bandes

I Méthode des liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes consiste à partir des orbitales de chaque atome du réseau cristallin pour construire les fonctions d'onde électroniques et leurs énergies, permettant ainsi de calculer la structure de bandes électronique. C'est un méthode très proche de la méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) utilisée pour les molécules en chimie quantique.

Pour illustrer la méthode et pour comprendre comment différentes bandes d'énergies peuvent émerger des orbitales atomiques, nous allons considérer le cas du réseau cristallin le plus simple possible: une chaîne à une dimension de N atomes identiques séparés d'une distance a. On numérote les atomes en partant de 0, de sorte que la position de l'atome numéro n est $x_n = n\,a$. On prend des conditions aux limites périodiques: l'atome numéro N est l'atome numéro 0.



On considère par simplicité une seule orbitale (par exemple l'orbitale $2s$ pour chaque atome j, de fonction d'onde $\chi(x - x_n)$ centrée sur l'atome (voir figure). Cette orbitale est solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé, d'énergie ϵ_0. On suppose que les orbitales sont normalisées et que le recouvrement total entre les orbitales de deux atomes différents est nul:

$$\int \chi^*(x - x_n) \,.\, \chi(x - x_m) dx = \delta_{nm}$$

où le delta de Kronecker δ_{nm} vaut 1 si $n = m$ et 0 sinon.

La méthode des liaisons fortes consiste à chercher les fonctions d'ondes des électrons dans le cristal comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques:

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n \,.\, \chi(x - x_n)$$

1. Utiliser le théorème de Bloch pour exprimer les coefficients c_1, c_2, ..., c_{N-1} en fonction du coefficient c_0 (regarder l'effet d'une translation de a sur la fonction d'onde et introduire un vecteur d'onde k).

2. Quelles sont les valeurs possibles pour k? Montrer qu'on peut se ramener à des valeurs de k à l'intérieur de la première zone de Brillouin du cristal. Combien cela fait-il d'états quantique différents?

3. Utiliser la normalisation de la fonction d'onde pour déterminer le dernier coefficient c_0.

On veut maintenant déterminer l'énergie de la fonction d'onde ψ_k correspondant au vecteur d'onde k. La décomposition des fonctions d'onde sur la base des orbitales atomiques permet de représenter chaque fonction d'onde par le vecteur $(c_0, c_1, c_2, \ldots, c_{N-1})$ des coefficients. On montre qu'alors, dans l'approximation des liaisons fortes, on peut écrire l'équation de Schrödinger sous forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_0 & -t & 0 & \ldots & -t \\ -t & \epsilon_0 & -t & & 0 \\ 0 & -t & \epsilon_0 & & 0 \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ -t & 0 & 0 & \ldots & \epsilon_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{N-1} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{N-1} \end{pmatrix}$$

où ϵ_0 est l'énergie de l'orbitale χ isolée et $-t$ est un terme de saut reliant chaque atome à ses premiers voisins (par exemple l'atome 2 à l'atome 1 et 3), et qu'on suppose réel.

4. Insérer dans l'équation de Schrödinger matricielle les solutions trouvées dans les questions 1 à 3, et en déduire l'énergie associée à chaque valeur de k. Tracer ces énergies en fonction de k. L'ensemble de ces énergies constitue une bande associée à l'orbitale χ.

5. Quelle est la plus petite énergie de la bande χ? La plus grande? Si l'orbitale χ d'un atome isolé est occupé par un électron, la bande χ est elle remplie? Même question si l'orbitale χ d'un atome isolé est occupée par deux électrons. Pour chaque cas, conclure sur le caractère isolant ou métallique de la chaîne d'atomes.

6. On suppose maintenant qu'en plus d'avoir une orbitale χ (par exemple $2s$) d'énergie ϵ_0 occupée par deux électrons, chaque atome a une seconde orbitale χ' (par exemple $2p_z$) d'énergie ϵ'_0 qui est inoccupée. Si on suppose que les recouvrements entre χ et χ' sont négligeables (de sorte qu'on puisse traiter les deux orbitales indépendamment) et que les orbitales χ' ont les mêmes termes de saut $-t$ que les orbitales χ, en déduire sans calcul les énergies de la bande χ'. Quelle est l'énergie la plus basse? La plus haute? En déduire la plus petite valeur de t pour laquelle le système est métallique.