

CHIMIE DU SOLIDE

Je tiens à remercier Tanguy le Bahers qui a donné le cours dont ce polycopié s'inspire. Je remercie aussi le cours de Martin Vérot (accessible [ici](#)) pour les illustrations dont je me suis servi ainsi que du livre de Steven H. Simon, *The Oxford Solid States Basics* dont je me suis inspiré pour une partie des annexes.

Table des matières

| | | |
|------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| I | Symétrie cristalline et DRX | 5 |
| 1 | SYMÉTRIE CRISTALLINE | 5 |
| 1.1 | Vocabulaire de base | 5 |
| 1.2 | Les structures de bases | 7 |
| 1.3 | Indices de Miller et distance interréticulaire | 8 |
| 2 | DIFFRACTION DES RAYONS X | 10 |
| 2.1 | Espace réciproque | 10 |
| 2.2 | Diffraction | 10 |
| | | |
| II | Structure électronique des solides | 17 |
| 3 | LE GAZ D'ÉLECTRONS LIBRES | 17 |
| 3.1 | À une dimension | 17 |
| 3.2 | À trois dimensions | 18 |
| 3.3 | Concept de densité d'états (DOS) | 20 |
| 4 | LA LOI D'OHM | 21 |
| 5 | THÉORIE DES BANDES | 23 |
| 5.1 | Théorème de Bloch | 23 |
| 5.2 | Modèle des liaisons fortes | 23 |
| 5.3 | La première zone de Brillouin | 24 |
| 5.4 | Structure de bande dans le modèle des liaisons fortes | 24 |
| 5.5 | La distorsion de Peierls | 28 |
| 6 | LE SOLIDE EN 3D | 31 |
| 7 | PROPRIÉTÉS DES SOLIDES | 32 |
| 7.1 | Concept de masse effective | 32 |
| 7.2 | Métaux, isolants et semi-conducteurs | 34 |
| 7.3 | Conduction des métaux | 35 |
| 7.4 | Propriétés optiques des solides | 37 |
| 8 | QUELQUES MOTS SUR LA PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS | 40 |
| 8.1 | Remarques générales | 40 |
| 8.2 | Semi-conducteur intrinsèque | 40 |
| 8.3 | Dopage des semi-conducteurs | 42 |
| | | |
| III | Les défauts | 46 |
| 9 | DÉFAUTS PONCTUELS | 46 |
| 9.1 | Présentation | 46 |
| 9.2 | Terminologie | 46 |
| 9.3 | Notation de Kroger-Vink | 46 |
| 9.4 | Défauts de Scholtky et Frenkel | 47 |

| | | |
|-----------|------------------------------------------------------------------|-----------|
| 9.5 | Loi d'action de masse | 47 |
| 10 | DÉFAUTS 1D : LES DISLOCATIONS | 48 |
| 10.1 | Introduction | 48 |
| 10.2 | Le vecteur de Burgers | 49 |
| 10.3 | Fin des dislocations | 49 |
| 11 | LES DÉFAUTS 2D ET 3D | 49 |
| 12 | SOLUTIONS SOLIDES ET LOI DE VÉGARD | 49 |
| 12.1 | Les solutions solides | 49 |
| 12.2 | Loi de Végard | 50 |
| 12.3 | Écart à la stoechiométrie | 50 |
| | Appendices | 51 |
| | Annexe A RAPPEL SUR LE DÉTERMINANT SÉCULAIRE | 51 |
| | Annexe B UNE APPROCHE PHYSIQUE DE L'ESPACE RÉCIPROQUE | 53 |
| | Annexe C DIFFRACTION DES RAYONS X : POINT DE VUE PHYSIQUE | 64 |

Première partie

Symétrie cristalline et DRX

1 SYMÉTRIE CRISTALLINE

1.1 Vocabulaire de base

Réseau, noeuds, motifs, structure

Cristal

Motif répété périodiquement

Période

Vecteur de base ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ en 3D)

Réseau

Ensemble de noeuds : points tels que : $t' = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ avec $(m, n, p) \in \mathbb{Z}$

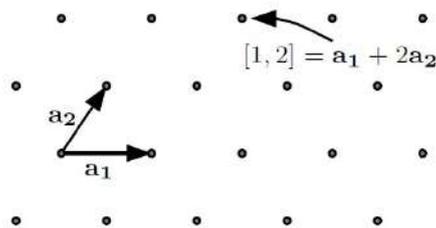


FIGURE 1 – Le réseau est un ensemble de noeuds de période (\vec{a}_1, \vec{a}_2)

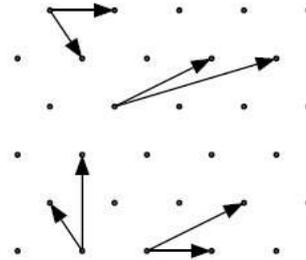


FIGURE 2 – Le choix de la période n'est pas unique au sein d'un même réseau

Maille élémentaire

Plus petits vecteurs construisant l'intégralité du réseau. Il peut y avoir plusieurs mailles élémentaires (cf Fig. 2) dans un même réseau mais elles contiennent toutes la même surface et contiennent seulement un noeud du réseau

Maille multiple

Maille contenant plusieurs noeuds, peut être intéressante pour des raisons pratiques (exemple : sur Fig. 1 $(2\vec{a}_2 - \vec{a}_1 ; \vec{a}_1)$ est une maille multiple pratique car tous ses angles sont des angles droits)

Motif

Réalité physique (atome, molécule) qui est répété périodiquement pour donner le cristal

Structure

Association du motif et du réseau

Système cristallin et réseau de Bravais

Les opérations de symétrie caractérisant le cristal laissent la structure inchangée. La périodicité impose que les rotations soient limitées aux axes (1, 2, 3, 4, 6). On note les opérations de symétrie ainsi : les plans (m), centre d'inversion (i), rotations impropres (S_n avec $n \in (1, 2, 3, 4, 6)$)

\Rightarrow On a 32 groupes possibles avec un système périodique

Ces opérations de symétries imposent des propriétés aux paramètres de maille : $\|\vec{a}\|$, $\|\vec{b}\|$, $\|\vec{c}\|$, $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$, $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$. On a la classification suivante :

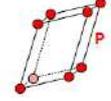
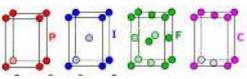
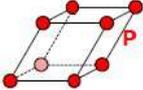
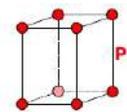
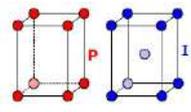
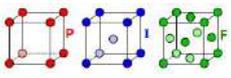
| Groupe | Paramètre de maille | Nom | Réseau de Bravais |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| C_1, C_i | $\ \vec{a}\ \neq \ \vec{b}\ \neq \ \vec{c}\ $ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | Triclinique |  |
| C_2, C_5, C_{2h} | $\ \vec{a}\ \neq \ \vec{b}\ \neq \ \vec{c}\ $ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | Monoclinique |  |
| C_{2v}, D_2, D_{2h} | $\ \vec{a}\ \neq \ \vec{b}\ \neq \ \vec{c}\ $ $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ | Orthorombrique |  |
| C_3, C_{3i}, D_3 C_{3v}, D_{3d} | $\ \vec{a}\ = \ \vec{b}\ = \ \vec{c}\ $ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | Trigonale |  |
| $C_6, C_{3h}, C_{6h}, C_{6v}$ D_{3h}, D_6, D_{6h} | $\ \vec{a}\ = \ \vec{b}\ \neq \ \vec{c}\ $ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$ | Hexagonale |  |
| C_4, S_4, C_{4h}, C_{4v} D_4, D_{2d}, D_{4h} | $\ \vec{a}\ = \ \vec{b}\ \neq \ \vec{c}\ $ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Tétraгонаle |  |
| T, T_h, T_d, O, O_h | $\ \vec{a}\ = \ \vec{b}\ = \ \vec{c}\ $ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Cubique |  |

TABLE 1 – Classification des cristaux en fonction de leur paramètres et de leurs symétries

Les groupes de symétrie en rouge correspondent à la symétrie maximale de chaque classe de cristaux. Cela donne la symétrie du réseau, ensuite au fur et à mesure que l'on ajoute des atomes dans la maille on va baisser de symétrie.

A partir de cette classification Bravais propose une représentation des mailles de telle sorte que les axes cristallographiques correspondent à des opérations de symétrie (cf Table (1)). Les lettres P, I, F et C se réfèrent respectivement aux mailles primitives, centrées, à face centrées et à une seule face centrées.

On voit que certaines de ces mailles sont multiples pour des raisons pratiques.

1.2 Les structures de bases

Cubique face centrée

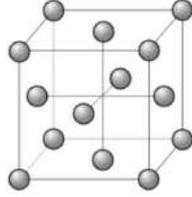


FIGURE 3 – Structure de la maille cubique face centrée (CFC)

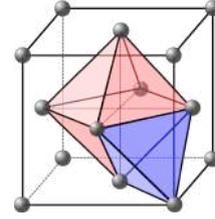


FIGURE 4 – Sites interstitiels de cette maille. En rouge (resp. bleu) les sites octaédriques (resp. tétraédriques)

Cette maille conventionnelle est multiple : 4 atomes par maille. La maille élémentaire d'une structure de type CFC est représenté en bleu dans la Fig. 4, autour du site tétraédrique. On peut compter 13 sites octaédriques ; celui au centre de la maille et les 12 milieux de chaque arête, et 8 sites tétraédriques. On peut définir la compacité τ :

Compacité : $\frac{V_{\text{occupée}}}{V_{\text{maille}}}$. Pour la structure de type CFC on a $\tau_{CFC} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} = 73\%$.

Hexagonale compacte

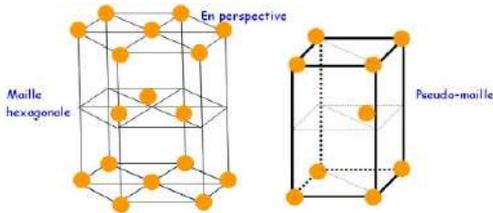


FIGURE 5 – Structure de la maille hexagonale compacte. La pseudo maille correspond à la maille simple

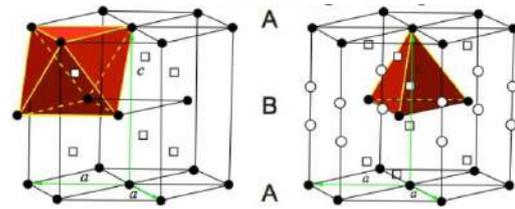


FIGURE 6 – Sites interstitiels de cette maille. A gauche sites octaédriques, à droite sites tétraédriques

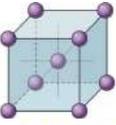
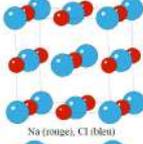
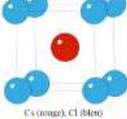
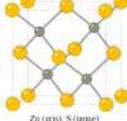
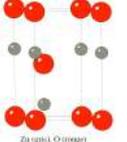
La maille conventionnelle est la pseudo-maille représentée à droite de la Fig. 5. Elle contient 2 atomes par maille et a une compacité maximale comme pour la structure CFC : $\tau_{hc} = 73\%$.

Cette maille comporte 6 sites octaédriques par "grande maille". De même elle contient de nombreux sites tétraédriques qui ont au total une population de 12. Les carrés blancs sont des sites entièrement contenus dans la "grande maille" tandis que les ronds blancs sont partagés sur plusieurs.

Par maille conventionnelle cela donne 2 sites octaédriques et 4 tétraédriques en population.

⚠ Remarque : *Le graphite cristallise selon une structure hexagonale non compacte : la hauteur de la maille est 1,5 fois plus grande que la hauteur de la maille compacte*

Autres structures

| Structure | Maille correspondante | Remarques |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Cubique centrée |  | |
| Diamant |  | Maille CFC avec la moitié des sites tétra remplis |
| NaCl |  | 2 structures CFC imbriquées |
| CsCl |  | Structure cubique centrée |
| Blende (ZnS) |  | Equivaudrait à une structure type diamant |
| Wurtzite (ZnO) |  | Maille hexagonale (Zn) avec sites tétra (O) |

1.3 Indices de Miller et distance interréticulaire

Les noeuds du réseau peuvent être regroupés par plan parallèles nommés plans réticulaires. Pour une famille de plans, l'équation de celui qui passe par l'origine est :

$$hx + ky + lz = 0 \quad \text{avec } (h, k, l) \in \mathbb{Z}^3 \quad (1.1)$$

Les indices (h,k,l) sont les indices de Miller de cette famille.

On peut caractériser une famille de plan par leur normale \vec{N}_{hkl} :

$$\vec{N}_{hkl} = h \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} + k \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} + l \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \quad (1.2)$$

Pour trouver les indices il faut trouver l'endroit où le plan intersecte les points suivants :

$$\begin{aligned} (p, 0, 0) &\rightarrow p \times h = n \Rightarrow h = n/p \\ (0, q, 0) &\rightarrow q \times k = n \Rightarrow k = n/q \\ (0, 0, r) &\rightarrow r \times l = n \Rightarrow l = n/r \end{aligned}$$

en prenant le n le plus petit possible pour avoir (h,k,l) entiers.

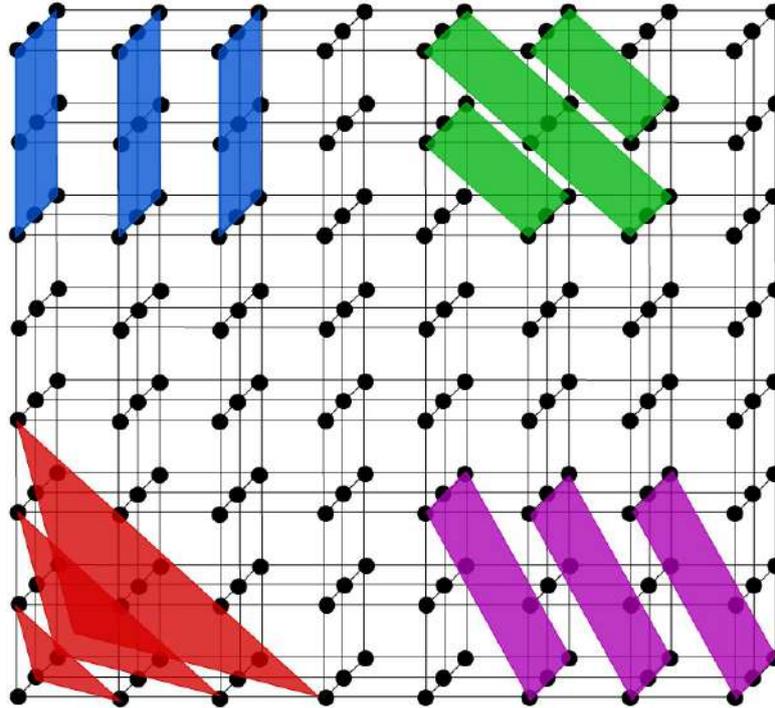


FIGURE 7 – Famille de différentes familles de plans réticulaires du cristal

Exemples

- Famille verte : on place l'origine arbitrairement pour que le calcul soit simple. On a les intersections suivantes avec le plan :

$$\begin{aligned}(1, 0, 0) &\rightarrow h = n \\ (0, \infty, 0) &\rightarrow k = 0 \\ (0, 0, 1) &\rightarrow l = n\end{aligned}$$

le n le plus petit correspond à 1 on a donc la famille suivante $(1,0,1)$

- Famille rouge : $(h, k, l) = (1, 1, 1)$
- Famille bleue : $(h, k, l) = (1, 0, 0)$
- Famille violette : on a les intersections suivantes :

$$\begin{aligned}(1, 0, 0) &\rightarrow h = n \\ (0, \infty, 0) &\rightarrow k = 0 \\ (0, 0, 2) &\rightarrow l = n/2\end{aligned}$$

l'entier n le plus petit sera donc $n = 2$! La famille est donc décrite par les indices suivants $(2, 0, 1)$

⚠ Remarque : Pour la famille violette ne pas confondre $(1,0,2)$ et $(2,0,1)$ qui ne sont pas les mêmes familles. Ici l'indice h prend la valeur 2 alors qu'il est plus proche de l'origine que l'indice l qui vaut 1 !

On peut aussi définir une distance interréticulaire d_{hkl} , qui correspond à la distance entre 2 plans d'une même famille :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\| \vec{N}_{hkl} \|} \quad (1.3)$$

de manière générale la formule est très compliquée mais si les angles valent 90° alors les résultats sont plus simples :

- Structure cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
- Structure tétragonale : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+(cl/a)^2}}$

2 DIFFRACTION DES RAYONS X

2.1 Espace réciproque

L'espace réciproque est une création mathématique. Il correspond à la transformée de Fourier de l'espace réel. Si l'espace réel est périodique alors l'espace réciproque l'est aussi. Là où le réseau peut être de taille infinie, l'espace réciproque sera de taille finie. Le passage de l'espace réel à l'espace réciproque permet de résoudre des équations non solubles normalement puis on peut ramener les solutions dans l'espace réel (notamment pour résoudre l'équation de Schrödinger dans des problèmes à plusieurs corps).

On peut définir trois nouveaux vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* qui vont correspondre aux vecteurs de la maille dans l'espace réciproque. En posant V le volume de la maille, on a :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}; \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}; \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

Ces vecteurs sont homogènes à l'inverse d'une longueur et donnent naissance à l'espace réciproque. On peut remarquer que l'on a les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a} &= 1 \quad \text{et} \quad \vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{b} &= 1 \quad \text{et} \quad \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{c} &= 1 \quad \text{et} \quad \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \end{aligned}$$

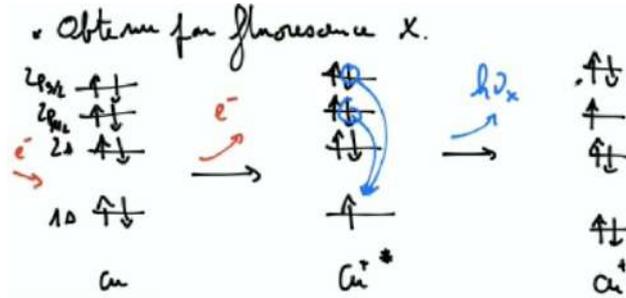
Remarque : On reconnaît les vecteurs définissant la normale d'une famille de plans réticulaire : $\vec{N}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

2.2 Diffraction

Rayons X (de 10^{-2} à 10^2 Å)

On va montrer que, ce sont les plans d'atomes qui sont diffractants. Ainsi il faut que l'on ait des rayons X de l'ordre de la distance interatomique : 1-2 Å. Pour obtenir ces rayons X on va utiliser le transfert électronique par fluorescence au sein d'un atome (le plus souvent le cuivre). On appelle cette méthode la fluorescence X. On va envoyer un électron avec une énergie suffisamment importante afin d'arracher un électron de la couche 1s du cuivre. Après cette ionisation on va obtenir un cuivre cationique excité (en effet on a arraché un électron à la couche 1s et pas 4s). Il va donc chercher à se désexciter. Les règles de Laporte imposent que les premiers niveaux pouvant se désexciter sont les niveaux $2p_{1/2}$ (transition $K_{\alpha 1}$) et $2p_{3/2}$ (transition $K_{\alpha 2}$) : cette désexcitation va s'accompagner de l'émission d'un rayonnement (un photon) qui sera, dans le cas du cuivre, de l'ordre de 1,54 Å.

Une autre façon d'obtenir des rayons X de façon plus efficace et permettant d'offrir l'ensemble du spectre du rayonnement X se fait grâce à l'utilisation des synchrotrons qui donnent une grande quantité de rayons X par rayonnement d'un électron.

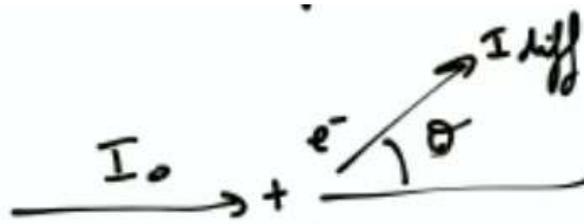


Diffusion pour un électron

La théorie de la diffusion de Thomson permet d'obtenir une formule donnant l'intensité récupérée en fonction de l'angle et de la distance à la source du récepteur par rapport à l'objet diffusant :

$$I_{diff} = I_0 \left(\frac{r_e}{r} \right)^2 P(\theta) = |A_{diff}|^2 \quad (2.1)$$

avec $r_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2}$ rayon classique de l'électron, θ l'angle entre le récepteur et la particule et r la distance récepteur-particule. La fonction $P(\theta)$ quand à elle est tabulée et on ne vous demandera pas de la connaître. On note A_{diff} l'amplitude diffusée qui est la grandeur mesurée et utilisée.



Remarque : On remarque que l'intensité diffusée est inversement proportionnelle à la masse de la particule. Ceci explique pourquoi on s'intéresse seulement à la diffusion des électrons : les noyaux sont plus de 1000 fois plus lourds que les électrons !

Diffusion d'un atome

Chaque électron va diffuser la lumière incidente. Ainsi si deux centres diffusent les deux rayons émis par la diffusion vont pouvoir interférer les uns avec les autres. Le schéma de la diffusion est donné Fig. 8.

L'amplitude diffractée sera liée à la différence de phase entre les deux rayons :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \overrightarrow{OM} \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) = 2\pi \overrightarrow{OM} \cdot \vec{S} \quad (2.2)$$

avec $\vec{S} = \frac{\vec{k}' - \vec{k}}{\lambda}$. De plus on a en faisant les projections :

$$\overrightarrow{OM} \cdot \vec{S} = \|\overrightarrow{OM}\| \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (2.3)$$

on peut donc poser $\|\vec{S}\| = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}$

On considère que l'atome possède une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ telle que $\int_{espace} \rho(\mathbf{r}) dV = N_{électrons}$: le nombre d'électrons dans l'espace considéré, ici autour de l'atome. Pour un

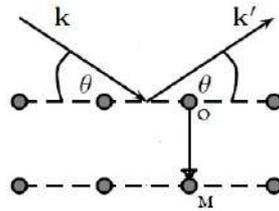


FIGURE 8 – Schéma de l'expérience de diffraction. Le faisceau incident de vecteur d'onde \mathbf{k} va diffuser sur les deux plans parallèles pour donner un rayon diffusé \mathbf{k}' .

atome neutre cela correspond aussi au numéro atomique.

$$\begin{aligned} A_{diff}(\vec{S}) &= A_{el} \int_r \rho(r) \exp(2i\pi \vec{OM} \cdot \vec{S}) dr \\ &= A_{el} \int_{r=0}^{\infty} \rho(r) \frac{\sin\left(\frac{4\pi r \sin(\theta)}{\lambda}\right)}{\frac{4\pi r \sin(\theta)}{\lambda}} 4\pi r^2 dr \\ &= f\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right) \end{aligned}$$

la fonction f est appelée le facteur de forme de l'atome. Sa forme est représentée en Fig. 9. On voit que pour $\theta = 0$ le facteur de forme de Cl^- et Ti^{4+} sont égaux et tendent vers 18 : en effet, cela correspond au nombre d'électrons autour de l'ion.

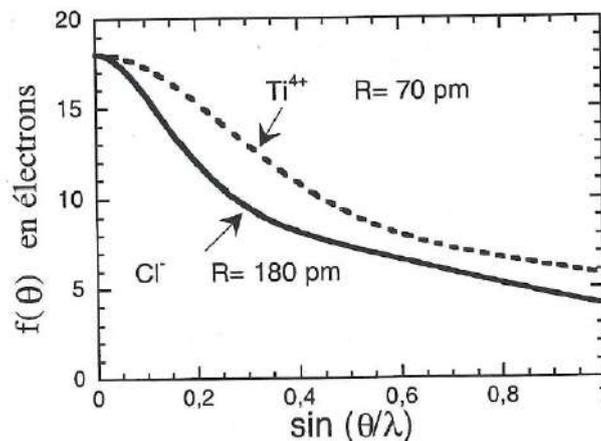


FIGURE 9 – Facteur de forme en fonction de l'angle θ . Pour $\theta = 0$, le facteur de forme tend vers le nombre d'électrons constituant l'entité chimique.

Un atome gros dans l'espace réel devient petit dans l'espace réciproque, ce qui explique que l'ion chlorure tend plus vite vers zéro que l'ion Ti^{4+} .

Diffraction d'un cristal

Dans un cristal chaque atome va diffracter. Prenons un cristal simple, on va développer la position d'un atome M comme la position de sa maille par rapport à l'origine du repère plus sa position relative au sein de sa maille :

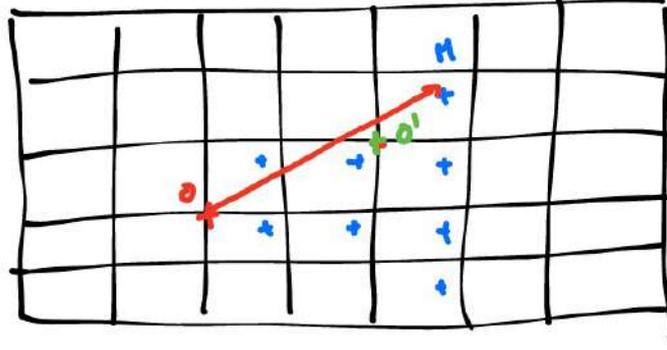


FIGURE 10 – Structure d'un cristal. On note O l'origine du repère et O' l'origine de la maille contenant l'atome M .

On peut donc écrire le vecteur suivant :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OM} &= \overrightarrow{OO'} + \overrightarrow{O'M} \\ &= u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} + x_M\mathbf{a} + y_M\mathbf{b} + z_M\mathbf{c}\end{aligned}$$

On peut donc développer l'amplitude diffusée du cristal comme la somme de chaque amplitude individuelle sur tous les atomes :

$$A_{diff}(\vec{S}) = \sum_{u=0}^{N_a-1} \sum_{v=0}^{N_b-1} \sum_{w=0}^{N_c-1} \sum_{i=1}^n \exp(2i\pi \vec{S} \cdot \overrightarrow{OM}_i) \times f_i$$

les trois premières sommes correspondent à la somme sur toutes les mailles du cristal tandis que la quatrième somme correspond à la somme sur tous les atomes contenus dans la maille. f_i représente le facteur de forme de l'atome i . En utilisant le développement du vecteur \overrightarrow{OM} réalisé précédemment on peut développer cette somme :

$$\begin{aligned}A_{diff}(\vec{S}) &= \sum_{u=0}^{N_a-1} \exp(i2\pi \vec{S} \cdot \vec{a}u) \sum_{v=0}^{N_b-1} \exp(i2\pi \vec{S} \cdot \vec{b}v) \sum_{w=0}^{N_c-1} \exp(i2\pi \vec{S} \cdot \vec{c}w) \times \\ &\quad \sum_{i=1}^n \exp(i2\pi \vec{S} \cdot (x_i\vec{a} + y_i\vec{b} + z_i\vec{c})) \times f_i\end{aligned}$$

L'amplitude diffusée est donc un produit de quatre sommes. Afin que cette amplitude soit non nulle il faut donc que chaque somme soit non nulle. On note ces quatre sommes (dans l'ordre) : A, B, C et D.

Regardons tout d'abord les trois premières sommes A, B et C. Elles correspondent aux sommes sur l'ensemble des mailles du système. On suppose le cristal infiniment étendu, il est donc légitime de passer à la limite en faisant tendre $(N_a, N_b, N_c) \rightarrow \infty$. Afin qu'aucune de ces sommes ne soit nulle, il faut que :

$$\begin{cases} \vec{S} \cdot \vec{a} = h \\ \vec{S} \cdot \vec{b} = k \\ \vec{S} \cdot \vec{c} = l \end{cases} \quad \text{avec } (h, k, l) \in \mathbb{N} \quad (2.4)$$

Avec ces trois conditions on peut réécrire le vecteur \vec{S} :

$$\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Remarque : On reconnaît dans le vecteur \vec{S} les vecteurs définissant la normale d'une famille de plans réticulaire : $\vec{N}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

On a donc,

$$|\vec{S}| = |\vec{N}_{hkl}| = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

ce qui donne la loi de Bragg (1915) :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.5)$$

avec n un entier qui correspond au numéro de l'harmonique (on prendra presque tout le temps $n = 1$)

La loi de Bragg (donnée par les sommes A, B et C) nous donne l'emplacement des pics sur le diffractogramme mais pas leur intensité. Pour cela nous allons nous intéresser à la quatrième somme. Avec la nouvelle forme obtenue pour le vecteur \vec{S} , on peut réécrire la somme D :

$$D = \sum_{i=1}^n f_i \times e^{2i\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (2.6)$$

Cette somme s'appelle : le facteur de structure. Pour chaque famille de plan (h, k, l) ce facteur va permettre de trouver son intensité. Le facteur de structure dépendant de la famille de plan, on le notera désormais F_{hkl} .

Premier exemple

On considère une maille cubique centrée monoatomique. On a donc un atome A à l'origine $(0,0,0)$ et un atome A au centre $(1/2, 1/2, 1/2)$ par maille. On a bien 2 atomes par maille, ce qui correspond à la population d'une structure cubique centrée. Évaluons la somme F_{hkl} :

$$F_{hkl} = f_A \times e^{2i\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f_A \times e^{2i\pi(h/2 + k/2 + l/2)} \quad (2.7)$$

$$= f_A \times (1 + e^{i\pi(h+k+l)}) \quad (2.8)$$

On a réussi à obtenir le facteur de structure pour le cristal cubique centré du composé A. Regardons maintenant quels cas particuliers on peut avoir en fonction des trois entiers h , k et l :

- $h + k + l = \text{pair}$: $F_{hkl} = 2f_A$
- $h + k + l = \text{impair}$: $F_{hkl} = 0$

On remarque que tous les plans dont la somme des trois indices est impaire vont avoir une intensité nulle. Cela correspond à une **extinction systématique**. Ces plans n'apparaîtront pas sur le diffractogramme.

Ainsi on peut conclure sur les aspects d'un diffractogramme :

1. Avec la loi de Bragg on peut prédire en fonction de la distance interréticulaire, où seront les pics selon l'angle θ : cet aspect est lié à la structure de la maille,
2. Avec le facteur de structure on peut déterminer l'intensité des pics ainsi que les extinctions systématiques : cet aspect est lié à la position des atomes au sein d'une maille.

Second exemple : KCl

Le chlorure de potassium cristallise de façon similaire au chlorure de sodium : deux structures cubiques faces centrées imbriquées l'une dans l'autre. On a le diffractogramme suivant, Fig. 11, pour les systèmes type KCl et KBr, les deux cristallisant selon le même système.

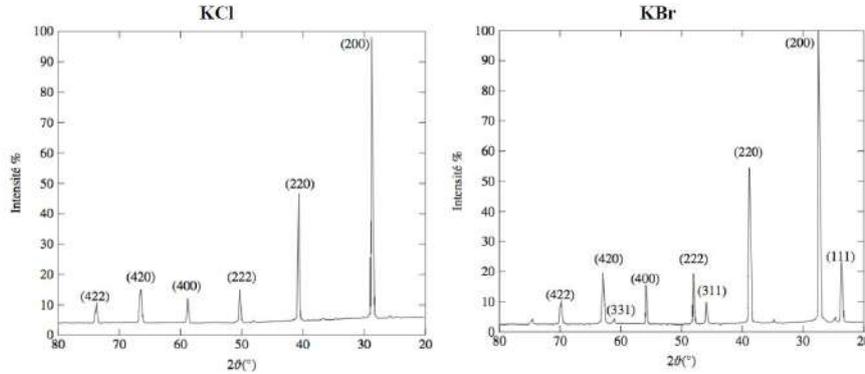


FIGURE 11 – Diffractogramme des cristaux de KCl et KBr

Par maille on a donc 4 atomes de chlore et 4 atomes de potassium. En plaçant l'origine arbitrairement choisie sur l'un des atomes de chlore on a les coordonnées suivantes pour chaque atome au sein de la maille :

| | | | | |
|-----------|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| Chlore | (0, 0, 0) | (1/2, 1/2, 0) | (1/2, 0, 1/2) | (0, 1/2, 1/2) |
| Potassium | (1/2, 1/2, 1/2) | (1/2, 0, 0) | (0, 1/2, 0) | (0, 0, 1/2) |

Maintenant que l'on a la position de tous les atomes au sein de la maille, on peut calculer le facteur de structure :

$$F_{hkl} = f_{Cl} \left(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} \right) + f_K \left(e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l} \right)$$

Comme dans le cas précédent on va discriminer certaines combinaisons des entiers (h, k, l) qui vont donner les intensités des pics. Si :

- $h + k + l$ est pair, on a deux possibilités :
 1. les trois sont pairs : $F_{hkl} = 4f_K + 4f_{Cl}$
 2. deux des trois sont impairs : $F_{hkl} = 0$
- $h + k + l$ est impair, on a deux possibilités :
 1. les trois sont impairs : $F_{hkl} = -4f_K + 4f_{Cl}$
 2. deux des trois sont pairs : $F_{hkl} = 0$

Quand on regarde le diffractogramme du cristal de KCl, on voit que seuls les intensités des pics tous pair sont non nulles. En effet les deux entités possèdent des facteurs de structures très proches ($N(K^+) = N(Cl^-) = 18$ donc $f_K \simeq f_{Cl}$). Ainsi l'intensité des pics lorsque $h + k + l$ est impair est quasi nulle.

En revanche, sur le diffractogramme de KBr on observe bien les pics lorsque $h + k + l$ est impair. En effet comme on a $N(K^+) < N(Br^-)$ les deux facteurs de structures f_K et f_{Br} sont très différents. Ainsi l'intensité des pics dont tous les indices sont impairs sera plus faible que celle dont tous les indices sont pairs mais elle sera non nulle pour KBr.

Maintenant que l'on connaît les intensités des différents pics on peut utiliser la loi de Bragg afin de remonter aux paramètres du cristal. On sait que KCl cristallise selon une structure de type cubique, on peut donc exprimer la distance interréticulaire :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.9)$$

On utilise la raie $\text{CuK}\alpha$ du cuivre qui est à une longueur d'onde de $1,54 \text{ \AA}$. On choisit une raie au hasard (une dont le calcul sera le plus simple) : on prend la raie (200) (qui donne $d = a/2$) dont l'angle vaut $2\theta = 29$. Avec la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = \lambda \quad (2.10)$$

on a donc :

$$a = \frac{\lambda}{\sin(\theta_{200})} = 6,15 \text{ \AA} \quad (2.11)$$

Ainsi on peut remonter aux différents paramètres de la maille à partir du diffractogramme du cristal !

⚠ Remarque : Lors d'un diffractogramme la longueur d'onde de travail est fixée ! Donc, il ne faut pas confondre un spectre de diffraction et un diffractogramme. Un spectre de diffraction correspond au fait de regarder sur toute une gamme de longueur d'onde (d'où le terme "spectre") alors qu'un diffractogramme est fait à longueur d'onde constante !

Deuxième partie

Structure électronique des solides

3 LE GAZ D'ÉLECTRONS LIBRES

3.1 À une dimension

Chaîne unidimensionnelle

Prenons une chaîne linéaire constituée d'atomes de sodium solide. Le sodium étant un alcalin on peut considérer que cette chaîne se comporte comme : $\text{Na}^+ + e^-$. On considère les noyaux fixes et espacés régulièrement d'une distance a . On a l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) = \mathcal{E} \psi(x) \quad (3.1)$$

On considère que les électrons sont libres dans la chaîne :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x \in [0, L] \\ +\infty & \text{ailleurs} \end{cases}, \quad (3.2)$$

avec $L = Na$, et N le nombre d'atomes de sodium. On a donc pour $x \in [0, L]$:

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ \mathcal{E}_n &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \end{aligned}$$

En regardant l'écart entre deux niveaux d'énergie on a,

$$\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_{n-1} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (2n - 1),$$

on remarque que l'écart énergétique est inversement proportionnel à la longueur de la chaîne. Ainsi plus la chaîne est longue plus les états seront proches. Dans un solide on a un nombre d'atomes de l'ordre de N_a : les états sont infiniment proches et on peut considérer que la densité d'état est continue (cf Fig. 18).

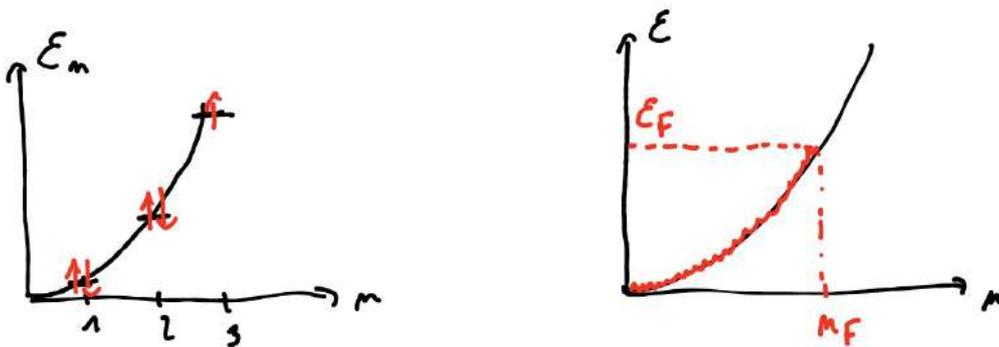


FIGURE 12 – De gauche à droite on passe d'une chaîne ayant un nombre fini d'atomes à un solide contenant un grand nombre d'atomes (N_a), l'énergie passe donc d'une forme discrète à une forme continue.

Le dernier état occupé d'énergie \mathcal{E}_F est appelé le niveau de Fermi. On peut calculer exactement \mathcal{E}_F . Pour chaque niveau d'énergie on peut placer deux électrons. Ainsi comme on a un électron par atome on a $n_F = N/2 = L/2a$:

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2,$$

l'énergie de Fermi dépend seulement de la géométrie de la chaîne (du paramètre a).

Conditions aux limites périodiques (Born-Von-Karman)

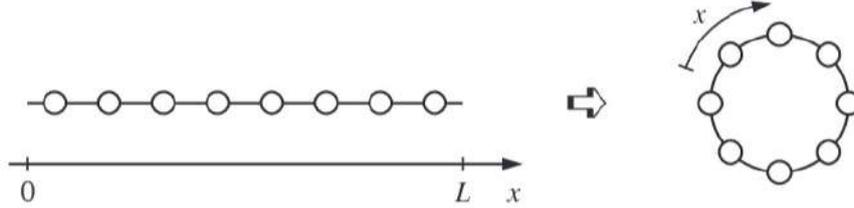


FIGURE 13 – Schéma représentant le passage de la chaîne unidimensionnelle à la chaîne respectant les conditions aux limites périodiques.

On va considérer que la chaîne unidimensionnelle se referme sur elle-même et forme un cercle. On a donc une périodicité sur x : $\psi(x + L) = \psi(x)$.

Une solution de l'équation de Schrödinger se met sous la forme $\psi(x) = Ae^{ikx}$, on a donc par L-périodicité :

$$\psi(x + L) = Ae^{ik(x+L)} = \psi(x)e^{ikL} = \psi(x),$$

d'où $k = 2n\pi/L$ avec $n \in \mathbb{Z}$. Ce qui donne $\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$, ainsi on va avoir deux valeur de k possibles par niveau d'énergie. Le calcul du niveau de Fermi se fait donc avec $n_F = N/4 = L/4a$. En injectant cette valeur dans l'énergie on obtient le même résultat que précédemment : $\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2$.

Le niveau de Fermi n'étant pas impacté par le choix des conditions aux limites, on peut donc considérer de ne travailler qu'en conditions aux limites périodiques.

Le niveau de Fermi, \mathcal{E}_F est une grandeur mesurable, observable. Il s'agit du potentiel électrochimique des électrons dans le matériau.

3.2 À trois dimensions

On va reprendre le calcul à une dimension et se mettre en trois dimensions. On va voir qu'il n'y aura aucun changement.

On a l'équation de Schrödinger suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_k(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

ce qui donne, en 3D, les fonctions d'onde et vecteur d'onde suivants :

$$\begin{aligned} \psi_k(\mathbf{r}) &= Ae^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ \mathbf{k} &= \begin{pmatrix} 2n_x\pi/L \\ 2n_y\pi/L \\ 2n_z\pi/L \end{pmatrix} \\ \mathcal{E}_k &= \frac{\hbar^2}{2m} \|\mathbf{k}\|^2 \end{aligned}$$

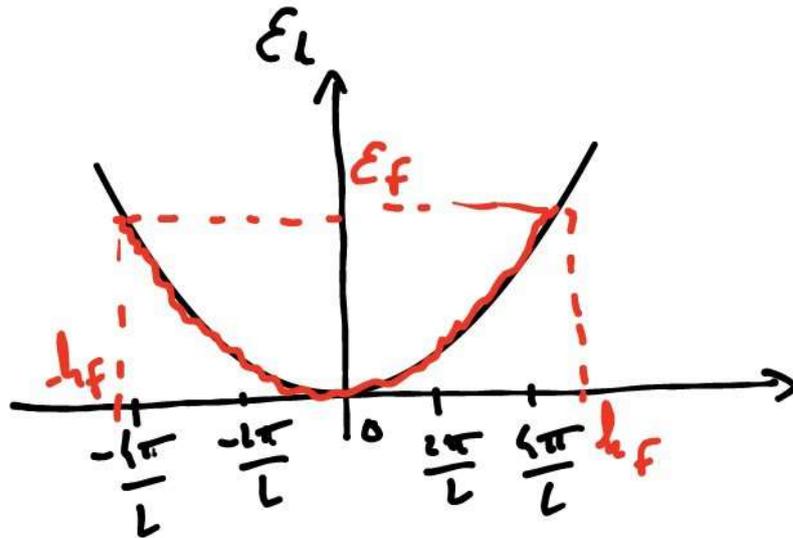


FIGURE 14 – L'énergie peut avoir deux valeurs de n , et donc de k par énergie : tous les niveaux sont dits dégénérés. On peut donc remplir 4 électrons par valeur d'énergie.

on peut remarquer que $|\mathbf{k}| = m^{-1}$, le vecteur d'onde associé à l'électron est l'inverse d'une longueur. Il s'agit d'un vecteur de l'espace réciproque.

Par la dualité onde-particule on peut écrire : $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}$. Le niveau de Fermi devient :

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_F^2}{2m} \quad (3.4)$$

L'ensemble des \mathbf{k} tel que $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_F|$ décrit une sphère (cf. Fig. 15) : la sphère de Fermi. A l'intérieur de cette sphère tous les états sont occupés, les états les plus bas en énergie sont ceux dont le module du vecteur d'onde est le plus faible.

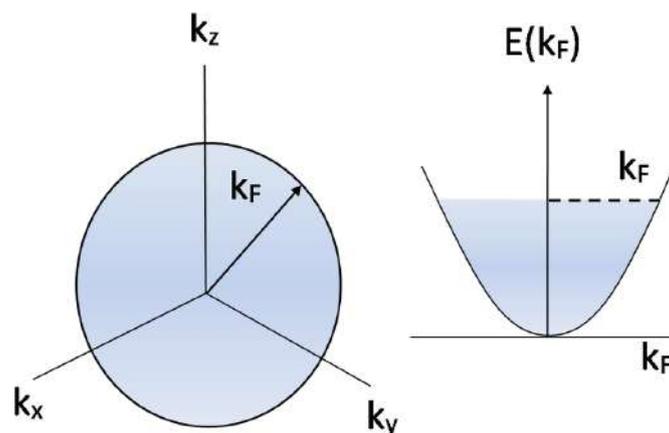


FIGURE 15 – Sphère de Fermi, les états dont le vecteur d'onde est tel que : $|\mathbf{k}| \leq |\mathbf{k}_F|$ sont occupés.

3.3 Concept de densité d'états (DOS)

On appelle le DOS : le nombre d'état dans un intervalle d'énergie.

$$\mathcal{N}(\mathcal{E}) = \frac{\partial N}{\partial \mathcal{E}} = \frac{\partial N}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial \mathcal{E}}$$

Comment calculer $\frac{\partial N}{\partial k}$? Prenons le volume élémentaire de la Fig. 16 :

$$dV = \frac{4}{3}\pi((\mathbf{k} + d\mathbf{k})^3 - \mathbf{k}^3) = 4\pi\mathbf{k}^2 d\mathbf{k}$$

Afin de trouver le nombre élémentaires de particules dans ce volume on va regarder le volume occupé par un état : $V_{el} = (2\pi/L)^3$, or dans un solide on considère L de l'ordre de 1cm , ce qui donne $V_{el} = 8\pi^3$. Ainsi, on a, en prenant en compte le spin par un facteur 2 :

$$dN = \frac{dV}{V_{el}} \times 2 = \frac{8\pi\mathbf{k}^2 d\mathbf{k}}{8\pi^3} = \frac{\mathbf{k}^2}{\pi^2} d\mathbf{k} \Rightarrow \frac{\partial N}{\partial k} = \frac{\mathbf{k}^2}{\pi^2}$$

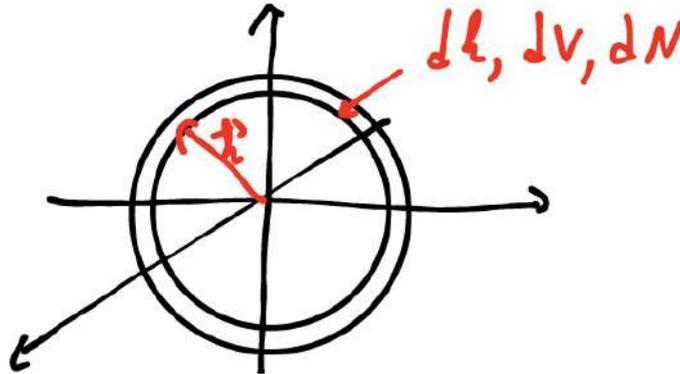


FIGURE 16 – Volume élémentaire entre les vecteurs d'onde \mathbf{k} et $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$

Calculons maintenant le second terme $\frac{\partial k}{\partial \mathcal{E}}$:

$$k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \Rightarrow \frac{\partial k}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \mathcal{E}^{-1/2}$$

On a donc explicité les deux termes présent dans le DOS que l'on cherche à calculer. On obtient donc, après le calcul suivant, la propriété très importante : $\mathcal{N}(\mathcal{E}) \propto \mathcal{E}^{1/2}$.

$$\mathcal{N}(\mathcal{E}) = \frac{\mathbf{k}^2}{\pi^2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \mathcal{E}^{-1/2} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} \quad (3.5)$$

Cette densité d'état est calculée sans prendre en compte l'énergie fournie par la température qui va permettre à certains niveaux plus hauts en énergie d'être peuplé au détriment de niveau plus bas en énergie. Cette distribution va être donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{k_B T}\right)} \quad (3.6)$$

Ainsi, la densité d'état réellement occupée à la température T est donnée par : $n(\mathcal{E}) = \mathcal{N}(\mathcal{E}) \times f(\mathcal{E})$. Ce qui donne les densités d'états suivantes :

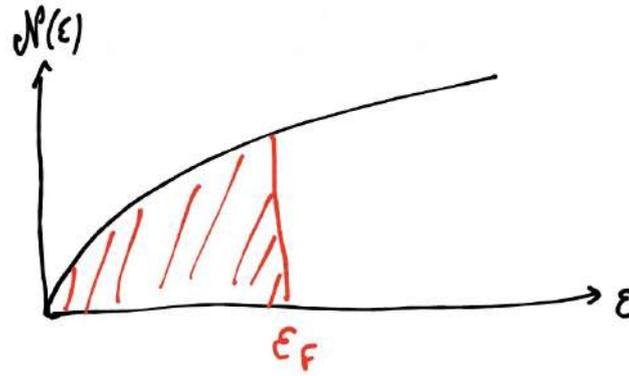
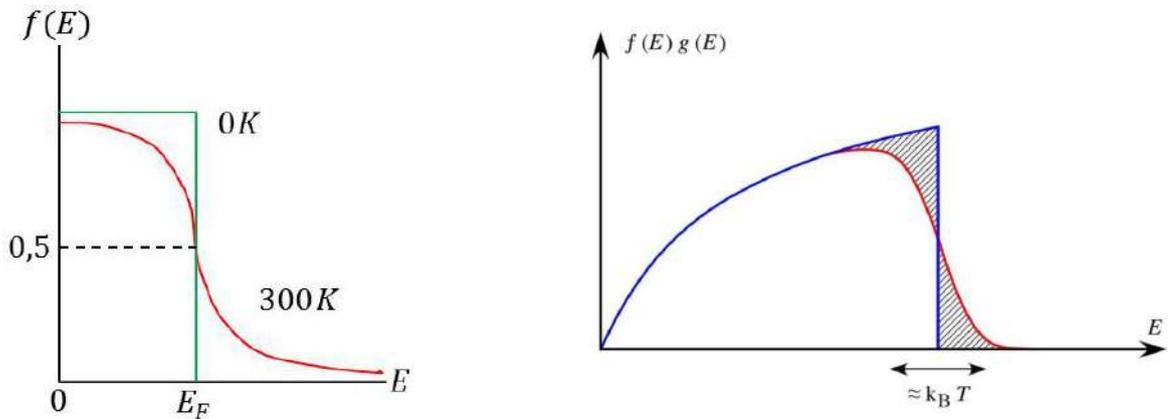


FIGURE 17 – Densité d'état (DOS) en fonction de l'énergie de chaque état.

FIGURE 18 – A gauche, on a la statistique de Fermi-Dirac centré autour de l'énergie de Fermi \mathcal{E}_F et à droite la densité d'état $n(\mathcal{E}) = \mathcal{N}(\mathcal{E}) \times f(\mathcal{E})$ (notée sur le graphique $f(E)g(E)$). L'énergie thermique dépeuple des niveaux dont l'énergie est légèrement inférieure à \mathcal{E}_F afin de peupler des états dont l'énergie est supérieure à \mathcal{E}_F .

4 LA LOI D'OHM

Quelle va être la réaction du solide lorsque l'on applique un champ électrique \mathbf{E} ? D'après le PFD, les électrons vont subir la force électrique suivante :

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt},$$

d'où :

$$d\mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} dt \quad (4.1)$$

Ce qui donne :

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(t_0) - \frac{e\mathbf{E}}{\hbar} t$$

Plus t augmente, plus $\|\mathbf{k}\|$ augmente, plus la vitesse augmente. Mais si la vitesse augmente alors on augmente aussi les collisions : les électrons vont rebrousser chemin. Il peut y avoir deux types de collisions :

- les collisions élastiques,
- les collisions inélastique : l'effet Joule.



FIGURE 19 – **Sur la figure de gauche** : lorsque l'on applique un champ \mathbf{E} on crée une force \mathbf{F} dans le sens opposé. Le nuage électronique va alors peupler des états de haut vecteur d'onde en dépeuplant des états de faible vecteur d'onde. Les collisions ((1) = élastique ; (2) = inélastique) dépeuplent les états excités pour repeupler les états de faible vecteur d'onde. **Sur la figure de droite** : plus $\|\mathbf{k}\|$ augmente plus la probabilité qu'il y ait une collision est grande.

On note τ le temps moyen entre chaque collision, alors on a :

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}\tau \Rightarrow \delta\mathbf{v} = -\frac{e\mathbf{E}}{m}\tau$$

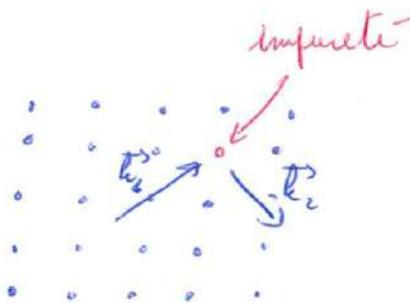
On retrouve la densité de courant $\mathbf{J} = -en\delta\mathbf{v}$, où n représente la concentration en porteur de charge. Ce qui donne :

$$\mathbf{J} = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E} \tag{4.2}$$

avec $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ la conductivité. On peut aussi prendre $P = 1/\sigma$: la résistivité. On a bien redémontré la loi d'Ohm.

D'où viennent les collisions qui empêchent le vecteur d'onde de trop augmenter ? Des électrons au sein d'une même bande ne peuvent pas entrer en collisions les uns avec les autres car ils vont tous dans le même sens. Cependant, il est possible d'avoir des collisions entre électrons de bande différentes ! Plusieurs possibilités pour cela :

- présence de défauts ponctuels ou étendus, rupture de la périodicité du cristal,
- collision interélectronique inter-bandes :



Après la collision on voit qu'on a $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2$. Il y a cependant deux possibilités :

1. Collision élastique : $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 \Rightarrow \|\mathbf{k}_1\| = \|\mathbf{k}_2\|$
2. Collision inélastique $\mathcal{E}_1 \neq \mathcal{E}_2 \Rightarrow \|\mathbf{k}_1\| \neq \|\mathbf{k}_2\|$.
Dans ce cas, la collision est suivie de la libération d'un phonon

FIGURE 20 – Collision avec une impureté.

- collision contre les vibrations (même à 0K)

La résistivité peut donc s'écrire sous la forme :

$$P = \frac{m}{n e^2} \frac{1}{\tau} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{impureté}}} + \frac{1}{\tau_{\text{vib}}}$$

On peut donc décomposer la résistivité en deux termes : $P = P_{\text{impureté}} + P_{\text{vib}}$. De plus on remarque que P augmente (donc σ diminue) avec la température.

5 THÉORIE DES BANDES

5.1 Théorème de Bloch

Si V est un potentiel T -périodique, alors :

$$\begin{cases} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ u(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (5.1)$$

Remarque : Pour le gaz d'électrons libres on a $u(\mathbf{r}) = 1$. Ce qui est bien T -périodique !

5.2 Modèle des liaisons fortes

Soit une chaîne linéaire d'atomes d'hydrogène :

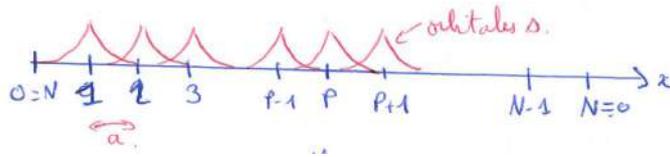


FIGURE 21 – Chaîne linéaire monoatomique : chaque atome est décrit par son orbitale $1s$

D'après l'approximation LCAO, on peut décrire l'orbitale moléculaire de cette chaîne comme :

$$\Psi(x) = A \sum_{n=1}^N C_n \varphi_n(x) \quad (5.2)$$

avec φ_n qui correspond à l'orbitale atomique (OA) $1s$ de l'atome n . On a la propriété suivante $\varphi_n(x) = \varphi(x - na)$. Ce qui correspond à placer arbitrairement l'orbitale numérotée 0 (ou N) en x . Comment trouver les C_n ? Regardons l'orbitale moléculaire (OM) $\Psi(x + a)$:

$$\begin{aligned} \Psi(x + a) &= A \sum_{n=1}^N C_n \varphi(x + a - na) \\ &= A \sum_{n'=0}^{N-1} C_{n'+1} \varphi(x - n'a) \end{aligned}$$

Or avec les conditions aux limites périodiques, on a :

$$\begin{cases} \varphi(x - Na) = \varphi(x) \\ C_1 = C_{N+1} \end{cases} \Rightarrow \Psi(x + a) = A \sum_{n=1}^N C_{n+1} \varphi(x - na)$$

et par le théorème de Bloch, on peut écrire : $\Psi(x) = \Psi_{\mathbf{k}}(x) = u(x) e^{i\mathbf{k}x}$. On a la relation suivante :

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}(x + a) &= u(x + a) e^{i\mathbf{k}(x+a)} = u(x) e^{i\mathbf{k}x} e^{i\mathbf{k}a} \\ &= \Psi_{\mathbf{k}}(x) e^{i\mathbf{k}a} \end{aligned}$$

On a donc l'égalité suivante :

$$A \sum_{n=1}^N C_{n+1} \varphi(x - na) = A \sum_{n=1}^N C_n \varphi(x - na) \times e^{ika}$$

$$A \sum_{n=1}^N (C_{n+1} - e^{ika} C_n) \varphi(x - na) = 0$$

pour que cette somme soit nulle pour tout x alors il faut que chaque terme soit nulle :

$$C_{n+1} = C_n e^{ika} \Rightarrow C_n = e^{ika(n-1)} C_1$$

On peut choisir arbitrairement la constante C_1 (on a un degré de liberté grâce à la normalisation). On a donc :

$$\Psi_k(x) = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} \varphi(x - na) \quad (5.3)$$

On parle alors d'orbitale cristalline (OC) si elles sont solutions de l'équation aux valeurs propres $H\Psi = E\Psi$.

5.3 La première zone de Brillouin

On a l'orbitale moléculaire suivante :

$$\Psi_k(x) = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} \varphi(x - na)$$

avec $k = \frac{2n\pi}{L}$ avec $n \in \mathbb{Z}$. Or $L = Na$, donc $k = \frac{2n\pi}{Na}$ avec $n \in \mathbb{Z}$. Pour $n < N/2$ alors $k \in [0, \pi/a]$. On a donc : $C_p = e^{ikpa}$. Si on regarde $n' = n + N$ alors $k' = k + 2\pi/a$, d'où $C'_p = C_p$.

On remarque donc une propriété très importante : k étant $2\pi/a$ -périodique, il suffit de décrire k dans l'intervalle $[-\pi/a ; \pi/a]$ pour décrire toutes les valeurs de k . Si on déborde de cet intervalle alors on décrit une orbitale cristalline qui est déjà présente dans l'intervalle précédent.

On appelle cette intervalle **la première zone de Brillouin** !

5.4 Structure de bande dans le modèle des liaisons fortes

Calcul de l'énergie

$$H\Psi_k(x) = \mathcal{E}\Psi_k(x) \implies \hat{H}|\Psi_k\rangle = \mathcal{E}_k|\Psi_k\rangle$$

avec :

$$\begin{cases} |\Psi_k\rangle = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} |\varphi_n\rangle \\ \langle\Psi_k| = A \sum_{n=1}^N e^{-ikna} \langle\varphi_n| \end{cases}$$

La fonction d'onde vérifiant la condition de normalisation on peut réaliser le calcul suivant. Dans l'approximation de Hückel : $\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle = \delta_{n,m}$:

$$\begin{aligned} \langle\Psi_k|\Psi_k\rangle &= A^2 \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N e^{-ikna} e^{ikma} \langle\varphi_n|\varphi_m\rangle \\ &= A^2 \sum_{n=1}^N e^{-ikna} e^{ikna} \langle\varphi_n|\varphi_n\rangle \\ &= A^2 N \implies A = 1/\sqrt{N} \end{aligned}$$

Comment calculer maintenant $\langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle$? Dans le modèle des liaisons fortes on a les hypothèses suivantes. Si :

$$\begin{aligned} n = m & \quad \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_n \rangle = \alpha & \text{Intégrale coulombienne} \\ n = m \pm 1 & \quad \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_{n\pm 1} \rangle = \beta & \text{Intégrale de résonance} \\ n \neq m \text{ et } n \neq m \pm 1 & \quad \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_m \rangle = 0 \end{aligned}$$

On peut donc développer le calcul :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N e^{ik(n-m)a} \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left(\sum_{n=1}^N e^{ika \times 0} \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_n \rangle + \sum_{n=1}^N e^{-ika} \langle \varphi_{n+1} | \hat{H} | \varphi_n \rangle + \sum_{n=1}^N e^{ika} \langle \varphi_{n-1} | \hat{H} | \varphi_n \rangle \right) \\ &= \frac{1}{N} \left(N\alpha + N(e^{ika} + e^{-ika})\beta \right) \\ &= \alpha + 2\beta \cos(ka) \end{aligned}$$

or par définition du hamiltonien, $\hat{H} | \Psi_k \rangle = \mathcal{E}_k | \Psi_k \rangle$, d'où :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle &= \langle \Psi_k | \mathcal{E}_k | \Psi_k \rangle \\ &= \mathcal{E}_k \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle \\ &= \mathcal{E}_k \end{aligned}$$

Ainsi on obtient la valeur de l'énergie pour le cas de la chaîne unidimensionnelle dans le modèle des liaisons fortes :

$$\mathcal{E}_k = \alpha + 2\beta \cos(ka) \quad (5.4)$$

Structure de bande

| Vecteur d'onde | Énergie | Orbitale cristalline |
|----------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $k = 0$ | $\alpha + 2\beta$ | $ \Psi_{k=0}\rangle = \varphi_1\rangle + \varphi_2\rangle + \varphi_3\rangle + \varphi_4\rangle + \dots$ |
| $k = \pi/a$ | $\alpha - 2\beta$ | $ \Psi_{\pi/a}\rangle = - \varphi_1\rangle + \varphi_2\rangle - \varphi_3\rangle + \varphi_4\rangle + \dots$ |

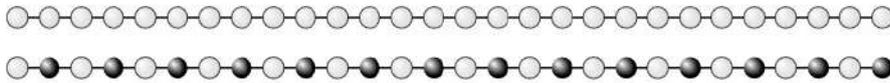


FIGURE 22 – Forme des deux orbitales cristallines. En haut l'orbitale pour $k = 0$, qui correspond à une orbitale toute liante basse en énergie. En bas l'orbitale pour $k = \pi/a$, qui correspond à une orbitale toute anti-liante haute en énergie.

En regardant la forme des deux orbitales cristallines et avec nos connaissances on peut en déduire l'ordre énergétique : $\mathcal{E}_0 < \mathcal{E}_{\pi/a}$. On en conclut que pour les orbitales $1s$ de l'hydrogène le coefficient β_{1s} est négatif. On peut donc tracer le diagramme d'énergie $\mathcal{E} = f(k)$ ainsi que la densité d'état, Fig. 23.

Pour la densité d'état (DOS) on montre que :

$$\mathcal{N}(\mathcal{E}) = \frac{N}{\pi} \times \frac{1}{[4\beta^2 - (\mathcal{E} - \alpha)^2]^{1/2}} \quad (5.5)$$

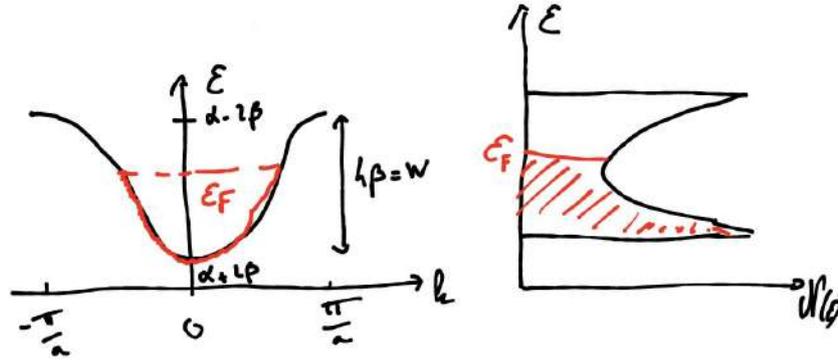


FIGURE 23 – Diagramme énergétique et de densité d’état pour la chaîne unidimensionnelle d’atomes d’hydrogènes dans le modèle des liaisons fortes. W représente ici la largeur ("width") de la bande. On remarque que la largeur est directement proportionnelle à β .

On peut regarder ce qu’il se passe lorsque l’on décide de travailler avec les OA p . Les OA p étant plus hautes en énergie on a naturellement : $\alpha_p > \alpha_s$. Pour le coefficient β cela va dépendre de si les OA sont de type π ou σ :

| Orbitales atomiques | Orbitale cristalline pour $k = 0$ où $k = \pi/a$ |
|---------------------|--------------------------------------------------|
| p_x | $k=0$ <i>antiliante</i> |
| | $k=\pi/a$ <i>liante</i> |
| p_y et p_z | $k=0$ <i>liante</i> |
| | $k=\pi/a$ <i>ant.liante</i> |

On a toujours les énergies suivantes :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{p,k=0} &= \alpha_p + 2\beta_p \\ \mathcal{E}_{p,\pi/a} &= \alpha_p - 2\beta_p \end{aligned}$$

Or on remarque sur les formes des orbitales cristallines au-dessus que pour les orbitales p_x , qui sont dans ce cas des OA σ , l’orbitale cristalline la plus stable est en π/a . On peut donc en conclure que $\beta_p^\sigma > 0$ et donc on inverse l’ordre énergétique.

À l’inverse si on regarde les OC venant des OA p_y et p_z , qui sont dans ce cas là des orbitales π , on a bien que l’OC en $k = 0$ est plus liante que celle en $k = \pi/a$. Donc pour les orbitales π on garde l’ordre énergétique que l’on avait pour les orbitales $1s$: $\beta_p^\pi < 0$.

De plus, les recouvrements étant meilleurs pour les orbitales $1s$ que pour les orbitales $p\sigma$, qui ont elles-mêmes un meilleur recouvrement que les orbitales $p\pi$. On a donc l’ordre suivant :

$$|\beta_s^\sigma| > |\beta_p^\sigma| > |\beta_p^\pi| \tag{5.6}$$

On peut donc obtenir le digramme de bande complet du matériau, Fig. 24. On retrouve sur ce diagramme toutes les informations précédentes :

- $\alpha_p > \alpha_s$
- $\beta_p^\sigma > 0$ tandis que $\beta_p^\pi < 0$, $\beta_s < 0$
- $|\beta_s^\sigma| > |\beta_p^\sigma| > |\beta_p^\pi|$

Cette dernière informations sur les valeurs relatives de β a une influence direct sur la diagramme. Comme la largeur de bande est directement proportionnelle à β on voit bien que la bande $1s$ est la plus large et que la bande $2p\pi$ est la moins large. Ce qui correspond bien à l'ordre des coefficients β .

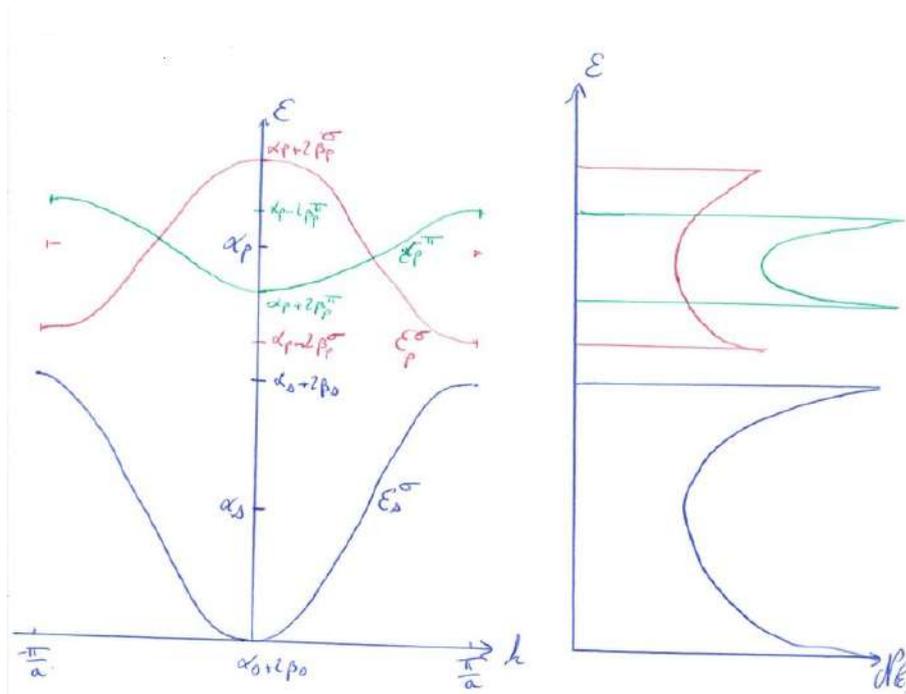


FIGURE 24 – Diagramme de bande pour un matériau à une dimension dans le modèle des liaisons fortes.

⚠ Remarque : Le coefficient β représente la **valence** de l'orbitale cristalline. Les OA $1s$ ayant une valence très forte, il est normal qu'elles aient le plus gros coefficient. Au contraire les OA $p\pi$ ont une valence faible car le recouvrement se fait orthogonalement à l'axe de la liaison. Il est donc normal que le coefficient β_p^π soit le plus faible énergiquement.

On peut voir les trois relations de dispersion et les bandes qu'elles engendrent dans le graphique suivant. On a bien que l'éclatement de la bande est proportionnel à la valeur absolue de la valence β :

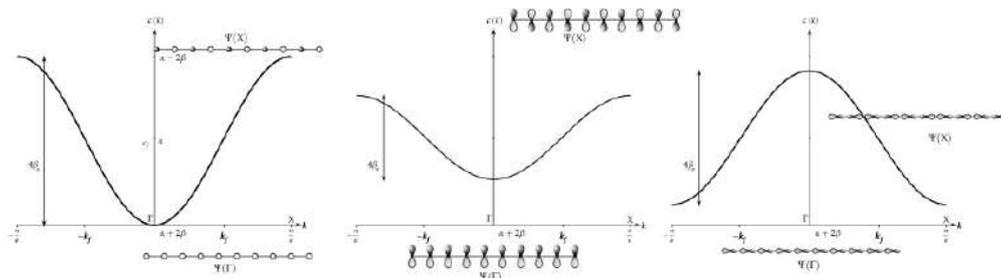


FIGURE 25 – Relation de dispersion pour les orbitales s , p_x et p_y , p_z . On représente la forme des orbitales au point $\Gamma(\mathbf{k} = 0)$ et $X(\mathbf{k} = \pi/a)$.

5.5 La distorsion de Peierls

Mise en équation

Au lieu d'étudier la chaîne d'atomes $(H)_n$ on va regarder ce qu'il se passe lorsque qu'il y a une dimérisation du système. On peut poser $p = n/2$ et on aura alors la chaîne $(H_2)_p$, cf Fig. 26. Cette fois-ci on aura deux orbitales par maille.

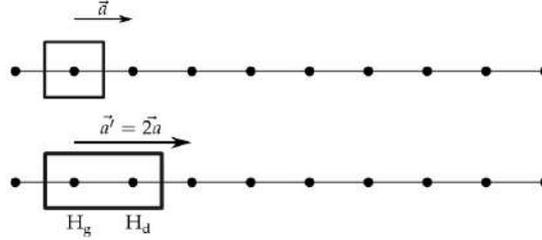


FIGURE 26 – Cas de la dimérisation d'une chaîne d'atomes d'hydrogène. On a deux atomes par maille H_g et H_d . Le paramètre de maille devient donc $a' = 2a$.

On va différencier dans chaque maille l'atome de droite et l'atome de gauche. D'après le théorème de Bloch, on a les orbitales suivantes :

$$|\Psi_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{p}} \sum_{n=1}^p e^{ikna'} |\varphi_{n,g}\rangle$$

$$|\Psi_d\rangle = \frac{1}{\sqrt{p}} \sum_{n=1}^p e^{ikna'} |\varphi_{n,d}\rangle$$

Afin de trouver les énergies du système, il faut résoudre le déterminant séculaire suivant (cf Annexe A) :

$$\begin{vmatrix} \langle \Psi_g | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_g \rangle - \epsilon(\mathbf{k}) \langle \Psi_g | \Psi_g \rangle & \langle \Psi_g | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_d \rangle - \epsilon(\mathbf{k}) \langle \Psi_g | \Psi_d \rangle \\ \langle \Psi_d | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_g \rangle - \epsilon(\mathbf{k}) \langle \Psi_d | \Psi_g \rangle & \langle \Psi_d | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_d \rangle - \epsilon(\mathbf{k}) \langle \Psi_d | \Psi_d \rangle \end{vmatrix} = 0 \quad (5.7)$$

En se plaçant dans l'approximation de Hückel avec des intégrales de résonances différentes selon que l'on reste dans la même maille ou que l'on change de maille on a :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle &= \delta_{ij} \\ \langle \Psi_g | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_g \rangle &= \alpha \\ \langle \Psi_d | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_g \rangle &= \beta_i + \beta_e \exp(ika') \end{aligned}$$

En résolvant le déterminant séculaire on obtient pour l'énergie l'équation suivante :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \alpha \pm \beta_i \sqrt{1 + \frac{\beta_e}{\beta_i} + 2 \frac{\beta_e}{\beta_i} \cos(ka')} \quad (5.8)$$

On peut maintenant tracer le diagramme de bande de ce système :

On remarque que si l'on essaye de faire le remplissage électronique de ce système, on va remplir entièrement la bande en traits pleins sans remplir la bande en pointillés. Dans la figure de gauche si $\beta_e = \beta_i$ on voit que cela ne change pas par rapport à la chaîne non dimérisée, on a toujours un comportement métallique. En revanche, sur la figure de droite, si $\beta_e = 0,5\beta_i$ alors on remplit la bande en traits pleins et alors on se rend compte que l'on a un comportement d'isolant avec un gap énergétique : $E_g = 2(\beta_e - \beta_i)$. De plus on voit que aux extrémités de la zone de Brillouin l'énergie est plus faible. On a donc gagné en énergie par rapport à la chaîne non dimérisée.

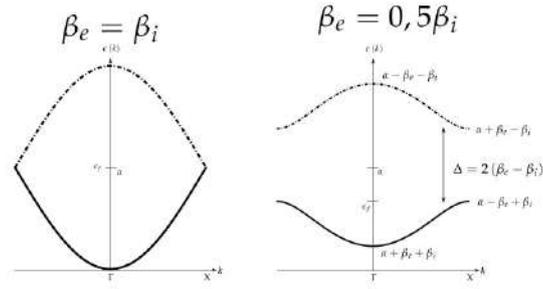


FIGURE 27 – Diagramme de bande dans le modèle des liaisons fortes lors de la dimérisation de la chaîne $(H)_n$. **À gauche** : on a $\beta_e = \beta_i$, ce qui correspond à la chaîne $(H)_n$. En effet cela veut dire que l'on a la même probabilité d'échanger avec l'orbitale de droite ou de gauche, la dimérisation n'a donc pas eu d'influence. **À droite** : on a $\beta_e = 0,5\beta_i$, cela correspond au fait que l'énergie d'échange entre deux orbitales d'une même maille est deux fois plus faible qu'entre deux orbitales consécutives de deux mailles différentes. La dimérisation a eu un effet. Dans ce cas on voit l'apparition d'un gap énergétique par rapport à la chaîne $(H)_n$ non dimérisée.

⇒ la distorsion de Peierls stabilise le système !

Ce phénomène existe aussi avec les complexe des métaux de transition : l'effet Jahn-Teller. Le système va chercher à briser sa symétrie afin de gagner en énergie.

Explication qualitative

On a réussi à comprendre la distorsion de Peierls et sa mise en équation, on va maintenant essayer de comprendre de manière plus qualitative ce qu'il se passe.

On a vu plus tôt que la première zone de Brillouin contenait toute l'information nécessaire pour le diagramme de bande. Les frontières de cette zone sont définies comme :

$$k \in \left[-\frac{\pi}{a} ; \frac{\pi}{a} \right]$$

On a donc dans le modèle des liaisons fortes le diagramme de bande donnée précédemment Fig. 23. Or avec la dimérisation du système on a un nouveau paramètre de maille $a' = 2a$. Le système n'est donc plus a -périodique mais a' -périodique, soit $2a$ -périodique. D'où aux frontières de la zone de Brillouin on a :

$$k = \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{a'}$$

Le système étant a' -périodique on voit que la zone de Brillouin définie pour la chaîne linéaire $(H)_n$ est maintenant deux fois trop grande pour la chaîne dimérisée. Pour des valeurs de k au delà de la première zone de Brillouin, on parle de la deuxième zone de Brillouin si $k \in \left[-\frac{2\pi}{a} ; -\frac{\pi}{a} \right] \cup \left[\frac{\pi}{a} ; \frac{2\pi}{a} \right]$.

Ainsi, pour avoir le diagramme de bande complet, il faut se lacer dans la première zone de Brillouin. On va alors assister à un "repliement" (*foldng*) de la seconde zone de Brillouin dans la première. En effet, les valeurs pour $k \in \left[-\frac{2\pi}{a} ; -\frac{\pi}{a} \right]$ équivaut aux valeurs dans la première zone de Brillouin pour $k \in \left[0 ; \frac{\pi}{a} \right]$. On va donc superposer la partie gauche de la deuxième ZB sur la partie droite de la première ZB. On passe ainsi de la Fig. 28 vers la Fig. 29.

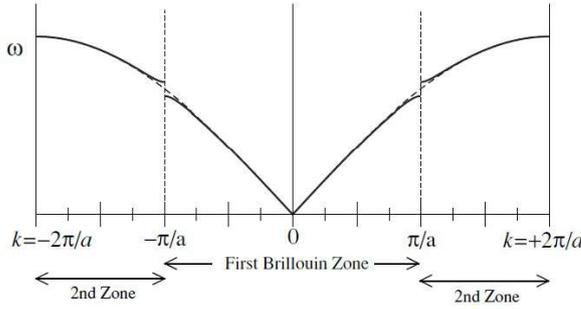


FIGURE 28 – Lors de la dimérisation, ce qui était la 1° ZB pour la chaîne $(H)_n$ devient trop grande, elle correspond maintenant à la 1° et 2° ZB pour la chaîne dimérisée.

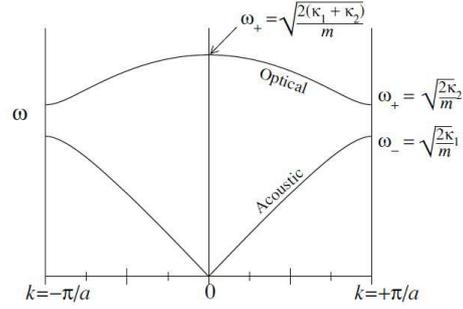


FIGURE 29 – On observe un *folding* de la 2° ZB vers la 1° ZB afin de décrire complètement le diagramme de bande de la chaîne dimérisée au sein de la première ZB.

Après le folding on observe une bande d'énergie interdite. Cela correspond à la dimérisation. Si on considère que les deux hydrogènes voisins sont équivalents alors on a la valeur du gap énergétique qui est nulle (cas où $\beta_e = \beta_i$ dans la partie précédente). Si la dimérisation permet de différencier les deux orbitales de la même maille par rapport aux orbitales de deux mailles différentes (différence de distance par exemple) alors on voit l'apparition d'un gap énergétique (cas où $\beta_e = 0,5\beta_i$ dans la partie précédente).

De plus chaque atome apportant un électron on remplit entièrement la bande de faible énergie tandis que celle de forte énergie est vide. La dimérisation permet de passer d'un métal à un isolant !

La forme des orbitales cristallines est donnée au points Γ et au point X selon les Fig. 30 et 31.

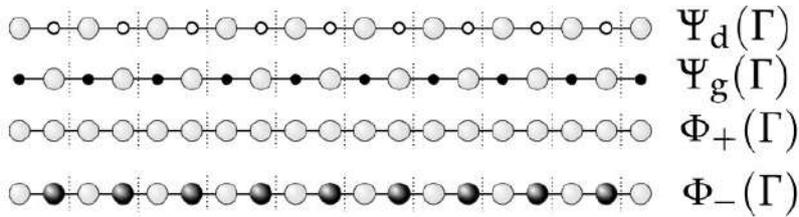


FIGURE 30 – Forme des orbitales de Bloch ($|\Psi\rangle$) et des orbitales cristallines ($|\Phi\rangle$) au point Γ pour la chaîne dimérisée.

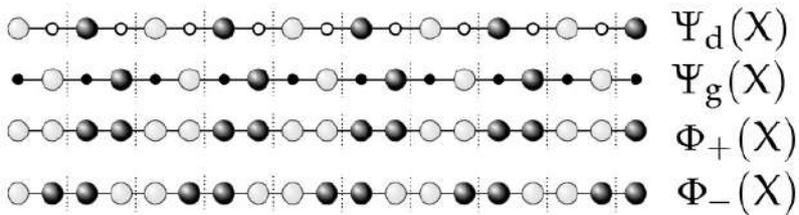


FIGURE 31 – Forme des orbitales de Bloch ($|\Psi\rangle$) et des orbitales cristallines ($|\Phi\rangle$) au point X pour la chaîne dimérisée.

6 LE SOLIDE EN 3D

En 3D, le vecteur d'onde k va devenir un vecteur à trois dimensions :

$$\vec{k} = \begin{pmatrix} k_x = 2n_x\pi/Na \\ k_y = 2n_y\pi/Nb \\ k_z = 2n_z\pi/Nc \end{pmatrix} \text{ avec } (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}$$

avec a, b et c les paramètres de maille selon les axes (Ox) , (Oy) et (Oz) . La zone de Brillouin devient un espace à trois dimensions avec :

$$k_x \in [-\pi/a, \pi/a], \quad k_y \in [-\pi/b, \pi/b], \quad k_z \in [-\pi/c, \pi/c]$$

L'énergie a donc la forme suivante :

$$\mathcal{E} = \alpha + 2\beta_x \cos(k_x a) + 2\beta_y \cos(k_y b) + 2\beta_z \cos(k_z c) \quad (6.1)$$

C'est une fonction à trois variables, on ne peut donc pas tracer son graphique. On va représenter un chemin ou on avance à partir du point $(0, 0, 0)$ et on rejoint une par une les frontières de la zone de Brillouin :

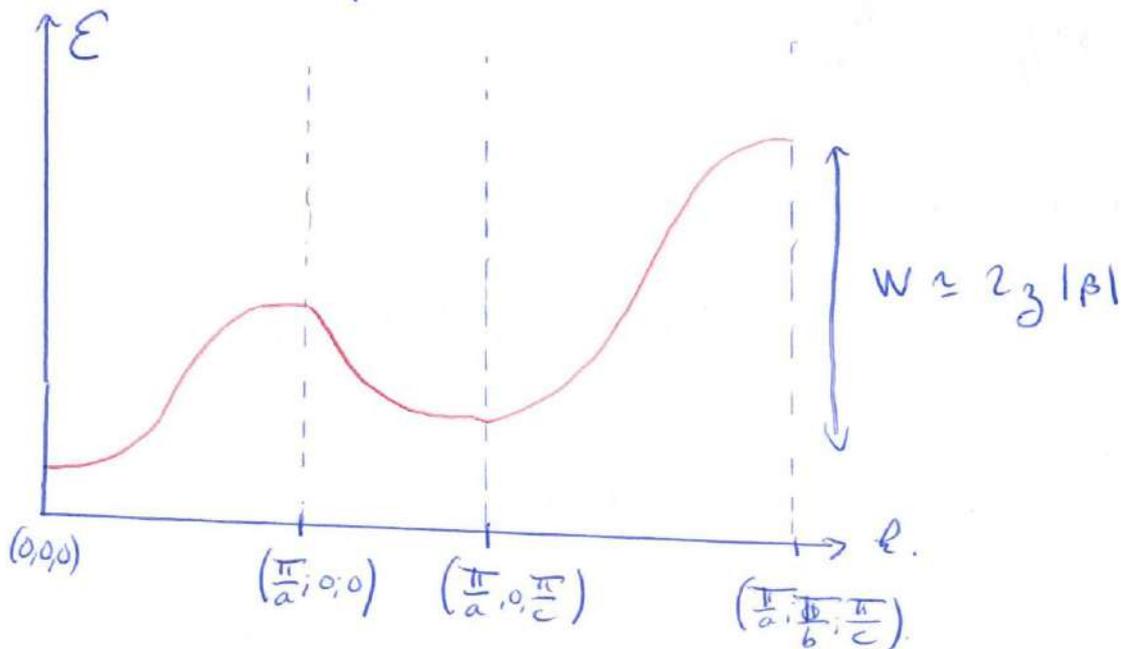


FIGURE 32 – Tracé de l'énergie pour un cristal en trois dimensions. Afin de faciliter la représentation en trois dimensions on avance que selon une dimension par une dimension en s'arrêtant à la frontière de la zone de Brillouin.

Certains points particuliers de la zone de Brillouin ont un nom :

- Γ : $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$
- X : $\mathbf{k} = (\pi/a, 0, 0)$
- Y : $\mathbf{k} = (0, \pi/b, 0)$
- Z : $\mathbf{k} = (0, 0, \pi/c)$
- R : $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/b, \pi/c)$

7 PROPRIÉTÉS DES SOLIDES

7.1 Concept de masse effective

Avec le gaz d'électrons libres on avait :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m} \quad (7.1)$$

Si on développe le modèle des liaisons fortes autour d'un extremum :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(k) &= \mathcal{E}_0 + \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k} \right|_{k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2 \\ &= \mathcal{E}_0 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2 \end{aligned}$$

On introduit m^* la masse effective. En effet, si on pose :

$$\left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \right|_{k_0} = \frac{\hbar^2}{m^*} \quad (7.2)$$

la masse effective représente la masse qu'aurait l'électron *si il était décrit par le modèle du gaz d'électrons libres*. On peut discerner deux cas :

1. $m^* < m_e$, alors l'électron est considéré comme léger. Il a une forte conductivité et une forte covalence,
2. $m^* > m_e$, alors l'électron est considéré comme lourd. Il a une mauvaise conductivité et une faible covalence.

On va calculer cette masse dans deux cas distincts. Comme ce calcul est valable autour d'un extremum on va considérer la bande faiblement remplie et la bande presque pleine.

Bande faiblement remplie

On va développer l'expression de l'énergie autour de $k_0 = 0$. On a $\mathcal{E} = \alpha + 2 \cos(ka)\beta$. Ainsi autour de la position d'équilibre on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(k) &= \alpha + 2\beta + \frac{1}{2} \left(-2\beta a^2 \cos(0 \times a) \right) k^2 \\ &= \mathcal{E}_0 - \beta a^2 k^2 \\ &= \mathcal{E}_0 + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m^*} k^2 \end{aligned}$$

On trouve donc pour la masse effective :

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2} \quad (7.3)$$

Comme ici $\beta < 0$ on trouve bien une masse effective $m^* > 0$. On avait l'ordre suivant : $|\beta_d| < |\beta_p| < |\beta_s|$, d'où $m_d^* > m_p^* > m_s^*$: ce sont les électrons de la couche s qui conduisent le mieux dans une bande faiblement remplie.

Bande presque pleine

On va donc développer le calcul de la masse effective autour de $k_0 = \pi/a$. Ainsi on obtient :

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(k) &= \alpha - 2\beta + \frac{1}{2} \left(-2\beta a^2 \cos\left(\frac{\pi}{a} \times a\right) \right) \left(k - \frac{\pi}{a}\right)^2 \\ &= \mathcal{E}_0 + \frac{1}{2} (2\beta a^2) \left(k - \frac{\pi}{a}\right)^2\end{aligned}$$

On trouve donc pour la masse effective :

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2} \quad (7.4)$$

or on a ici le coefficient $\beta < 0$, ce qui donne une masse effective $m^* < 0$... Comment l'interpréter ? On va pour cela regarder la conductivité de ces deux bandes.

Conductivité d'une bande faiblement remplie

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= -e\mathbf{E} \\ &= m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} \simeq m^* \frac{\delta\mathbf{v}}{\tau}\end{aligned}$$

On a donc :

$$\delta\mathbf{v} = -\frac{e\tau}{m^*} \mathbf{E}$$

On peut donc poser le vecteur densité de courant \mathbf{J} :

$$\mathbf{J} = -en\delta\mathbf{v} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \mathbf{E} \quad (7.5)$$

Et on trouve la conductivité σ qui vaut :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (7.6)$$

on retrouve donc que plus la masse effective est faible, meilleure sera la conductivité.

Conductivité d'une bande presque pleine

De même que précédemment on a : $\delta\mathbf{v} = -\frac{e\tau}{m^*} \mathbf{E}$. Et comme, dans ce cas $m^* < 0$: les électrons vont dans le même sens que le champ électrique.

On va supposer l'existence d'une particule fictive, que l'on nommera le trou. On note un trou : h^+ (en référence à la notation d'un électron e^-). Le trou a des propriétés opposées à l'électron : charge $+e$, masse effective $m^* > 0$: en effet, on peut voir la bande presque pleine en électrons comme une bande presque vide en trous. Comme on inverse le signe de la charge et le signe de la masse effective : ils se compensent. C'est le trou qui va conduire l'électricité !

On peut comprendre le principe du trou avec l'analogie suivante : si on bouge une boîte contenant une seule goutte d'eau alors on regarde la goutte d'eau se déplacer : c'est la bande faiblement remplie, la goutte se déplace dans le sens de déplacement de la boîte. En revanche, si on regarde une boîte remplie presque à ras-bord d'eau on va regarder le déplacement de la bulle d'air qui va se déplacer dans le sens inverse de la goutte d'eau, cf Fig. 33.

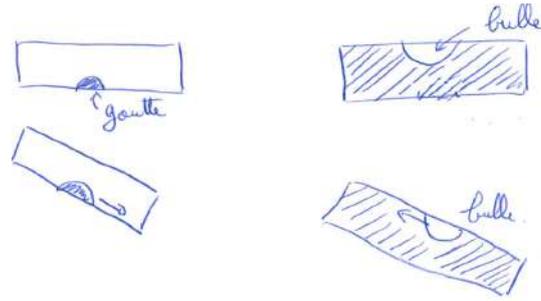


FIGURE 33 – Schéma de gauche, la goutte se déplace avec la boîte : c'est la bande faiblement remplie. Schéma de droite, la bulle se déplace dans le sens contraire : c'est le trou de la bande presque pleine.

7.2 Métaux, isolants et semi-conducteurs

Dans le cas d'une bande pleine on a le schéma de bandes ci-contre, Fig. 34. On a le vecteur densité de courant $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, mais si toute la bande est remplie cela correspond à dire que tous les états \mathbf{k} sont remplis et qu'il n'y a plus d'états disponibles. Ainsi $\delta \mathbf{k} = 0 = \delta \mathbf{v}$ donc $\sigma = 0$: on a un **isolant**. Les isolants sont caractérisés par leur "gap" énergétique (leur zone d'énergie interdite qui sépare la bande de valence de la bande de conduction) entre le dernier état occupé et le premier état vide : E_g .

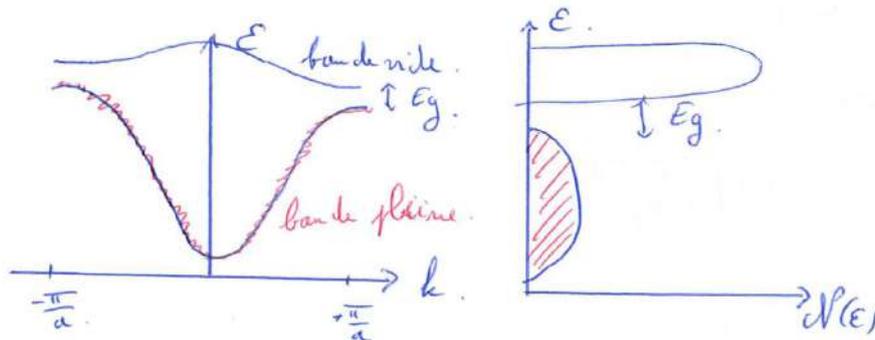


FIGURE 34 – Structure de bande d'un composant isolant. La première bande est pleine et la deuxième est vide. L'écart énergétique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction est appelé le "gap" énergétique E_g .

Dans certains cas on a pu observer que bien que le solide ait une structure de bande d'un isolant sa conductivité n'était pas nulle et qu'elle augmentait avec la température. Ceci peut s'expliquer par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (7.7)$$

Ainsi, plus la température sera élevée plus la probabilité que des niveaux d'énergie supérieure à l'énergie de Fermi \mathcal{E}_F soient remplis est grande. Donc plus la température sera élevée plus le haut de la bande de valence a une probabilité forte de se vider dans le bas de la bande de conduction et ainsi augmenter sa conductivité. On obtient un **semi-conducteur**.

Si la bande n'est pas complètement remplie alors il y a des états \mathbf{k} disponibles et on va bien pouvoir observer un vecteur densité de courant dans le solide et on aura un métal :

On peut trouver des ordres de grandeur (cf Table 2) de la conductivité pour chacun des ses trois matériaux à température ambiante :

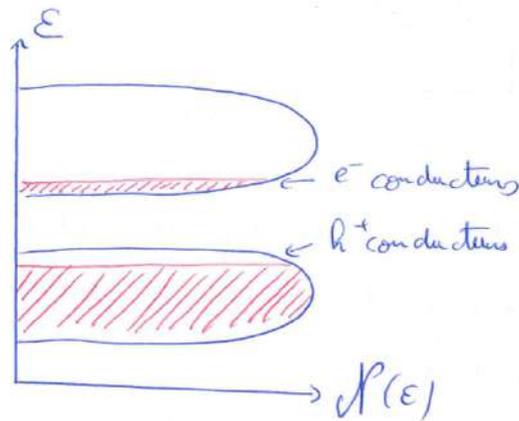


FIGURE 35 – Structure de bande d'un semi-conducteur lorsque la température est non nulle. L'isolant devient un conducteur faible à haute température

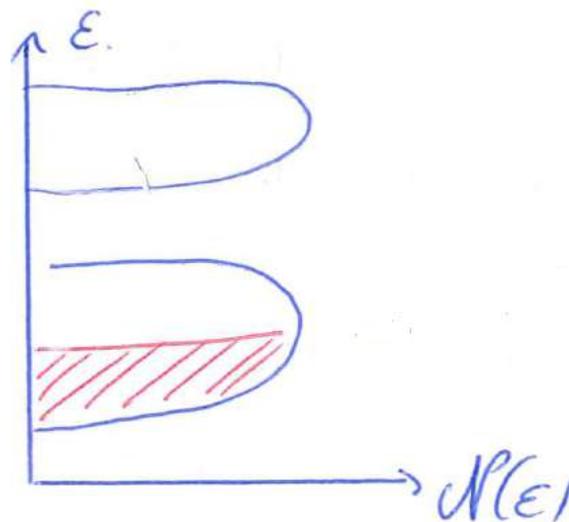


FIGURE 36 – Structure de bande d'un métal : sa bande est à moitié remplie ce qui rend possible la création d'un courant dès lors qu'on lui applique un champ électrique.

| | Isolant | Semi-conducteur | Métal |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------|
| $\sigma(\Omega^{-1}.cm^{-1})$ | $10^{-22} \rightarrow 10^{-9}$ | $10^{-9} \rightarrow 10^2$ | $> 10^2$ |

TABLE 2 – Valeur de la conductivité à température ambiante pour les trois types de conducteurs.

7.3 Conduction des métaux

On peut trouver ci-contre la valeur de la conductivité le long de la quatrième période (du potassium au zinc) :

On peut développer les structures électroniques de ses espèces et regarder le diagramme de bande de chacune d'elles afin de bien comprendre ce comportement. Les structures électroniques seront du type : $[Ar]4s^23d^n$. Les orbitales à prendre en compte pour le diagramme de bande seront donc les orbitales 4s, 3d et 4p.

La structure de bande de ces différents cristaux monoatomiques sera :

Explicitons d'abord l'allure générale de ces diagrammes. On remarque tout d'abord

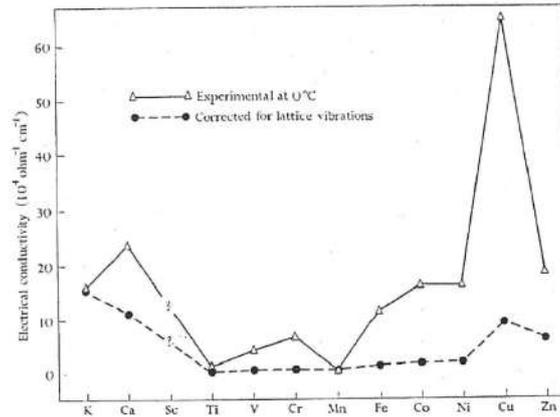


FIGURE 37 – Conductivité des différents métaux de la quatrième période.

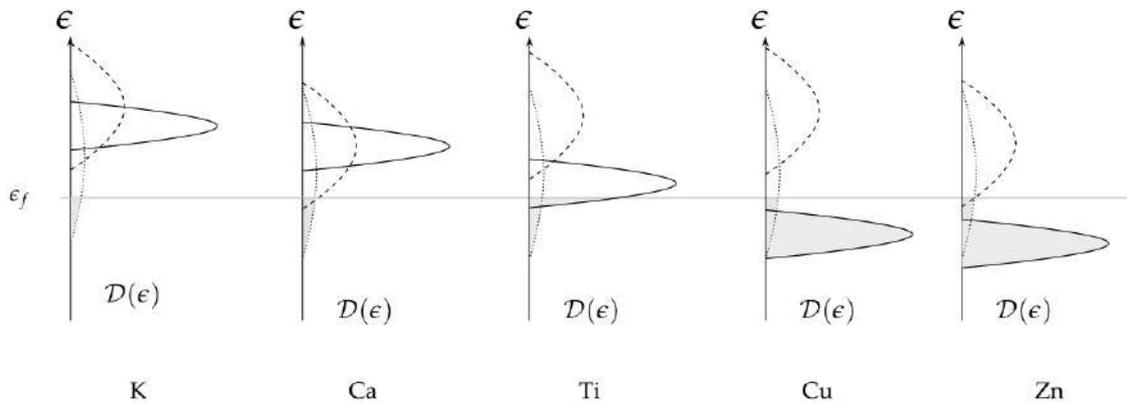


FIGURE 38 – Diagramme de bande de différents cristaux monoatomiques métalliques de la quatrième période. En pointillés fins : la bande 4s, en pointillé plus large : la bande 4p et en trait plein : la bande 4d.

que l'on a trois bandes superposées les unes sur les autres. Or on sait que la largeur de bande W est directement proportionnelle à la valence de l'orbitale β . Ainsi comme on a l'ordre suivant pour les valences de chaque orbitales : $|\beta_s| > |\beta_p| > |\beta_d|$, on a donc une bande très large qui correspond à la bande des électrons s, une bande très fine pour la bande des orbitales d et une bande entre les deux pour celle des orbitales p.

De plus on rappelle la forme de la masse effective d'un électron en fonction de la valence de la bande dans laquelle il se trouve : $m^* \propto \frac{1}{\beta}$. D'après l'ordre donné ci-dessus pour les différentes valence on note un résultat très important :

$$m_{4s}^* < m_{4p}^* < m_{3d}^* \quad (7.8)$$

Ainsi, les électrons de la couche s sont donc de très bons conducteurs, ceux de la couche p de bons conducteurs et ceux de la couche d de mauvais conducteurs. On peut résumer cela en disant : la conductivité des électrons des bandes s est meilleure que celle des électrons des bandes p, qui est elle-même meilleure que celle des électrons des d :

$$\sigma_{4s} > \sigma_{4p} > \sigma_{3d} \quad (7.9)$$

On va donc maintenant pouvoir analyser les diagrammes de bandes des différents métaux, Fig. 38, afin de comprendre l'ordre de grandeur des conductivités de chacun d'entre eux, Fig. 37.

On comprend donc pourquoi la potassium K est un très bon conducteur : en regardant sa structure de bande on voit que les électrons responsables de la conductivité sont les électrons s.

Pour le calcium Ca, les électrons p interviennent mais comme ils ont une conductivité plus faible, ils conduisent moins bien que le potassium.

Le titane Ti est un très mauvais conducteur, en effet les électrons responsables de la conductivité sont les électrons d. De plus, dans la partie sur la loi d'Ohm, on avait précisé que les électrons d'une même bande ne peuvent pas faire de collisions les uns avec les autres. Mais les collisions sont possibles entre les différentes bandes. Ainsi dans le cas du titane il peut y avoir collisions entre les électrons s et d, ce qui diminue encore plus la conductivité. Les électrons s ont donc une conductivité plus faible dans le titane que dans le potassium.

Pour le cuivre Cu, on voit que le niveau de Fermi est au-dessus de la bande d, donc les électrons responsables de la conductivité du métal sont seulement les électrons s : à nouveau on a une forte conductivité.

Lorsque l'on passe au zinc Zn, on commence à remplir la couche p et donc on peut avoir des collisions et les électrons s seront moins conducteurs que dans le zinc.

⚠ Remarque : On remarque que les meilleurs conducteurs sont les alcalins. Or dans la vie les conducteurs utilisés sont souvent le cuivre, l'argent ou l'or (qui sont les uns sous les autres dans la classification, ils possèdent donc la même structure de bande que le cuivre). Ceci s'explique par le fait que les alcalins s'enflamment au contact avec l'air ou l'eau, tandis que le cuivre, l'argent et l'or sont des composés beaucoup plus stables.

7.4 Propriétés optiques des solides

Réflexion de la lumière par les métaux

L'énergie des photons incident arrivant en contact avec le métal est : $E_{ph} = \hbar\omega = h\nu = hc/\lambda$. Le champ électrique extérieur peut s'écrire :

$$\mathbf{E}_{\text{ext}} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

Ce champ extérieur va induire un champ électrique à l'intérieur du solide qui va se polariser. La constante diélectrique du solide, qui dépend de la fréquence ω , vaut :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (7.10)$$

avec ϵ_2 qui est la partie responsable de l'absorption. Elle ne permet pas de décrire le phénomène de réflexion lumineuse, ainsi par hypothèse simplificatrice on prendra $\epsilon_2 = 0$.

Le phénomène de réflexion ou de propagation de la lumière va dépendre du signe de la constante diélectrique : si elle est positive alors on aura de la propagation, tandis que si elle est négative alors la lumière sera réfléchie.

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \frac{\|\mathbf{E}\|}{\|\mathbf{E}_{\text{ext}}\|} \\ &= \frac{E_{\text{ext}} + E_{\text{int}}}{E_{\text{ext}}} \\ &= 1 + \frac{E_{\text{int}}}{E_{\text{ext}}} \end{aligned}$$

On va exprimer E_{ind} . Le moment dipolaire d'un électron μ vaut : $\mu = -ex$, ainsi pour l'ensemble du métal le moment dipolaire vaut : $p = -enx$, avec n la concentration en électrons libres. On a donc le champ induit : $E_{ind} = 4\pi p$. D'où :

$$\epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{nex}{E_{ext}} \quad (7.11)$$

Comment exprimer le déplacement x ? On va utiliser le modèle de Drude. On applique le PFD aux électrons, dont la seule force qui leur est appliquée est celle provenant du champ électrique. On supposera que le déplacement est sinusoïdale et on proposera $x(t) = x_0 e^{-i\omega t}$:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE_{ext} \Rightarrow -m\omega^2 x(t) = -eE_{ext}$$

$$x(t) = \frac{e}{m\omega^2} E_{ext}$$

Ainsi donc on trouve la forme de la constante diélectrique, cf Fig. 39 :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (7.12)$$

avec $\omega_p = \sqrt{4\pi ne^2/m}$ la pulsation plasma. On peut donc trouver la longueur d'onde plasma associée :

$$\lambda_p = \frac{c}{\rho} \sqrt{\frac{\pi m}{n}} \quad (7.13)$$

les valeurs des longueurs d'onde à partir desquelles la lumière est propagée et non plus réfléchiée sont tabulées, Table 3. On remarque que tous ces métaux réfléchissent la lumière visible et absorbent dans le domaine des ultra-violets.

| Métal | Li | Na | K | Rb |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $\lambda_{p,th}$ (nm) | 155 | 209 | 287 | 362 |
| $\lambda_{p,exp}$ (nm) | 155 | 210 | 315 | 340 |

TABLE 3 – Valeurs des longueurs d'onde maximale, théoriques et expérimentales, pour qu'il y ait propagation de la lumière dans le métal. Pour des longueurs d'ondes plus grandes (soit dans le visible) la lumière sera alors totalement réfléchiée.

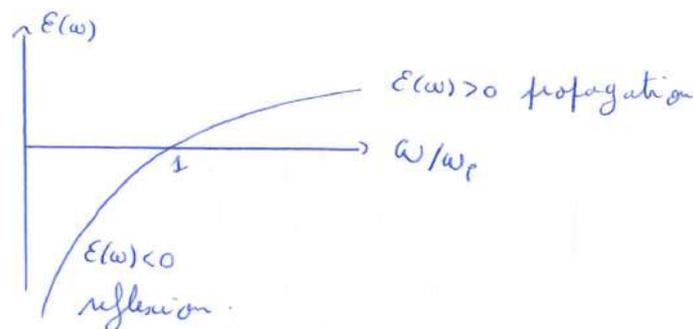


FIGURE 39 – Valeur de la constante diélectrique du métal ϵ en fonction du rapport des pulsations ω/ω_p .

Absorption de la lumière

Les isolants et les semi-conducteurs peuvent absorber la lumière. Cette absorption est régie par des règles de sélections qui sont les mêmes qu'en spectroscopie. La règle d'or de Fermi définit la probabilité de transition entre deux états a et b :

$$\gamma_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_a | V | \psi_b \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \omega_{ab}\hbar) \quad (7.14)$$

avec $\langle \psi_a | V | \psi_b \rangle$ terme matriciel du potentiel qui va décrire si le potentiel peut faire passer le système d'un état $|\psi_a\rangle$ à un état $|\psi_b\rangle$, et $\delta(E_b - E_a - \omega_{ab}\hbar)$ qui donne la conservation de l'énergie lors de cette transition, avec $\omega_{ab}\hbar$ qui représente l'énergie du photon incident.

Ainsi en absorbant des photons on va pouvoir faire une excitation du système et faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Comme les cristaux sont périodiques on peut décrire les états initiaux et finaux par le vecteur d'onde \mathbf{k} : $|\psi_a\rangle \rightarrow \psi(\mathbf{k}_a)$. On va donc s'intéresser aux variations de \mathbf{k} pendant la transition.

Par conservation de la quantité de mouvement, on a :

$$\hbar\mathbf{k}_I + \hbar\mathbf{k}_{photon} = \hbar\mathbf{k}_F$$

Dans la première zone de Brillouin, l'ordre de grandeur des vecteurs d'onde \mathbf{k}_I et \mathbf{k}_F est de π/a donc de l'ordre de 10^{10} m^{-1} . Le vecteur d'onde du photon incident (dans l'UV-visible) $\mathbf{k}_{photon} \approx 2\pi/\lambda$ est de l'ordre de 10^7 m^{-1} . Ainsi on peut considérer :

$$\mathbf{k}_I \simeq \mathbf{k}_F \Rightarrow \Delta\mathbf{k} = \mathbf{0}$$

on a donc une absorption verticale dans le diagramme de bande, cf Fig. 40.

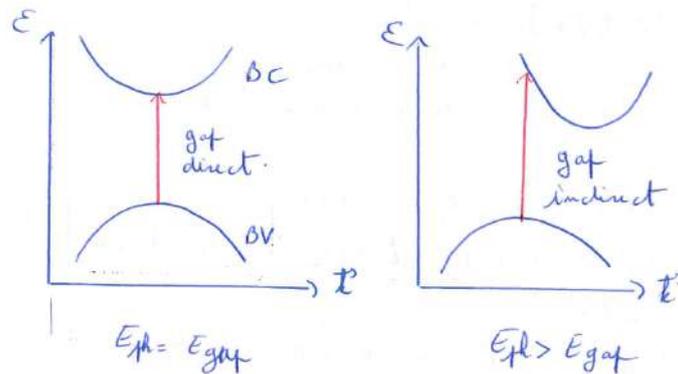


FIGURE 40 – L'absorption du photon est direct dans le diagramme de bande. Dans le cas de droite on voit que l'énergie du photon doit être supérieure à l'énergie du gap.

Toutefois, l'absorption indirecte est envisageable si un phonon est créé afin de compenser la variation de \mathbf{k} . Le phénomène est donc moins probable. En notant α le coefficient d'absorption on aura des spectres d'absorption comme la Fig. 41.

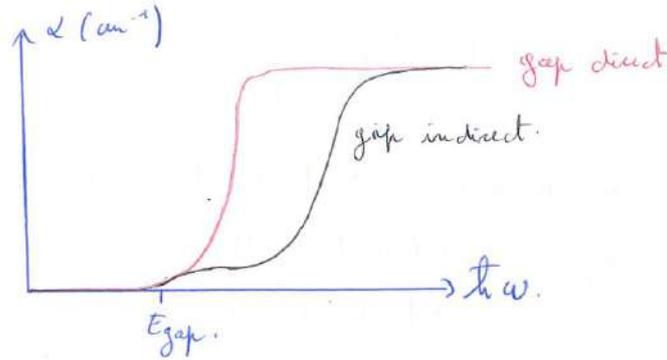


FIGURE 41 – Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon.

8 QUELQUES MOTS SUR LA PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS

8.1 Remarques générales

Les semi-conducteurs ont une structure de bande comme les isolants dont le "gap" énergétique est compris entre $[0, 4]$ eV. Ils ont les propriétés suivantes :

- colorés
- leur conductivité augmente avec leur température
- $\sigma \in [10^{-9}; 10^2] I\Omega.cm^{-1}$

la Table 4 donne quelques valeurs de largeur de bande d'énergie interdite pour différents semi-conducteurs.

| Semi-conducteur | Si | Ge | GaN | GaP | GaAs | GaSb |
|-----------------|------|------|-----|-----|------|------|
| E_g (eV) | 1,12 | 0,67 | 3,4 | 2,4 | 1,5 | 0,8 |

TABLE 4 – Valeur du gap énergétique pour quelques semi-conducteurs.

Plus on descend dans la classification plus l'énergie du gap diminue car les orbitales atomiques sont plus diffuses car la valence augmente (en effet si β augmente alors la largeur de bande augmente donc le gap diminue et la masse effective diminue aussi).

Quelques mots sur le silicium

Le diagramme de bande du silicium est le suivant :

La valeur du gap est de $1,12eV$. On remarque que le haut de la bande de valence est composé de deux bandes différentes qui coïncident. Il y a deux catégories de trous en fonction de l'origine de la bande. Une bande a des trous légers $m_h^* = 0,16m_e$ et des trous lourds $m_h^* = 0,49m_e$.

La masse effective des électrons dépend de la direction dans laquelle a été calculée ou mesurée la courbure de bande : $m_{e,\parallel}^* = 0,98m_e$ et $m_{e,\perp}^* = 0,19m_e$.

⇒ Il y a donc une anisotropie de conduction !

8.2 Semi-conducteur intrinsèque

Concentration en porteur de charge

En notant \mathcal{N} la densité d'état des électrons et des trous en fonctions de l'énergie, f la distribution de Fermi-Dirac des électrons et des trous, on obtient une formule pour la

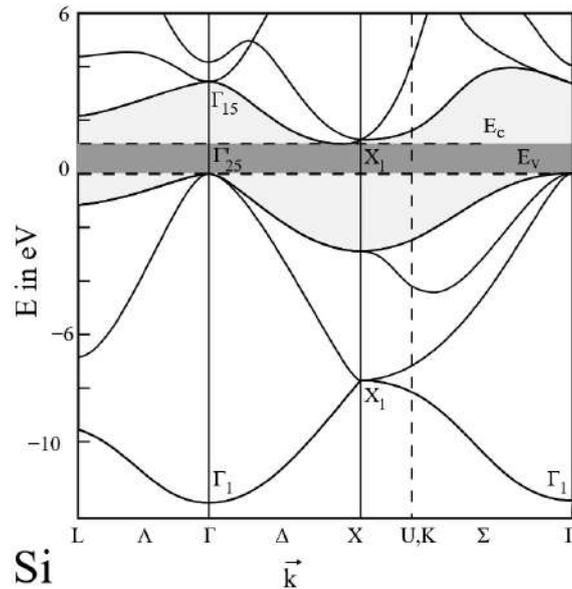


FIGURE 42 – Diagramme de bande du silicium. Le gap est indirect, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés à des valeurs de \mathbf{k} différentes.

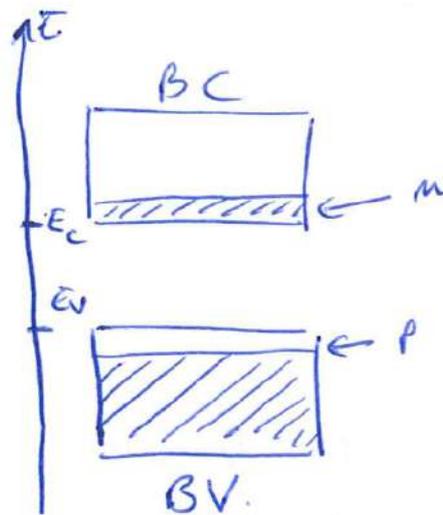


FIGURE 43 – Diagramme de bande d'un semi-conducteur intrinsèque. On note p la concentration en trous dans la bande de valence et n la concentration en électrons dans la bande de conduction.

concentration des différentes espèces :

$$n = \int_{E_c}^{+\infty} \mathcal{N}_e(\mathcal{E}) f_e(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (8.1)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} \mathcal{N}_t(\mathcal{E}) f_t(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (8.2)$$

En faisant l'hypothèse que le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence sont décrits par le gaz d'électrons libres, alors :

$$\mathcal{N}_e(\mathcal{E}) = \frac{4\pi}{\hbar^2} (2m^*)^{3/2} \sqrt{\mathcal{E} - E_c} \quad (8.3)$$

On peut donc écrire la concentration en électrons dans la bande de conduction :

$$n = \frac{(4\pi)^{3/2}}{\hbar^3} (2m^*)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right) \quad (8.4)$$

$$= N_c \exp\left(-\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right) \quad (8.5)$$

$$(8.6)$$

De même on obtient :

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right) \quad (8.7)$$

Avec, N_c et N_v les densité d'états effectives, en ordre de grandeur $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

On remarque que le produit n, p dépend seulement du gap énergétique :

$$np = N_c N_v e^{-\frac{E_v - E_c}{k_B T}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (8.8)$$

Conséquences

Pour un demi-conducteur intrinsèque, comme les électrons dans la bande de conduction proviennent de la bande de valence, alors on a directement : $n = p$, ainsi :

$$n^2 = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \Rightarrow n = p = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (8.9)$$

Pour le silicium, à température ambiante alors on a $E_g = 1,12 \text{ eV}$, d'où $n = p \simeq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$: on a un électron et un trou tous les 10^{13} atomes de silicium. La présence d'une impureté aura donc de grands effets et induira une forte variation de la concentration en électrons et trous.

Pour le mélange gallium-arsenic : GaAs, à température ambiante, on a : $n = p \simeq 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Il y a un électron et un trou tous les 10^{17} atomes.

Ces propriétés ont longtemps été incontrôlables et nécessitent une grande pureté dans le cristal.

Si on considère $N_c \simeq N_v$ alors on peut écrire :

$$n = N_c e^{-\frac{E_F - E_c}{k_B T}} = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \Rightarrow E_c - E_F = \frac{E_g}{2}$$

L'énergie de Fermi est donc situé à mi-chemin entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

8.3 Dopage des semi-conducteurs

Dopage n et p

Dans cette partie on notera n_i la concentration en électrons et trous intrinsèques au semi-conducteur (donc avant le dopage), n et p seront les notations pour les concentrations en électrons et trous dans le semi-conducteur après le dopage.

Si on substitue un atome par un atome de valence supérieure (par exemple si on substitue un atome de silicium par un atome de phosphore) alors on va former un nouvel état électronique proche de la bande de conduction. En effet, la concentration en dopant étant faible, on peut considérer que leur bande est constitué d'un seul état électronique proche de la bande de conduction. La concentration en dopant, notée $N_d \simeq 10^{16} \text{ cm}^{-3} (> n)$. On a un schéma de bande pour le semi-conducteur dopé comme selon la Fig. 44.

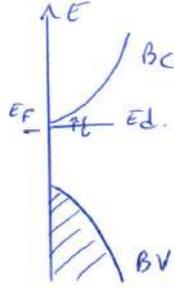


FIGURE 44 – Semi-conducteur ayant subi un dopage de type n, on observe la formation d'un état rempli, dans la bande d'énergie interdite, proche de la bande de conduction.

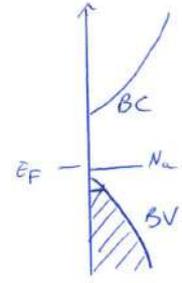


FIGURE 45 – Semi-conducteur ayant subi un dopage de type p, on observe la formation d'un état vide, dans la bande d'énergie interdite, proche de la bande de valence.

A une température non nulle, on observe une "ionisation" du donneur. On va plus facilement avoir des électrons dans la bande de conduction : la conductivité augmente par dopage de type n. En considérant que tous les donneurs sont ionisés, on note alors :

$$\begin{cases} n = n_i + N_d \\ p = n_i \end{cases}$$

On a donc pour la conductivité :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_t = -ne\mu_e + pe\mu_t \simeq \sigma_e$$

Les électrons sont donc les porteurs majoritaires, l'énergie de Fermi est donc proche de la bande de conduction.

Si on substitue un atome par un élément de valence inférieure (par exemple si on substitue un atome de silicium par un atome de bore), on va former un état électronique proche de la bande de valence afin d'obtenir la structure de bande comme sur la Fig. 45. La concentration en dopant est notée N_a ($\gg p$). A une température non nulle, on va avoir une ionisation des trous qui vont se retrouver dans la bande de valence, ce qui va avoir pour effet d'augmenter la conductivité. En considérant que tous les accepteurs sont ionisés, on note alors :

$$\begin{cases} n = n_i \\ p = n_i + N_a \end{cases}$$

On a donc pour la conductivité :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_t \simeq \sigma_t$$

Les trous sont donc les porteurs majoritaires, l'énergie de Fermi est donc proche de la bande de valence.

Semi-conducteurs dégénérés

Si on augmente fortement la concentration en dopant donneur, ou accepteur, alors ces derniers vont interagir les uns avec les autres et cela va avoir pour effet de créer une bande au lieu d'un état énergétique. Si la concentration augmente trop on risque d'avoir des recouvrements entre la bande de valence (ou de conduction) avec la bande de dopant, cf Fig. 46. On passe donc d'un bon semi-conducteur à un métal dont la conduction est principalement due aux espèces dopantes.

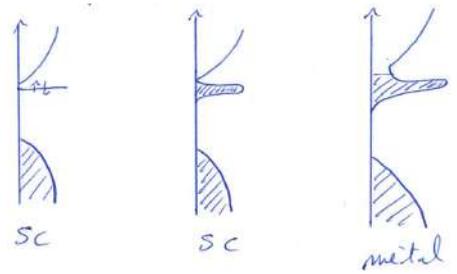


FIGURE 46 – Schéma du diagramme de bande d'un semi-conducteur dopé, de type n, au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en dopant. On voit qu'au bout d'une certaine concentration on passe du cas du semi-conducteur au cas du métal.

Jonction p-n

Considérons un semi-conducteur comme suit :

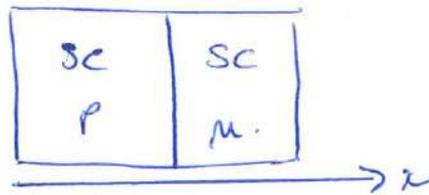


FIGURE 47 – Deux semi-conducteur de type p et n lié par une jonction selon x .

On peut représenter l'évolution de l'allure de l'énergie de Fermi, et des énergies de valence et de conduction selon la coordonnée x . L'énergie de Fermi est une donnée du matériau, elle est donc constante le long de x . En revanche, dans le semi-conducteur de type p, on sait que l'énergie de Fermi est proche de la bande de valence, tandis que dans le conducteur de type n, l'énergie de Fermi est proche de la bande de conduction. On a donc le profil suivant pour ces trois énergies selon la Fig. 48.

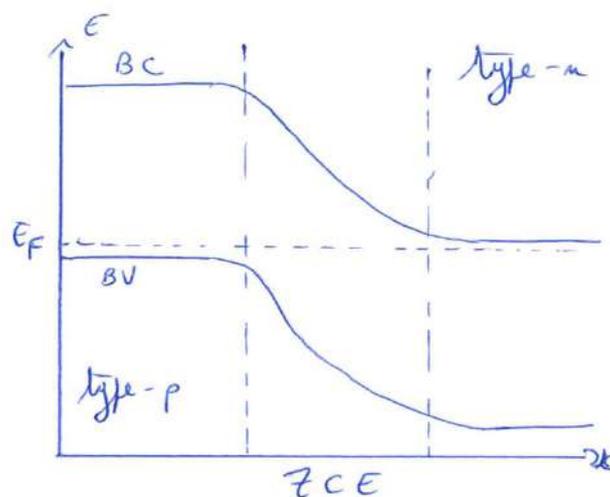


FIGURE 48 – Représentation de l'allure des profils énergétiques au sein du matériau. Les énergies de valence et de conduction sont continues. On peut donc définir une "zone d'espace de charge" (ZCE) de largeur W .

La frontière entre le semi-conducteur de type p et celui de type n se fait le long d'une zone d'espace de charge (ZCE) de largeur W . Dans cette zone il y a la présence d'un champ électrique intense \mathbf{E} . Les ordres de grandeurs sont : pour la largeur de la ZCE : $W \approx 1\mu m$, et $\|\mathbf{E}\| \approx 10^6 V.m^{-1}$.

Cette zone permet la séparation des électrons et des trous. Ce qui a de grande application dans le domaine du photovoltaïque. Aussi dans les domaines des diodes, la ZCE donne leur caractéristiques.

Troisième partie

Les défauts

9 DÉFAUTS PONCTUELS

9.1 Présentation

Ils sont une nécessité thermodynamique : ils créent du désordre, ce qui va augmenter l'entropie. Mais cela va avoir un coût énergétique car le cristal est un agencement qui correspond à un minimum d'énergie. La présence de défauts va donc augmenter l'enthalpie du système.

Ainsi, si on augmente l'entropie mais que l'on augmente aussi l'enthalpie on va avoir un équilibre pour l'énergie libre G . Cette dernière peut se développer comme une fonction de l'entropie et de l'enthalpie telle que : $G = H - TS$. Ainsi en se plaçant à une température non nulle, on peut trouver une concentration en défauts n_c qui va minimiser l'énergie du cristal.

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n_c} \right|_{T,P} = 0 \quad (9.1)$$

Ainsi, pour une température non nulle ($\neq 0K$) on trouvera toujours des défauts dans le cristal, ils apportent une stabilité thermodynamique. La concentration de ces derniers va augmenter avec la température. On peut trouver pour la concentration en défauts la formule suivante :

$$n_c = N e^{-\frac{\Delta_r H}{k_B T}}$$

avec $\Delta_r H$ l'énergie de formation du défaut et N la concentration en sites disponibles pouvant accueillir un défaut.

9.2 Terminologie

Substitution

Un défaut dit de substitution est défini lorsqu'un atome en remplace un autre sur un site cristallographique. Il en existe deux types différents de substitutions :

- isovalente : conservation de la valence pendant la substitution (O^{2-} par S^{2-})
- aliovalente : variation de la valence pendant la substitution (Dopage : Si par P)

Interstitial

Lorsqu'un atome se place sur un site interstitiel

Lacune

Lorsqu'un atome manque sur un site cristallographique

9.3 Notation de Kroger-Vink

On va étudier la façon la plus commune de noter les différents défauts que l'on peut avoir dans un cristal. D'abord, en taille normale on notera le symbole de l'espèce chimique impliquée. Dans le cas d'une lacune on retrouve soit V (pour vacancy) mais la plupart du temps le symbole \square .

Ensuite, on ajoute en indice l'endroit où se place le défaut, soit un site cristallographique (on note le nom de l'élément qui est remplacé), soit un site interstitiel, que l'on notera alors i .

Enfin, il faut prendre en compte la charge, on la prendra en compte par rapport à la charge relative normale du site. C'est-à-dire la charge qu'avait le site avant le défaut. On placera en exposant les symboles suivants : " ' " si la charge baisse ("négative"), "o" si la charge monte ("positive") et "x" si la charge ne change pas. Ainsi, on note e' pour un électron libre et h° pour un trou libre.

Lors de l'ajout d'un défaut à une structure cristalline, cet ajout doit respecter certaines règles :

1. conservation de la charge : le système doit rester neutre,
2. conservation des sites : le rapport sites anioniques/cationiques doit respecter la composition du cristal,
3. conservation de la masse.

Exemples :

- Dans le cas d'un cristal d'alumine (Al_2O_3), on peut assister à un défaut en dopant l'alumine par des ions Cr^{3+} : cela donne le rubis. Avec la notation Kroger-Vink, on note cela : Cr_{Al}^x .
- Dans le cristal d'oxyde de manganèse MnO , on retrouve souvent dans les sites interstitiels, la présence d'ions lithium. En effet, le cation lithium étant très petit il peut facilement s'insérer dans des sites interstitiels. Il va donc augmenter la charge. On note cela : Li_i° .
- Dans le cristal de chlorure de sodium ($NaCl$) on peut avoir la perte d'un chlore : \square_{Cl}° (en effet, on passe d'un chlore chargé négativement à une lacune non chargée : on va donc augmenter la charge du site).
- Enfin, il peut y avoir ce que l'on nomme un Centre F. C'est un électron piégé dans un site chargé négativement. On peut considérer ça comme le départ d'un chlore qui engendre une lacune sans changement de charge. On génère ainsi une lacune chargée négativement : un électron piégé dans le site. On note cela : \square_{Cl}^x .

9.4 Défauts de Scholtky et Frenkel

Il existe deux grands types de défauts tellement connus et courants, qu'ils portent des noms :

Scholtky

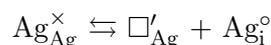
Correspond à l'association d'une lacune anionique et cationique. Dans le cristal d'AgCl : \square'_{Ag} et \square°_{Cl}

Frenkel

Lorsqu'un atome quitte sa position cristallographique pour se placer dans un site interstitiel. Dans le cristal d'AgCl : \square'_{Ag} et Ag_i°

9.5 Loi d'action de masse

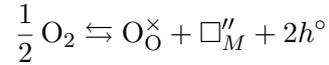
La formation d'un défaut est caractérisé par une équation bilan. Prenons un défaut de type Frenkel dans la structure AgCl :



On peut définir pour cette équation une constante d'équilibre avec la loi de Guldberg et Waage. On a donc à l'équilibre :

$$K = \frac{a_{\square'_{Ag}} a_{Ag_i^\circ}}{a_{Ag_{Ag}^x}} = [\square'_{Ag}] [Ag_i^\circ]$$

Exemple : Prenons un oxyde métallique de type NiO et regardons ce qu'il se passe lorsqu'on l'oxyde. L'équation d'oxydation peut s'écrire selon le formalisme de Kroger-Vink :



En effet, lorsque l'on ajoute un oxyde, on considère que l'oxyde est déjà présent, puis on crée une zone vacante qui devait contenir un métal : M^{2+} , ainsi que deux trous avec une charge positive pour la conservation de la charge.

On peut donc écrire la loi d'action de masse pour cette réaction :

$$K = \frac{a_{\text{O}_\text{O}^\times} a_{\square''_\text{M}} a_{h^\circ}^2}{a_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{[\square''_\text{M}] p^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

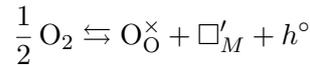
Or, par neutralité du système $p = 2 [\square''_\text{M}]$, d'où :

$$K = \frac{p^3 p_{\text{O}_2}^{-1/2}}{2} \implies p = (2K)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{1/6}$$

Or on a démontré, pour un semi-conducteur, la relation entre la conductivité et la concentration en trous :

$$\sigma = p\mu_{te} \implies \sigma \propto p_{\text{O}_2}^{1/6}$$

Ainsi, en traçant le graphique de la conductivité en fonction de la pression en dioxygène on peut trouver la nature des défauts formés. En effet, si on imagine qu'un trou est piégé sur une lacune on a plutôt l'équation suivante :



alors on trouve $p \propto p_{\text{O}_2}^{1/4}$, d'où :

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{1/4}$$

Suivant la loi de puissance que l'on trouve lorsque l'on trace $\sigma = f(p_{\text{O}_2})$ on peut trouver le mécanisme de l'oxydation.

10 DÉFAUTS 1D : LES DISLOCATIONS

10.1 Introduction

Dislocation

Correspond à une discontinuité dans l'empilement des atomes.

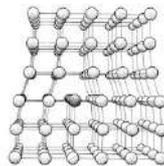


FIGURE 49 – Schéma d'une dislocation : on a une discontinuité avec la présence d'une lacune qui peut se répandre dans le solide.

Ces dislocations sont très importantes en mécanique du solide, elles sont responsables de nombreuses propriétés de déformations.

Il existe deux types de dislocations possibles selon l'axe de cette dernière : les coins et les vis, cf Fig. 50.

Les déformations plastiques, donc permanentes, d'un matériau sont dues à la propagation des dislocations. En général, les défauts viennent se mettre autour des dislocations.

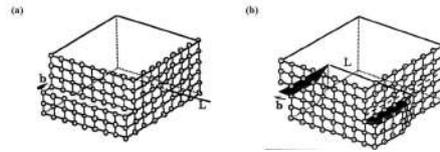


FIGURE 50 – Figure (a) dislocation coin et Figure (b) dislocation vis.

10.2 Le vecteur de Burgers

Le vecteur de Burgers caractérise la dislocation. Afin de le trouver il faut procéder de la façon suivante :

1. Dans le cristal parfait, loin de la dislocation, on construit un circuit assez grand pour pouvoir y mettre la dislocation.
2. On reproduit ce circuit autour de la dislocation. Le vecteur représentant le défaut de fermeture du circuit induit par la dislocation est appelé le vecteur de Burgers \vec{b} .

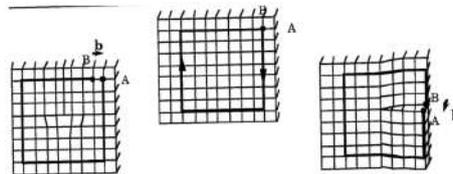


FIGURE 51 – Différentes façons d'avoir un défaut de fermeture du circuit pour trois vecteurs de Burgers différents.

10.3 Fin des dislocations

Une dislocation ne s'arrête jamais dans le cristal parfait. Elle s'arrête à une surface, où à une impureté. Il est aussi possible que la dislocation se referme sur elle-même.

11 LES DÉFAUTS 2D ET 3D

2D : correspond le plus souvent aux surface du cristal, ou les joints entre les différents défauts collés les uns aux autres.

3D : correspond à l'insertion d'un autre cristal au sein d'un plus grand cristal (plus ou moins une surface).

12 SOLUTIONS SOLIDES ET LOI DE VÉGARD

12.1 Les solutions solides

Solution solide

Mélange à l'échelle atomique (au niveau des sites cristallographiques) de deux éléments : A_xB_y . L'élément majoritaire est appelé le solvant tandis que l'élément minoritaire est appelé le soluté.

Afin de former une solution solide il faut que les deux éléments aient :

- des rayons similaires
- des électronégativités similaires

- des valences similaires
- des structures cristallographiques similaires

Il n'est pas rare que la solution solide n'existe que dans une gamme de concentration donnée. Il y a une possibilité de faire des solutions solides dans les sites interstitiels si les atomes sont de tailles très différentes. Pour les solides ioniques il y a la possibilité de faire une solution solide sur l'un des sous réseaux.

12.2 Loi de Végard

Cette loi stipule que dans une solution solide, il existe une relation linéaire entre le paramètre de maille et la composition du mélange.

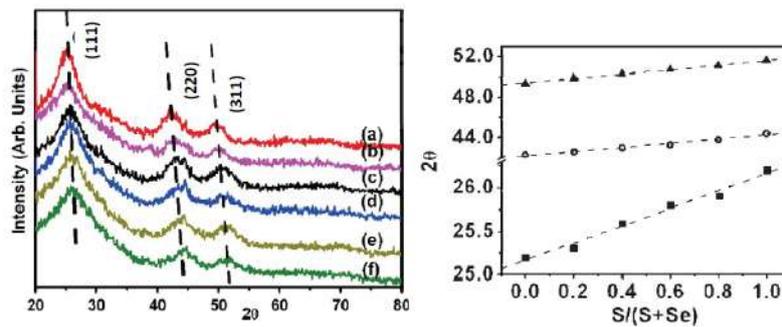


FIGURE 52 – Exemple de la loi de Végard pour le cristal de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Si la loi de Végard n'est pas respectée, c'est probablement qu'il existe plus d'une phase dans l'échantillon.

12.3 Écart à la stoechiométrie

Beaucoup de composés ont une composition qui s'écarte de l'idéalité : on a un écart à la stoechiométrie. Il y a trois cas possibles :

1. Solution solide de substitution : $\text{A}_x\text{B}_y \rightarrow \text{A}_{x-\epsilon}\text{B}_{y+\epsilon}$
2. Solution solide interstitiel : $\text{A}_x\text{B}_y \rightarrow \text{A}_x\text{B}_{y+\epsilon}$
3. Formation de lacune : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Appendices

A RAPPEL SUR LE DÉTERMINANT SÉCULAIRE

A.1 Mise en place du déterminant séculaire

On a l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = \mathcal{E}|\Psi\rangle \quad (\text{A.1})$$

Avec les approximations de Born-Oppenheimer et orbitales, on peut décomposer le hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie ainsi :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{h}(i) ; \mathcal{E} = \sum_i \epsilon_i ; |\Psi\rangle = |\Phi_1, \dots, \Phi_i, \dots\rangle$$

Pour les orbitales moléculaires $|\Phi_i\rangle$ on peut les développer selon le formalisme LCOA :

$$|\Phi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\chi_j\rangle \quad (\text{A.2})$$

On a l'équation de Schrödinger monoélectronique :

$$\begin{aligned} \hat{h}_i |\Phi_i\rangle &= \epsilon_i |\Phi_i\rangle \\ \hat{h}_i \sum_j c_{ij} |\chi_j\rangle &= \epsilon_i \sum_j c_{ij} |\chi_j\rangle \end{aligned}$$

En multipliant à gauche par $\langle \chi_k |$, on a :

$$\sum_j c_{ij} \left(\underbrace{\langle \chi_k | \hat{h}_i | \chi_j \rangle}_{h_{kj}} - \epsilon_i \underbrace{\langle \chi_k | \chi_j \rangle}_{S_{kj}} \right) = 0 \quad (\text{A.3})$$

Ce système d'équations est valable pour toutes les valeurs de k . De plus on a $h_{kj} = h_{jk}$ et $S_{kj} = S_{jk}$. On a donc un *système d'équations séculaires* que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} h_{11} - \epsilon_i S_{11} & h_{12} - \epsilon_i S_{12} & \dots & h_{1p} - \epsilon_i S_{1p} \\ h_{21} - \epsilon_i S_{21} & h_{22} - \epsilon_i S_{22} & \dots & h_{2p} - \epsilon_i S_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{p1} - \epsilon_i S_{p1} & h_{p2} - \epsilon_i S_{p2} & \dots & h_{pp} - \epsilon_i S_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{ip} \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{A.4})$$

On a donc un système de p équations à p inconnues. Une solution évidente peut être proposée : $\forall i, \forall j, c_{ij} = 0$. Afin d'éviter que cette solution, non physique, ne soit pas unique on doit obligatoirement avoir que le déterminant de la matrice précédente est nul.

Théorème : Soit une matrice M de taille $n \times n$. Si $\text{Det}(M) \neq 0$ alors il n'existe pas de vecteur colonne v (non nul) tel que :

$$Mv = 0$$

Corollaire : Si une matrice M de taille $n \times n$ est telle que $\text{Det}(M) \neq 0$ alors l'unique solution de l'équation aux valeurs propres :

$$Mv = 0$$

est le vecteur nul : $v = 0$.

Ainsi, pour avoir plus d'une solution à l'équation A.4, il faut que :

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \epsilon_i S_{11} & h_{12} - \epsilon_i S_{12} & \dots & h_{1p} - \epsilon_i S_{1p} \\ h_{21} - \epsilon_i S_{21} & h_{22} - \epsilon_i S_{22} & \dots & h_{2p} - \epsilon_i S_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{p1} - \epsilon_i S_{p1} & h_{p2} - \epsilon_i S_{p2} & \dots & h_{pp} - \epsilon_i S_{pp} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Résoudre cette équation permet d'obtenir les différentes valeurs des énergies ϵ_i .

A.2 Approximation de Hückel

Dans le cas de la méthode de Hückel la résolution de cette dernière équation est plus simple car une grande partie des termes vont être nuls. En effet, on a les valeurs suivantes :

$$h_{ij} = \begin{cases} \alpha_i & \text{si } i = j \\ \beta_{ij} & \text{si } i = j \pm 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$S_{ij} = \delta_{ij}$$

Le déterminant séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - \epsilon_i & \beta_{12} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_{21} & \alpha_2 - \epsilon_i & \beta_{23} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \beta_{(p-1)p} & \alpha_p - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0$$

Ce qui facilite le calcul du déterminant.

B UNE APPROCHE PHYSIQUE DE L'ESPACE RÉCIPROQUE

B.1 Vibration d'une chaîne monoatomique

Obtention de la relation de dispersion

Considérons une chaîne monoatomique d'atomes de masse m , espacés les uns des autres d'une distance a . On a alors la distance d'équilibre du $n^{\text{ième}}$ atome : $x_n^{\text{éq}} = na$. On note :

$$\delta x_n = x_n - x_n^{\text{éq}}$$

l'écart entre la position d'équilibre et la position à l'instant t du $n^{\text{ième}}$ atome. On va considérer que les atomes sont liés les uns aux autres par des ressorts de longueur d'équilibre a et de raideur κ . On appelle ce modèle une chaîne harmonique, Fig. 53 :

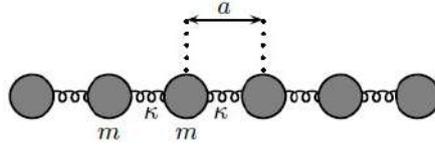


FIGURE 53 – Chaîne monoatomique d'atomes de masse m , séparés d'une distance a par un ressort de raideur κ

On peut regarder la force subie par le $n^{\text{ième}}$ atome de la chaîne :

$$\begin{aligned} F_n &= \kappa(\delta x_{n+1} - \delta x_n) + \kappa(\delta x_{n-1} - \delta x_n) \\ &= \kappa(\delta x_{n+1} + \delta x_{n-1} - 2\delta x_n) \end{aligned}$$

On a donc selon la deuxième loi de Newton sur le $n^{\text{ième}}$ atome :

$$m\delta \ddot{x}_n = F_n = \kappa(\delta x_{n+1} + \delta x_{n-1} - 2\delta x_n) \quad (\text{B.1})$$

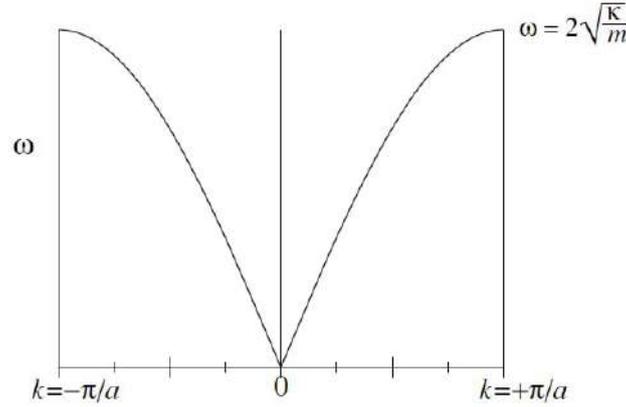
On a une chaîne d'atomes couplés, on s'attend donc à avoir des modes normaux de vibrations (tous les atomes bougent à la même fréquence). On va essayer de décrire ces modes par des ondes et on va arbitrairement poser l'ansatz suivant :

$$\delta x_n = A e^{i\omega t - ikx_n^{\text{éq}}} = A e^{i\omega t - ikna} \quad (\text{B.2})$$

avec A l'amplitude de vibration et ω et k la fréquence et le vecteur d'onde de l'onde proposée.

En injectant l'ansatz (B.2) dans la seconde loi de Newton (B.1), on obtient après calcul la relation de dispersion suivante :

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (\text{B.3})$$

FIGURE 54 – Tracé de la relation de dispersion, de période $2\pi/a$

Vers l'espace réciproque

On a tracé la relation de dispersion seulement sur l'intervalle $k \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$; en effet on voit bien que la relation de dispersion (B.3) est périodique pour $k \rightarrow k + 2\pi/a$. On a ici un principe général très important :

Périodicité de l'espace réciproque

Un système périodique dans l'espace réel de période a sera périodique dans l'espace réciproque de période $2\pi/a$

L'espace réciproque dont parle ce principe est l'espace des phases, l'espace dans lequel la variable n'est plus la variable d'espace x , mais le vecteur d'onde k .

La cellule périodique (qui correspondrait à la maille du réseau) est appelé la première zone de Brillouin. Ce concept de zone de Brillouin est central et on y reviendra très régulièrement.

Première zone de Brillouin

Cellule unitaire dans l'espace réciproque centré autour de $k = 0$.

les points $k = \pm\pi/a$ sont appelés les frontières de la première zone de Brillouin. Les vecteurs d'onde qui sortent de cet intervalle appartiennent à des zones de Brillouin supérieures.

On voit en effet que si l'on fait le changement de variable $k \rightarrow k + 2\pi/a$ dans la solution (B.2) on a :

$$\delta x_n = A e^{i\omega t - i(k+2\pi/a)na} = A e^{i\omega t - ikna} e^{-2in\pi} = A e^{i\omega t - ikna}$$

en effet pour n'importe quel n entier on a bien $e^{-2in\pi} = 1$. Ceci peut se généraliser à tous les changements de variables du type $k \rightarrow k + 2p\pi/a$, avec $p \in \mathbb{Z}$: $e^{-2ipn\pi} = 1$.

On peut donc définir un ensemble de points de l'espace réciproque qui sont tous physiquement équivalent au point $k = 0$. Cet ensemble de points s'appelle la matrice réciproque. Les points de départ $x_n = na$ définissent la matrice de l'espace réel (la maille conventionnelle). On peut voir l'analogie entre ces deux matrices : On a la propriété suivante entre ces deux familles de points : $e^{iG_m x_n} = 1$. Ainsi, un point G_m appartient à la matrice

$$\begin{aligned} x_n &= \dots -2a, \quad -a, \quad 0, \quad a, \quad 2a, \quad \dots \\ G_n &= \dots -\frac{2\pi}{a}, \quad -\frac{\pi}{a}, \quad 0, \quad \frac{\pi}{a}, \quad \frac{2\pi}{a}, \quad \dots \end{aligned}$$

réciproque si et seulement si la propriété précédente est vérifiée pour tous les points x_n de la matrice réelle.

! Remarque : si on considère que les vecteurs d'onde k et $k + G_m$ correspondent à la même onde comment définit-on la longueur d'onde ? En réalité ces deux ondes n'ont aucune réalité physique à part aux points $x_n = na$, ou elles prennent la même valeur pour tout n .

B.2 Vibration d'une chaîne diatomique

On va regarder cette fois-ci une chaîne à une dimension contenant deux types d'atomes différents de masse m_1 et m_2 séparés d'une distance a_1 et a_2 par des ressorts de raideur κ_1 et κ_2 . On a toujours une périodicité globale de la chaîne qui vaut a :

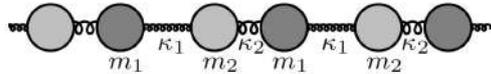


FIGURE 55 – Structure de la chaîne unidimensionnelle diatomique

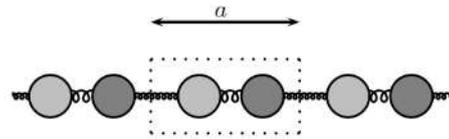


FIGURE 56 – Maille unitaire de la chaîne diatomique : période a

Pour simplifier le problème on va supposer $m_1 = m_2 = m$ et comme pour la chaîne monoatomique on peut appliquer le PFD mais cette fois-ci sur l'atome 1 et sur l'atome 2. En notant x_n les positions des atomes 1 et y_n les positions des atomes 2 on a :

$$m\delta\ddot{x}_n = \kappa_2(\delta y_n - \delta x_n) + \kappa_1(\delta y_{n-1} - \delta x_n) \quad (\text{B.4})$$

$$m\delta\ddot{y}_n = \kappa_1(\delta x_{n+1} - \delta y_n) + \kappa_2(\delta x_n - \delta y_n) \quad (\text{B.5})$$

A nouveau, comme pour la chaîne monoatomique on va pouvoir proposer une solution sous forme d'ondes. On pose les deux ansatz suivants :

$$\delta x_n = A_x e^{i\omega t - ikna} \quad (\text{B.6})$$

$$\delta y_n = A_y e^{i\omega t - ikna} \quad (\text{B.7})$$

Comme précédemment on a une périodicité du réseau de a , on va donc s'intéresser aux valeurs de $k \in [-\pi/a, \pi/a]$. On peut montrer en prenant des conditions aux limites périodiques (si on a N mailles on peut considérer que la $N^{\text{ième}}$ maille est liée à la première) on trouve que les valeurs de k sont quantifiées. On a $k = 2\pi/(Na)$, on remarque que l'on a $2N$ atomes mais N cellules primitives : on a autant de valeurs de k que de mailles primitives dans le système. On peut donc diviser la première zone de Brillouin en N valeurs de k . On a donc une valeur de k par cellule primitive !

Or on est sensé avoir autant de modes de vibrations que de degrés de libertés. Or ici on a deux degrés de libertés par maille et une seule valeur de k possible. On va montrer que à chaque valeur de k on peut associer deux modes normaux de vibrations.

On va injecter les deux ansatzs proposés précédemment dans le PFD. Après un long calcul on obtient :

$$m\omega^2 \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\kappa_1 + \kappa_2) & -(\kappa_1 e^{ika} + \kappa_2) \\ -(\kappa_1 e^{-ika} + \kappa_2) & (\kappa_1 + \kappa_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(\kappa_1 + \kappa_2)^2 - 4\kappa_1\kappa_2 \sin^2(ka/2)}} \quad (\text{B.9})$$

on voit en particulier que pour chaque valeur de k on obtient deux modes normaux de vibrations. Comme on a N valeurs de k , on a bien $2N$ modes normaux de vibrations : on a bien un mode de vibration par degré de liberté du système !

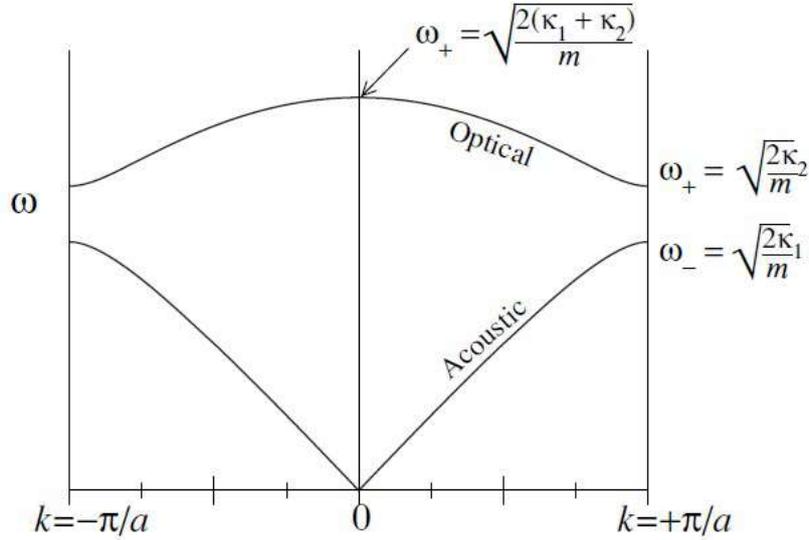


FIGURE 57 – Relation de dispersion pour une chaîne diatomique unidimensionnelle dans la première zone de Brillouin.

La relation de dispersion possède deux "bandes" (l'utilisation précise de ce terme sera vu après). Une bande dite acoustique, qui présente une relation de dispersion linéaire pour $k \rightarrow 0$, et une autre d'énergie supérieure dite bande optique.

Étudions de plus près ces bandes optiques et acoustiques lorsque $k \rightarrow 0$. Regardons l'équation au valeur propre (B.8) :

$$\omega^2 \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{m} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

La bande acoustique, dont la fréquence est nulle pour $k = 0$, possède un mode propre de vibration symétrique et la bande optique, dont la fréquence vaut $\omega^2 = \frac{2(\kappa_1 + \kappa_2)}{m}$, possède un mode propre de vibration antisymétrique :

| Bande | Acoustique | Optique |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Vecteur propre | $\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ |

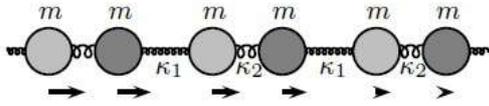


FIGURE 58 – Mode normal de vibration symétrique pour la bande acoustique

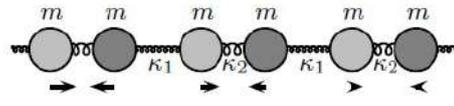


FIGURE 59 – Mode normal de vibration antisymétrique pour la bande optique

Dans la Fig. 57 on a montré que l'on avait deux modes pour chaque valeur de k au sein de la première zone de Brillouin. On appelle cette représentation la zone réduite. On peut reproduire exactement le même schéma en regardant les zones étendues. On va "dérouler" la relation de dispersion afin d'avoir un seul mode de vibration par valeur du vecteur d'onde k :

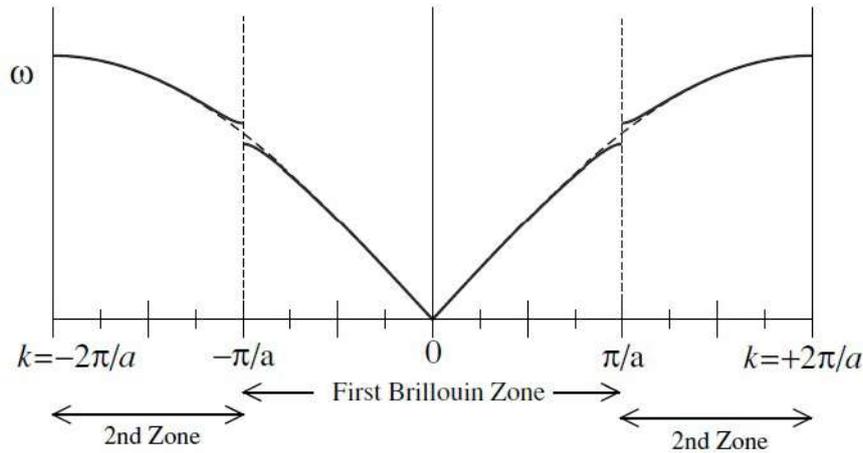


FIGURE 60 – Relation de dispersion "déroulée" sur la deuxième zone de Brillouin. En pointillé on a la relation de dispersion pour $\kappa_1 = \kappa_2$.

On retrouve, sur la Fig. 60, la première zone de Brillouin définie par $|k| \leq \pi/a$ et on voit apparaître la seconde zone de Brillouin définie pour $|k| \in [\pi/a, 2\pi/a]$. On définira par la suite les différentes zones de Brillouin de façon plus générale par la suite.

Afin de bien comprendre cette représentation étendue on peut passer à la limite où $\kappa_1 \rightarrow \kappa_2$: cela revient à considérer que les deux atomes de la maille unitaire sont les mêmes. Alors on retrouve la relation de dispersion vue pour la chaîne monoatomique unidimensionnelle Fig. 54 mais la périodicité du réseau serait $a/2$ (deux atomes par maille de taille a). Ainsi on a agrandi la première zone de Brillouin en diminuant la périodicité du réseau.

B.3 Modèle de la chaîne fortement liée

Les deux dernières parties étudiaient les modes de vibrations atomiques (phonons) pour une chaîne unidimensionnelle. Nous allons dans cette partie nous intéresser aux électrons de cette chaîne atomique. La dualité onde-corpuscule nous fera étudier ces électrons sous forme d'ondes et on verra que l'on a les mêmes propriétés et les mêmes modes normaux de vibrations que pour la chaîne atomique.

Modèle unidimensionnel

On va considérer la chaîne comme étant constituée de 1 orbitale atomique par atome et les électrons peuvent "sauter" d'une orbitale à l'autre si et seulement si l'orbitale lui est voisine.

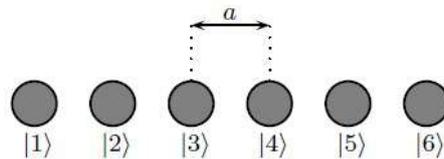


FIGURE 61 – Modèle unidimensionnel de la chaîne fortement liée

On considère donc une seule orbitale sur l'atome n , que l'on notera $|n\rangle$ et on supposera des conditions aux limites périodiques : si on a N atomes alors $|N\rangle = |0\rangle$. De plus, on suppose que l'orthogonalité des orbitales atomiques est vérifiée :

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} \quad (\text{B.11})$$

où δ est le symbole de Kronecker. On va s'intéresser aux fonctions d'ondes de la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle$$

On a l'équation de Schrödinger suivante :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{B.12})$$

en utilisant la relation de fermeture $1 = \sum_m |m\rangle\langle m|$ et en réalisant le produit scalaire par $\langle n|$ on obtient :

$$\sum_m H_{nm} \phi_m = E \phi_n \quad (\text{B.13})$$

avec $H_{nm} = \langle n|H|m\rangle$ l'élément de matrice du hamiltonien. On prend en compte une seule orbitale par atome, ce qui permet de noter l'hamiltonien de la façon suivante :

$$H = K + \sum_j V_j \quad (\text{B.14})$$

avec $K = \mathbf{p}^2/2m$ l'énergie cinétique de l'électron et $V_j = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ l'énergie coulombienne entre l'électron à la position \mathbf{r} et l'atome j . On a donc :

$$H|m\rangle = (K + V_m)|m\rangle + \sum_{j \neq m} V_j |m\rangle \quad (\text{B.15})$$

on a les définitions suivantes :

$$\langle n|K + V_m|m\rangle = \mathcal{E}_{atomic}\delta_{nm}$$

$$\langle n|V_j|m\rangle = \begin{cases} V_0 & \text{pour } n = m \\ -t & \text{pour } n = m \pm 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

avec t le terme de saut : énergie qu'il faut à un électron pour passer de l'orbitale $|n\rangle$ à l'orbitale $|n \pm 1\rangle$. Ce terme diminue si les orbitales sont proches spatialement et augmente exponentiellement si elles s'éloignent. En posant $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_{atomic} + V_0$ on a les éléments de matrice suivants pour l'hamiltonien :

$$H_{nm} = \mathcal{E}_0\delta_{nm} - t(\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m}) \quad (\text{B.16})$$

Solutions pour la chaîne fortement liée

Comme précédemment afin de résoudre cette équation :

$$E\phi_n = \sum_n H_{nm}\phi_m \quad (\text{B.17})$$

on peut proposer une solution sous forme d'une onde. On propose l'ansatz ci-dessous :

$$\phi_n = \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}}$$

avec le dénominateur qui est la condition de normalisation pour une chaîne comportant N atomes.

⚠ Remarque : l'ansatz proposé ne contient pas de terme temporel $e^{i\omega t}$! Cela s'explique simplement par le fait que l'on cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Si on avait gardé la dépendance temporelle de l'équation de Schrödinger on aurait eu besoin de cette partie temporelle dans la solution.

De même que pour les vibrations de la chaîne atomique on remarque que la solution est périodique et reste inchangée pour le changement de variables $k \rightarrow k + 2\pi/a$ (en effet on a toujours le principe de périodicité de l'espace réciproque défini en (A.1)). De plus, avec les conditions aux limites périodiques, les valeurs de k sont quantifiées et on a exactement N valeurs possibles.

En injectant cette solution dans l'équation (B.17) on obtient pour l'énergie :

$$\begin{aligned} \sum_n H_{nm}\phi_m &= \mathcal{E}_0 \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} - t \left(\frac{e^{-ik(n+1)a}}{\sqrt{N}} + \frac{e^{-ik(n-1)a}}{\sqrt{N}} \right) \\ &= E\phi_n = E \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} \end{aligned}$$

ce qui donne le spectre suivant pour l'énergie :

$$E = \mathcal{E}_0 - 2t \cos(ka) \quad (\text{B.18})$$

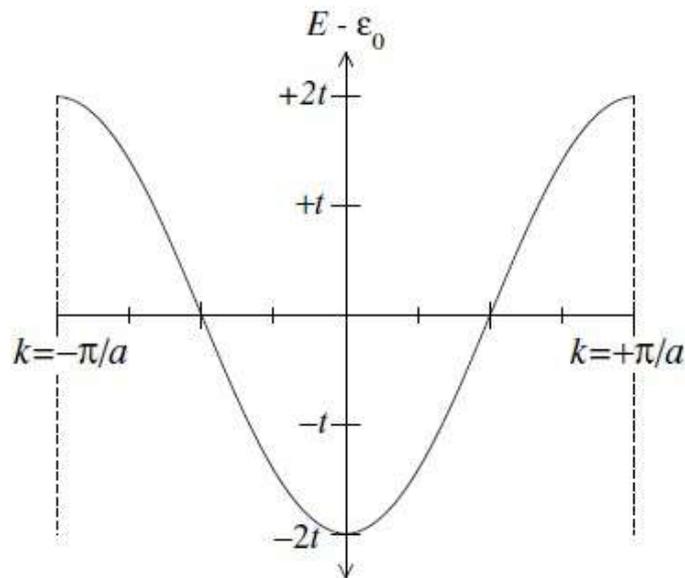


FIGURE 62 – Relation de dispersion pour la chaîne fortement lié unidimensionnelle. On a l'énergie en fonction du vecteur d'onde

qui ressemble fortement au spectre obtenu pour les phonons dans le cas de la chaîne unidimensionnelle (54). Dans le cas des phonons on avait le carré de la fréquence et dans le cas électronique on obtient directement l'énergie, Fig. 62.

Contrairement aux électrons libres, la relation de dispersion électronique possède un maximum et un minimum d'énergie. Les électrons ont une énergie que dans une certaine "bande". On utilise le terme bande à la fois pour décrire l'intervalle dans lequel on peut avoir une énergie pour l'électron (ici $E \in [\mathcal{E}_0 - 2t, \mathcal{E}_0 + 2t]$) et aussi pour décrire une branche de la relation de dispersion (ici, il n'y a qu'un seul mode par valeur de k , donc une seule branche, donc une seule bande).

L'écart entre le maximum et le minimum d'énergie de la bande s'appelle la largeur de bande (*bandwidth*, ici $4t$). Au sein de cette largeur, quelque soit l'énergie on peut trouver un vecteur d'onde qui a cette énergie en valeur propre. Pour toutes énergies en dehors de cette largeur on ne peut pas trouver de vecteur d'onde correspondant à cette valeur propre.

La largeur est ici directement proportionnelle au terme de saut (t). Ainsi plus on éloigne les atomes les uns des autres moins la bande sera large, comme on peut le voir Fig. 63.

On voit que en autorisant les électrons de sauter d'une orbitale à une autre le long de la chaîne, certains vecteurs propres voient leur énergie diminuer tandis que d'autres voient leur énergie augmenter. C'est entièrement analogue à une orbitale moléculaire liante et antiliante. On va réaliser une levée de dégénérescence vers des états propres d'énergie inférieure et supérieure.

Remarque : on peut remarquer que si la bande n'est pas totalement remplie, plus on approche les atomes les uns des autres plus on va stabiliser le système.

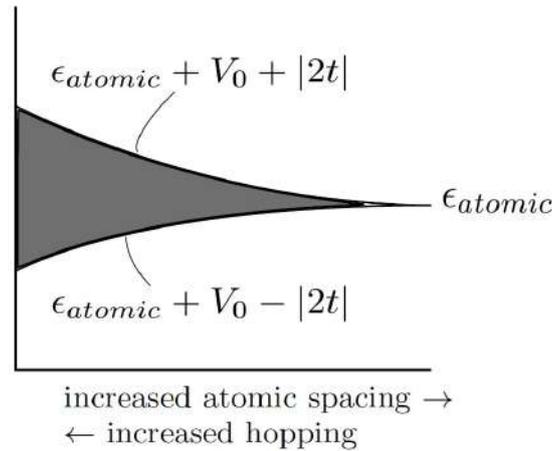


FIGURE 63 – Largeur de la bande en fonction de la distance interatomique. Sur la gauche les atomes sont proches les uns des autres, le terme de saut est grand. Sur la droite les atomes s'éloignent les uns des autres on se retrouve dans le cas de N atomes indépendants les uns des autres et toutes les orbitales sont d'énergie $\mathcal{E}_{atomique}$: c'est le cas sans interactions.

Vers un remplissage électronique de la bande

Considérons maintenant la chaîne unidimensionnelle d'atomes. Si on suppose que chaque atome a une valence de 1 alors chaque atome va "donner" un électron à la bande. On va donc placer N électrons sur la bande. Or on a N valeurs de k possibles donc on pourrait croire que l'on va remplir la bande en entier. Or les électrons étant des fermions, ils ont deux possibilités d'états de spin par valeur de k . Ainsi la bande sera seulement remplie à moitié, comme on peut le voir Fig. 64.

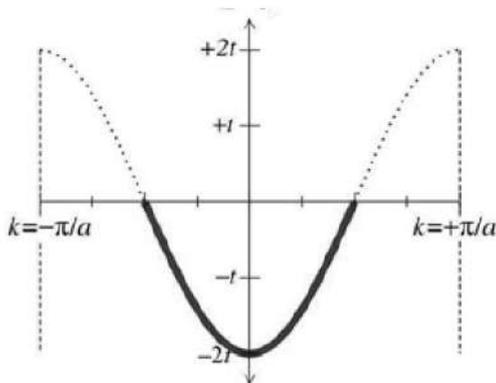


FIGURE 64 – Chaque atome ayant un seul électron de valence, la bande est à moitié remplie. Toute la partie continue est constituée d'électrons de spin up et down

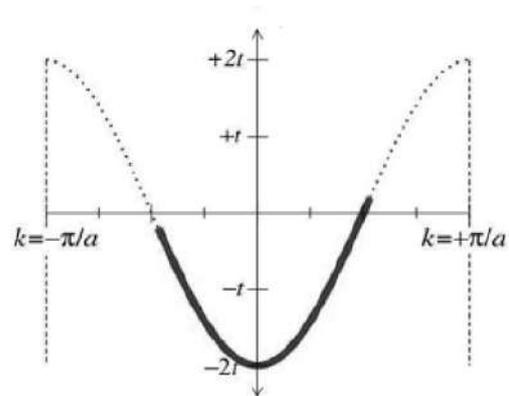


FIGURE 65 – Lorsque l'on applique un champ électrique on peuple des niveaux haut en énergie sur la droite et on dépeuple des niveaux bas en énergie sur la gauche : cela permet à un courant de passer

De plus si on applique un faible champ électrique alors on va pouvoir avoir un dépla-

cement global des électrons qui vont venir remplir certains états de plus haute énergie au détriment d'état de plus faible énergie, comme le montre la Fig. 70. Ainsi, le système va répondre au champ électrique en déplaçant un peu son nuage électronique et cela va induire un courant. Un tel système est un métal, en effet il a la capacité de conduire l'électricité.

Au contraire, si chaque atome était divalent alors la bande serait entièrement remplie. Dans ce cas si on venait à appliquer un champ électrique alors le système étant entièrement remplie, les états qui se dépeupleraient se verraient aussitôt repeupler. Toutes les valeurs de k étant remplies, le système ne répondrait pas au champ électrique : il ne conduit pas l'électricité. Ce système correspondrait à un isolant.

On a donc montré ici un principe très important : une bande remplie ne conduit pas le courant !

Plusieurs bandes

On peut s'intéresser au cas plus général où on a plusieurs orbitales par maille. De la même manière que l'on a trouvé la largeur de bande pour le cas avec une orbitale par atome on va trouver que si les atomes sont loins les uns des autres on va avoir les énergies des orbitales atomiques sans interactions et plus on va les rapprocher plus on va augmenter la largeur de chaque bande, Fig. 66.

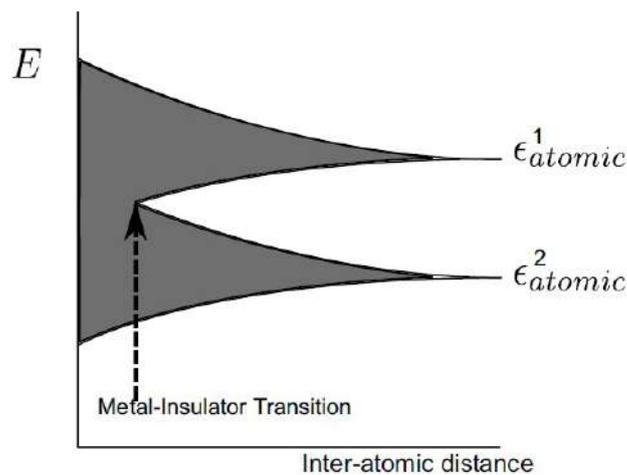


FIGURE 66 – Tracé caricatural des bandes pour un modèle à deux orbitales par atomes en fonction de la distance interatomique. Si la distance est très grande on voit que l'on arrive aux deux énergies atomiques. Si le système a une valence de 2 alors on va remplir la bande du bas et celle du haut sera vide : on aura un isolant. Au moment où les deux bandes se recouvrent on aura plus qu'une seule bande très large et cette fois-ci on aura une bande très large à moitié remplie : on aura un métal.

Dans le cas où on a deux atomes par maille avec une orbitale par atome on est dans la situation parfaitement analogue au cas de la chaîne diatomique unidimensionnelle. Sur la Fig. 67 on voit le tracé du spectre de la chaîne fortement liée dans le cas où on a deux atomes par maille ayant chacun une orbitale. Les résultats sont tracés à la fois dans la zone réduite et étendue.

Comme pour le cas vibrationnel on a deux modes propres par valeur de k : on a deux bandes. On remarque aussi qu'il y a une zone entre les deux bandes où il n'y a pas d'énergie qui correspondent à une valeur propre du système : on parle de bande interdite (*gap*).

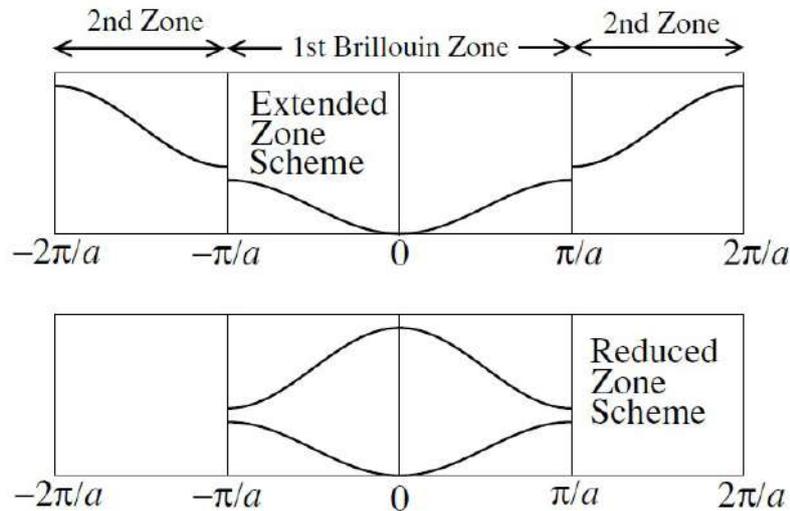


FIGURE 67 – Tracé du spectre d'énergie en fonction du vecteur d'onde pour la cas de la chaîne diatomique avec une orbitale par atome. **Haut** : tracé dans la zone étendue. **Bas** : tracé dans la zone réduite.

Si on considère que chaque atome a une valence de 2 alors on va entièrement remplir les deux bandes et le système sera un isolant.

Si on considère que chaque atome a une valence de 1 alors on va remplir seulement la bande du bas. On voit apparaître une zone interdite d'énergie entre une bande pleine et une bande vide. La limite se faisant aux frontières de la première zone de Brillouin.

Ainsi si on applique un champ électrique sur ce système le courant peut-il passer ? On ne peut pas avoir de réarrangement électronique dans la bande du bas mais on peut avoir un électron qui passe de la bande inférieure vers la bande supérieure. Mais cela a un coût énergétique non négligeable. Il faut avoir au moins assez d'énergie pour franchir la zone interdite. Ainsi, pour un faible champ électrique ce système est un isolant mais pour un champ électrique suffisamment fort on va pouvoir avoir un électron qui va passer dans la bande supérieure et à partir de là les deux bandes vont pouvoir conduire l'électricité et générer un courant. Il s'agit d'un semi-conducteur !

C DIFFRACTION DES RAYONS X : POINT DE VUE PHYSIQUE

On a vu dans le chapitre précédent comment les phonons et les électrons pouvaient être équivalents par la nature onde-particule de chacune de ses particule-onde. On va avoir que cela va avoir un lien avec la diffraction d'onde par un cristal.

C.1 Conditions de Laue et Bragg

Condition de Laue

Si on suppose de l'onde incidente est une particule alors le milieu diffusant va présenter un potentiel $V(\mathbf{r})$ que la particule va subir quand elle va le traverser, Fig. 68.

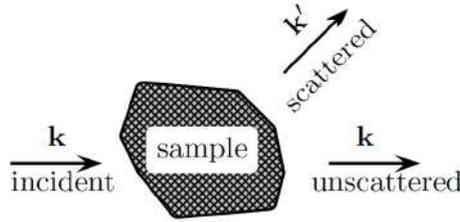


FIGURE 68 – Expérience de diffusion : une onde arrive sur l'échantillon et on trouve une onde diffusée et une onde transmise non diffusée.

Le taux de transition d'une particule qui passerait de l'état k à l'état k' est défini ainsi par Fermi :

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}) \quad (\text{C.1})$$

avec $\delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})$ qui donne la conservation de l'énergie (la particule diffusée doit avoir la même énergie que la particule incidente) et le terme $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle$ correspond à ce que le potentiel doit fournir pour faire passer la particule de l'état \mathbf{k} à l'état \mathbf{k}' .

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int d\mathbf{r} \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{L^3}} V(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{L^3}} = \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \quad (\text{C.2})$$

ce qui correspond à la transformée de Fourier du potentiel du système (L^3 représente le volume de l'échantillon pour la normalisation). Ces équations sont vraies que l'échantillon soit ou non un cristal périodique. En revanche, si l'échantillon est un cristal périodique alors $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle$ est nul à moins que $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ ne soit un vecteur de la matrice de l'espace réciproque.

Pour montrer cela, prenons le vecteur position de l'atome \mathbf{r} . On peut écrire : $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{x}$ où \mathbf{R} représente la position de la maille, dans lequel est l'atome, dans le réseau et \mathbf{x} les coordonnées de l'atome au sein de la maille élémentaire. Décomposons l'élément de matrice du potentiel :

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \quad (\text{C.3})$$

$$= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}} \int_{\text{maille-élémentaire}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{R})} V(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \quad (\text{C.4})$$

Comme on considère un système périodique on a alors un potentiel périodique ce qui donne $V(\mathbf{x} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{x})$. On peut donc réécrire les précédentes équations :

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \left[\sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \right] \left[\int_{\text{maille}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \right] \quad (\text{C.5})$$

Pour que le premier terme soit non nul on a vu que le vecteur $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ doit être un vecteur de la matrice réciproque :

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (\text{C.6})$$

ce qui correspond à la condition de Laue. Ce qui correspond à la conservation du moment cristallin et à la conservation de l'énergie.

Condition de Bragg

On va voir que cette condition de Laue est équivalente à la formulation de Bragg sur la diffraction des rayons X sur un cristal. Mettons en place cette condition. Prenons une expérience de diffraction sur un réseau cristallin périodique selon la Fig. 69.

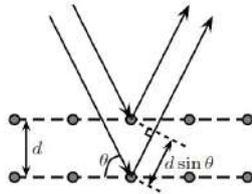


FIGURE 69 – Diffusion des rayons X sur deux plans d'atomes parallèles. La différence de distance parcourue entre les deux ondes est de $2d \sin(\theta)$.

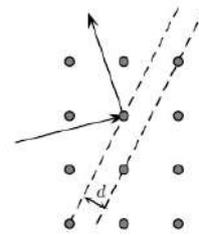


FIGURE 70 – Autre plan d'atomes parallèles (210) pouvant mener à une figure d'interférences.

Si on considère que les plans d'atomes parallèles sont distants de la distance d alors la distance supplémentaire parcourue par le rayon qui diffuse sur la couche inférieure est $2d \sin(\theta)$. De plus, on remarque que au total l'onde diffusée est déviée de 2θ par rapport au plan atomique (plan interréculaire).

Afin d'avoir des interférences constructives entre ces deux rayons, il faut que la distance supplémentaire parcourue par l'onde qui diffuse sur le plan inférieure soit proportionnelle à un nombre entier de longueur d'onde. On trouve ainsi la loi de Bragg pour les interférences constructives :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{C.7})$$

Équivalence des deux conditions

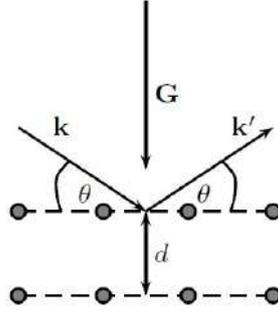


FIGURE 71 – Géométrie de la diffusion sur un cristal périodique. \mathbf{G} est un vecteur de la matrice réciproque. Il correspond à la normal d'une famille de plan ($\mathbf{G} = \mathbf{N}_{hkl}$).

Considérons la Fig. 71. On voit le vecteur de la matrice réciproque \mathbf{G} qui correspond à une famille de plan interréculaire (notation des physiciens pour $\overrightarrow{N_{hkl}}$), on a donc que l'espace entre deux plans vaut $d = 2\pi/|\mathbf{G}|$. Or la condition de Laue donne : $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$. D'après la géométrie que l'on voit sur la Fig. 71 on a les résultats suivants (on utilise le symbole $\hat{\cdot}$ pour représenter les vecteurs unitaires) :

$$\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{G}} = \sin(\theta) = -\hat{\mathbf{k}}' \cdot \hat{\mathbf{G}} \quad (\text{C.8})$$

La norme des vecteurs \mathbf{k} et \mathbf{k}' valant $2\pi/\lambda$ avec la condition de Laue on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{\lambda}(\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}') &= \mathbf{G} \\ \hat{\mathbf{G}} \cdot \frac{2\pi}{\lambda}(\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}') &= \hat{\mathbf{G}} \cdot \mathbf{G} \\ \frac{2\pi}{\lambda}(\sin \theta - \sin \theta') &= |\mathbf{G}| \\ \frac{2\pi}{\lambda}(2 \sin \theta) &= \frac{2\pi}{d} \\ 2d \sin(\theta) &= \lambda \end{aligned}$$

on retombe bien sur la condition de Bragg! Comme tous les multiples entiers de \mathbf{G} sont aussi des vecteurs de la matrice réciproque on retombe bien sur $2d \sin(\theta) = n\lambda$ pour tout $n \in \mathbb{Z}$. Ainsi on retrouve la loi de Bragg pour la diffraction des rayons X.

C.2 Amplitude de diffusion

Reprenons donc le calcul concernant l'amplitude de diffusion des rayons X. On avait tout d'abord le taux de transition suivant :

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}) \quad (\text{C.9})$$

Afin d'étudier sa non nullité on va s'intéresser aux termes de la matrice du potentiel. On avait réussi à décomposer ces termes en produits de deux termes avec comme condition

de non nullité de la somme : la condition de Laue (qui est maintenant équivalente à la condition de Bragg). On va donc maintenant étudier la non nullité du terme intégral.

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \left[\sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \right] \left[\int_{\text{maille}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \right] \quad (\text{C.10})$$

On appelle ce terme intégrale le facteur de structure $S(\mathbf{G})$:

$$S(\mathbf{G}) = \int_{\text{maille}} d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \quad (\text{C.11})$$

le vecteur de la matrice réciproque étant associé à une famille de plan (h, k, l) on peut noter $S(\mathbf{G}) = S_{(hkl)}$. On s'intéresse surtout à l'intensité de diffusion :

$$I_{(hkl)} = |S_{(hkl)}|^2 \quad (\text{C.12})$$

C'est une bonne approximation de considérer que le potentiel de l'échantillon $V(\mathbf{x})$ est en réalité la somme du potentiel de diffusion de chaque atome :

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{\substack{\text{atome} \\ j \in \text{maille}}} f_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \quad (\text{C.13})$$

on trouve donc pour le facteur de structure :

$$S_{(hkl)} = \sum_j f_j e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}_j} = \sum_j f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (\text{C.14})$$

On retombe bien sur la formule du facteur de structure du cours.