

Modèle des bandes

Biblio: - Chimie du solide, Parrucco: chap 3

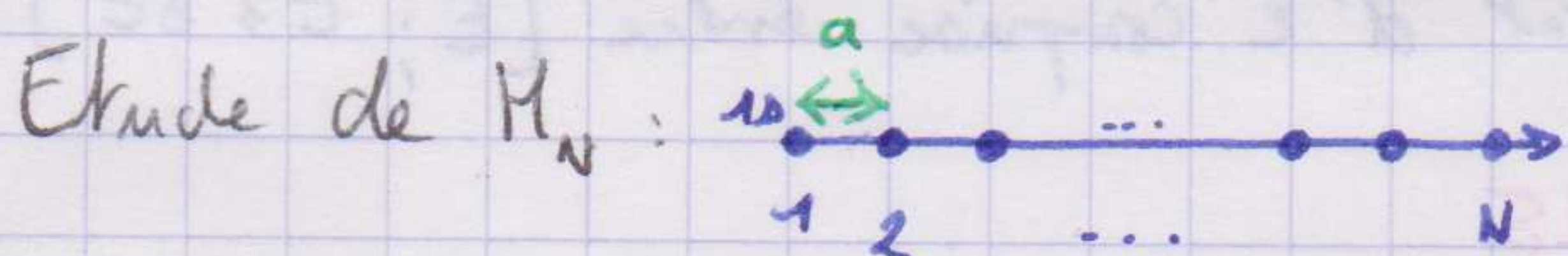
- cours P. Vert
- Introduction to solid state physics, Kittel chap 7
- Inorganic chemistry, Housecroft chap 6 (p 158-160)
- Descript orb de la struct e^- des solides, Christophe Ljung
- Introduction to solid state, Smart.

- Bottin-Mallet + Hprépa vert chimie du solide

- Niveau L3: Canadell, Burdett, Albright

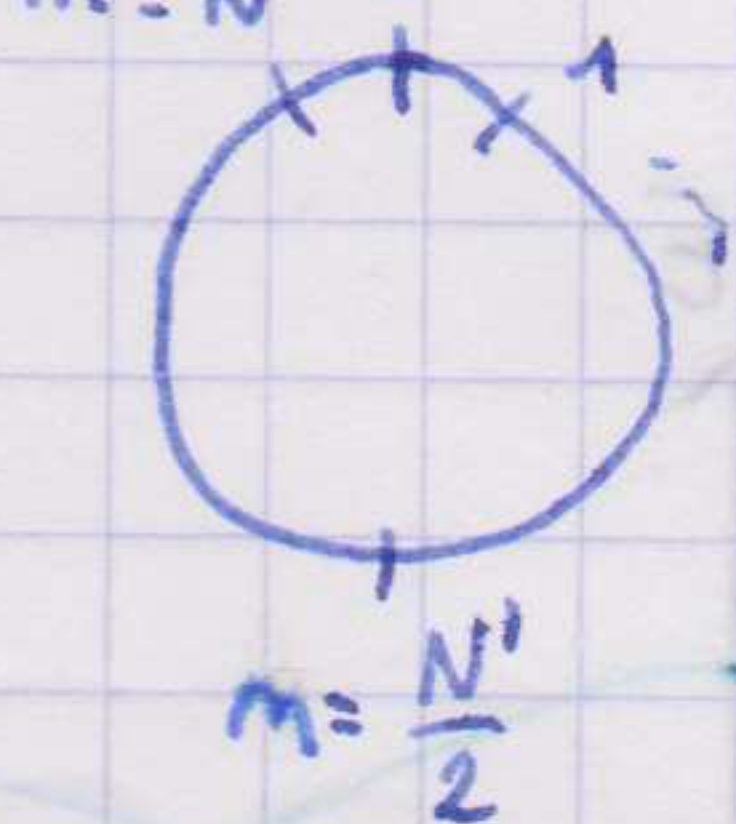
I) Construction d'un diagramme de bandes.

A) Symétrie du système cours P. Vert + Ljung



Pr: sym transl non respectée du $N^{\text{ème}}$ at. \rightarrow condit de Born Von Karman

\rightarrow transl $m\hat{a} \equiv$ rotat d'un angle $\phi_m = \frac{2\pi}{N}$



\rightarrow type de sym C_m

$RI: \Gamma_e$ et $\Gamma_{\phi_m} = \{m; 0, 0, \dots, 0\}$ cf cours P.V.

\rightarrow décomposit en RI: $\Gamma_{\phi_m} = \sum_{l=-m+1}^{m'} \Gamma_l$

* En utilisant la formule des projecteurs, on a les orb. de sym:

$$|\psi_{m,l}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m'=-m'+1}^{m'} \exp\left(2i\pi \frac{ml}{N}\right) \phi_{m,m'}$$
normalisé

\rightarrow Fonction de Bloch:
$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=-m'+1}^{m'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_m} |\psi\rangle_m$$
 avec $\vec{k} = -\frac{2\pi l}{Na} \hat{e}_x$ et $\vec{r}_m = ma \hat{e}_x$

Rq: $l \in [-\frac{m}{2} + 1; \frac{m}{2}]$ donc $k \in [\frac{2\pi}{a}(-\frac{1}{2} + \frac{1}{m}); \frac{\pi}{a}]$

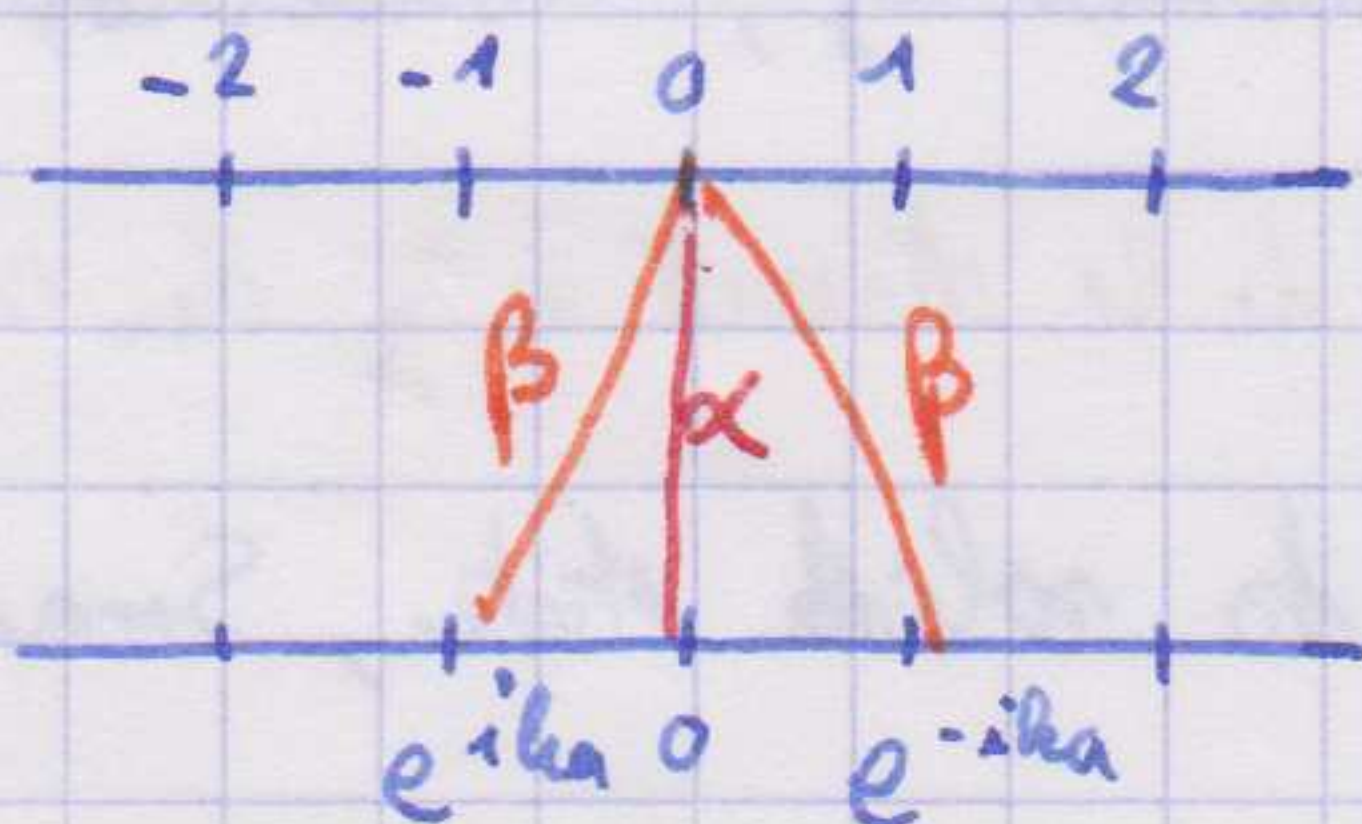
$m \rightarrow \infty \Rightarrow$ intervalle continue et $k \in [-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}] = 1^{\text{ère}}$ zone de Brillouin

B) Energie des orbitales

* Equat de Schrödinger: $\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$ de $\langle\Psi_n|\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n$ ^{normalisé}

$$\Rightarrow \langle\Psi_n|\hat{H}|\Psi_n\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{m=-n}^n e^{-ik \cdot \vec{r}_m} | \hat{H} | \sum_{j=-n}^n e^{ik \cdot \vec{r}_j} | \right\rangle$$

* Paramétriser de Hückel:



$$\Rightarrow \langle\Psi_n|\hat{H}|\Psi_n\rangle = \frac{1}{N} (N\alpha + N\beta e^{-ika} + N\beta e^{ika})$$

$$\Rightarrow E_n = \alpha + 2\beta \cos(ka) \quad \rightarrow \text{representat graphy cours P.V p 23}$$

\rightarrow Niveau de Fermi: min d'ε le ⊕ est occupé à 0K (ici $E_F = \alpha$)

Densité d'état (DOS): nbre d'état d'ε comprise entre $[E; E + \delta E]$.

$$D(E) = \frac{1}{\frac{dE}{dk}} \quad \rightarrow \text{P.V p 25}$$

II) Etude de diagrammes réels

A) Considération de toutes les orbitales

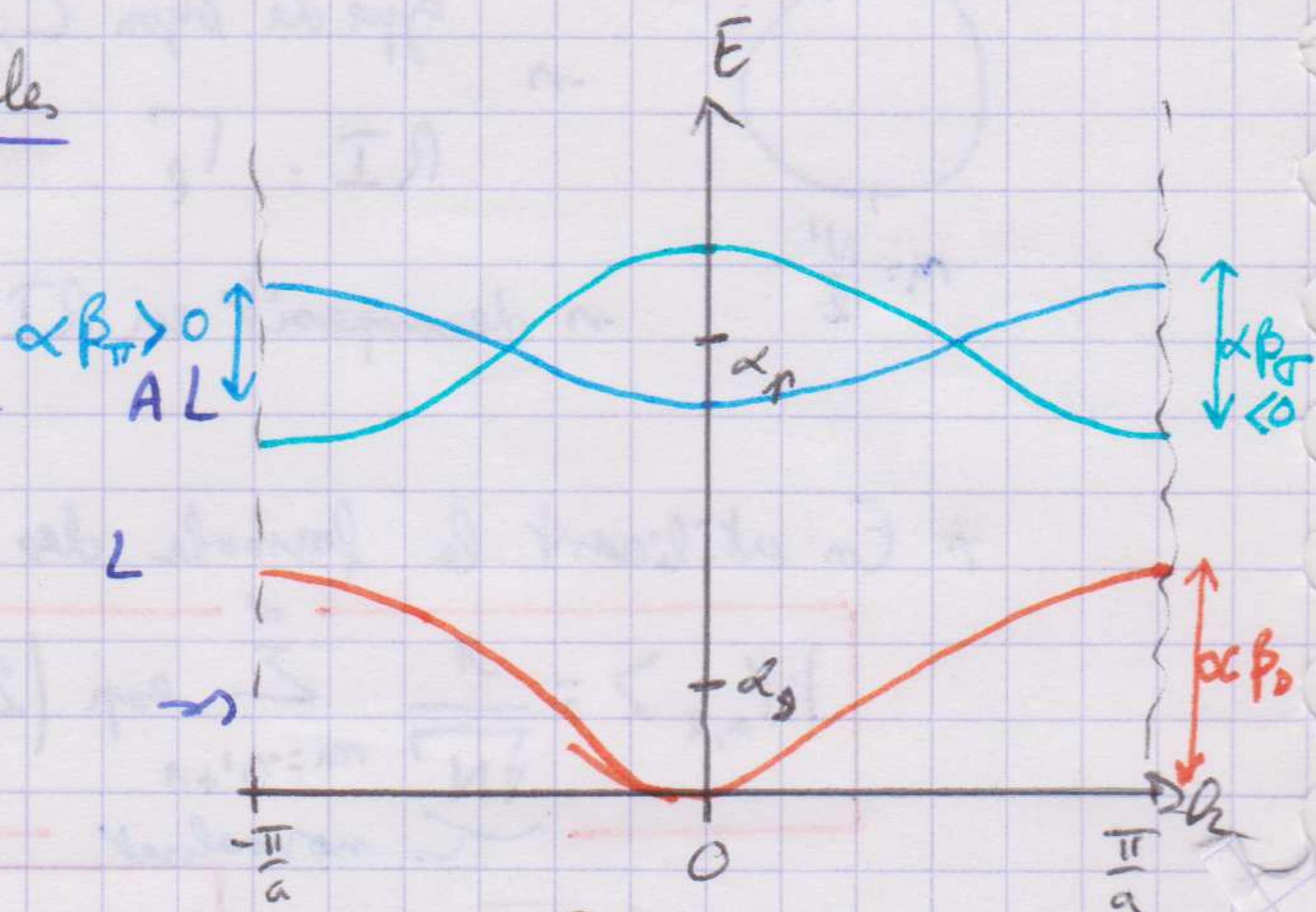
\rightarrow 0π de $i_2 \rightarrow$ orb. $2p$ en ⊕

$\rightarrow 2p_x : \Gamma: k=0 \rightarrow$

$\cdot X: k = \frac{\pi}{a} \rightarrow$

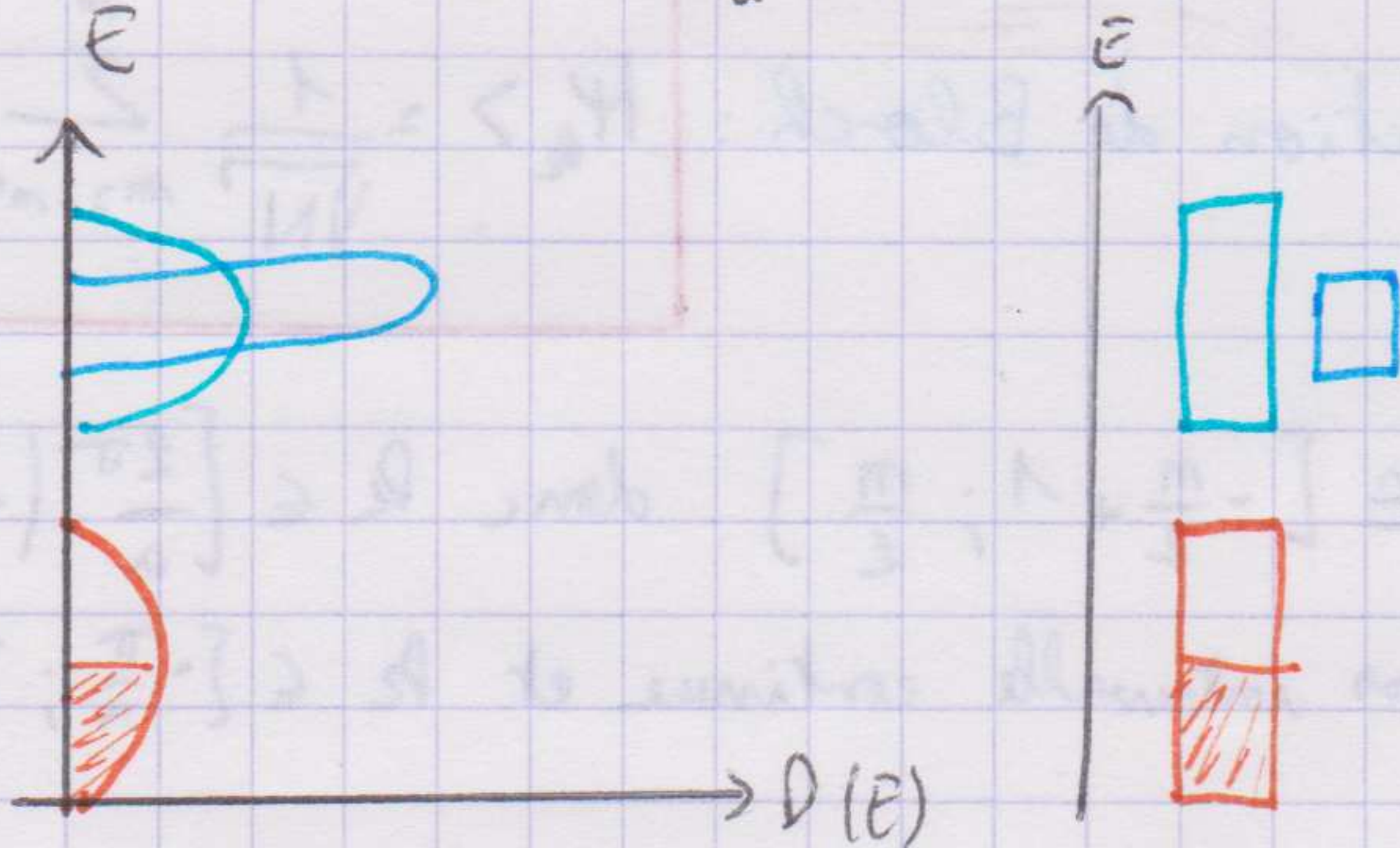
$\rightarrow 2p_{y/3} : \Gamma \rightarrow$

$\cdot X \rightarrow$



$$Rq: |P_0| > |P_\pi^\sigma| > |P_\pi^\pi|$$

\rightarrow Diagramme de bandes:



Rq: \rightarrow Evolut de colonne du C: C = isolant; Si et Ge = 1/2-conduct. et Sn = conduct

$\rightarrow \beta \uparrow \rightarrow$ orb se recouvrent.

B) masse effective cours P.V. p 33 ; Parucco p 467

* Ac th. GEL, on a $\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m}$

* Modèle des bandes: $\left. \frac{d^2E}{dk^2} \right|_{k=0} = -2\beta a^2$

→ masse effective (m^*) = $\frac{\hbar^2}{m^*} = -2\beta a^2 \rightarrow m^* = \frac{-\hbar^2}{2\beta a^2}$

* $+m^* \downarrow \rightarrow$ meilleure conduct $\rightarrow |m_d^*| > |m_r^*| > |m_s^*|$

ex: - Cu : niv. de Fermi de bande s et $\sigma(\text{Cu}) = 59,6 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$

- Fe : " " " " d et $\sigma(\text{Fe}) = 9,39 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$.

autres ex p 37 cours P.V.

III) Propriétés

A) Rétaux, semi-conducteur, isolant

Intro à la σ du solide, Smart p 144?

Metal: \emptyset de gap E_g entre bande de valence et bande de conduct et $\sigma \rightarrow$ ac T

Semi-conduct: petit gap ($E_{gap} \leq 4 \text{ eV}$): $\sigma \uparrow$ ac T

Isolant: $E_g > 4 \text{ eV}$ et $\sigma \uparrow$ ac T.

B) Dopage Houserouff ; cours Tanguy, Smart

ajout elem⁺ ac e⁻ en $\ominus \rightarrow$ trou
 * dopage p: / n \rightarrow ajout elem⁺ ac e⁻ en $\oplus \rightarrow$ e⁻
 * jonction p-n

C) Distorsion de Peierls cours P.V.; Parucco p 137, Kittel p 422 (calcul)

(= similaire à effet Jahn-Teller)

= Qd une bande n'est pas total⁺ remplie; couplage ac vibrat réseau (= phonons) pour

→ sym syst $\rightarrow \rightarrow E_{tot}$.

Rq: en général: $n' k_F = \frac{\pi}{a} \frac{n}{r}$ (n et r entiers et $r < n$) \rightarrow distorsion de Peierls \rightarrow n-mérisat

\rightarrow nouv. périodicité na \rightarrow éclatement^r bandes en n-bandes.

\rightarrow très fav en 1D