

LCM. Modèle des bandes

Niveau: L3

Prerequis

- * Méthode de Hückel
- * Description quantique des orbitales (fonction onde)
- * Modèle du gaz d'électron libre
- * Orbitales moléculaires
- * Equation Schrödinger
- * Notion isolant/conducteur

Bibliographie

- * Parucco
- * Cours PVerd / Tanguy

Introduction Pédagogique

- * Ce cours se place au niveau L3 car il demande un bon recul scientifique ainsi qu'une bonne maîtrise des orbitales, de la manipulation d'objets quantiques.
- * Ce cours vient après un cours sur le modèle du gaz d'électrons libre dans les Solides, les élèves connaissent donc les principaux résultats et les propriétés de conduction des métaux.
- * À la suite de ce cours on fera un cours sur les semiconducteurs où on se réservera des bandes pour aborder le dopage p et n.
- * Dans ce cours on a fait le choix de faire un approche par le calcul de mécanique quantique, en TD on pourra retrouver les résultats en faisant un approche avec la symétrie des orbitales et la théorie des groupes pour retrouver les orbitales cristallines.
- * La difficulté de cette leçon vient des calculs et du fait qu'ils peuvent paraître abstraits. On essaiera de toujours expliquer pourquoi on fait les calculs et à quoi correspond physiquement le résultat.
- * Pour rattacher le cours à la réalité on essaiera d'expliquer l'évolution de la conductivité dans une période grâce aux modèles des bandes.
- * On abordera en dernière partie la notion de porteurs de charge, mais on fera les calculs permettant d'obtenir la masse effective du trou ou de l'électron en TD, et on essaiera d'étudier certains matériaux avec cet outil.
- * On essaiera aussi au maximum de ne pas utiliser les diagrammes en rectangle et de bien faire comprendre que les bandes ne sont pas rectangulaires.
- * Dans ce cours on commencera par étudier le solide Hn pour construire un diagramme de bande, à première vue il est conducteur, mais on verra en TD avec la distorsion de Peierls qu'il est isolant.
- * On affinera en ajoutant d'autres bandes pour obtenir des solides réels, et cela nous permettra d'introduire les notions d'isolant et conducteurs qui seront approfondies au cours suivant.

Introduction

- * Dans le cours précédent on a vu le modèle du gaz d'é^é libre qui nous permet de justifier la conductivité des métaux
- * Mais ce modèle n'est pas assez fin, il ne prend pas en compte la nature de l'élément chimique
- * Aujourd'hui on va voir un modèle qui nous permet d'aller plus loin dans la description et la compréhension du phénomène

Objectif : Comprendre le principe de construction d'un diagramme de bande
Être capable d'interpréter un tel diagramme

Transition par commencer on va étudier le solide le plus simple possible
une chaîne de N atome d'hydrogène en 1D, les espaces de k
On va voir comment on peut construire le diagramme de bande de ce système

I - Construction d'un diagramme de bande

A. Orbitales cristallines

* On va considérer d'abord cette partie en système continue de N atomes d'hydrogène et on va s'intéresser à la construction de son diagramme orbitalaire.

* On sait que la règle quand on construit un diagramme d'orbitales moléculaires est : N OA donne N OM

* Ici si on augmente N , on a de plus en plus d'OM, nous on va regarder des solides dans $N \sim \infty$

↳ on a continuité dans les niveaux énergétiques $\Rightarrow$ on obtient des bandes

↳ propos

* La question qu'on se pose nous c'est de connaître la forme des orbitales par maille solide H_m .

* On suppose qu'on a un potentiel périodique sur le réseau.

* On se place à une dimension et on suppose des conditions aux limites périodiques (Born-Von-Karman) $\Rightarrow$ permet d'avoir une invariance infinie (propos)

* Une OM est de la forme $\Psi(x) = A \sum_{n=1}^N C_n \cdot \Psi_n(x)$

• Ψ_n est l'OA 1s de l'hydrogène et on a $\Psi_n(x) = \Psi_n(x - Na)$

↳ On cherche les coeff C_n respectant ~~l'invariance~~ la périodicité sur le réseau

* Le théorème de Bloch nous dit que dans un potentiel périodique, on a

$$\Psi(x) = u(x) e^{ikx} \quad \text{avec } u(x+a) = u(x)$$

$$\Rightarrow \Psi(x+a) = u(x+a) e^{ika} \cdot e^{ikx} = u(x) e^{ikx} e^{ika} = e^{ika} \Psi(x).$$

$$= A \sum_{n=1}^N C_n \Psi(x+a) = A \sum_{n=1}^N C_{n+1} \Psi(x) = A \sum_{n=1}^N e^{ika} C_n \Psi(x)$$

$$\Rightarrow C_{n+1} = C_n e^{ika} \Rightarrow \text{recurrence: } \underline{C_n = e^{ikna}.$$

=> On obtient l'expression suivante pour une OM

$$\psi_k(x) = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} \psi(x+na)$$

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{ikna} \underbrace{|\psi_n\rangle}_{\text{phase}} \quad (\text{passer le calcul?})$$

normalisation

* On les appelle les orbitales cristallines

* Comme on a construit le système de façon périodique, on peut se restreindre à une seule période pour l'étudier

↳ on étudie sur $k \in [-\pi/a : \pi/a[$.

↳ première Zone de Brillouin

* Tout ça est très abstrait, pour rendre ça plus clair on peut regarder la forme des orbitales

↳ on regarde par $k=0$: point Γ
 $k=\pi/a$: point X } proje

Transition : On a une expression pour la fonction d'onde, mais ce qui nous intéresse plus ici c'est l'énergie des orbitales

B. Energie des orbitales

- * Pour ça on va tout simplement résoudre l'équation de Schrödinger
- * On va le faire dans les approximations de la méthode de Hückel

$$\bullet \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle = \alpha$$

$$\langle \psi_n | H | \psi_m \rangle = \begin{cases} \beta & \text{si } m = n \pm 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$$

$$\begin{aligned} * \langle \psi_n | H | \psi_k \rangle &= \langle \psi_n | H | \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ikma} | \psi_m \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ikma} \langle \psi_n | H | \psi_m \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} (e^{ik(n-1)a} \beta + e^{ikna} \alpha \\ &\quad + e^{ik(n+1)a} \beta) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikna} (\alpha + 2\beta \cos(ka)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} * \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ikna} \langle \psi_n | H | \psi_k \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ikna} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikna} (\alpha + 2\beta \cos(ka)) \end{aligned}$$

$$\boxed{\epsilon_k = \alpha + 2\beta \cos(ka)}$$

- * On a obtenu l'énergie de l'orbitale pour toute valeur de k
- * On peut tracer la fonction obtenue en fonction de k dans la zone Brillouin
- ↳ en a un continuum d'énergie, on voit déjà apparaître les bandes
- ↳ En rouge on a ajouté les électrons dans le diagramme 1 e^- par ON
- ↳ la largeur de la bande vaut 4β , c'est dû au recouvrement entre ON voisins, on reviendra dessus plus tard

Pylhan?
PS

* On peut tracer la forme des orbitales, c'est bien en accord avec ce qu'on connaît normalement

↳ ⊕ faible en énergie : ON liante

↳ ⊕ haut = ON antiliante

* On peut définir le niveau de Fermi, c'est le niveau de l'ON la plus haute en énergie remplie à 0 K (ici $E_F = \alpha$)

* Ici on a tracé la bande comme un rectangle, mais c'est trompeur, on pourrait croire qu'il y a autant d'électrons partout.

* Ce qui est plus intéressant c'est de regarder la densité d'état en fonction de l'énergie.

* dans notre diagramme si la pente est importante il y a moins de valeurs de k dans un intervalle d'énergie dE . (projo)

↳ $DOS = \partial N / \partial E = \partial N / \partial k \cdot \partial k / \partial E$.

↳ on verra le calcul en TD

* Pour notre chaîne d'atomes d'hydrogène on obtient ça (projo) / python

↳ On a une divergence de la densité au bord de la zone de Brillouin

↳ c'est parce qu'on est à une dimension

↳ nous on va plutôt regarder à 2 ou 3 D (projo)

⇒ On retrouve quelque chose qui ressemble plus à une bande

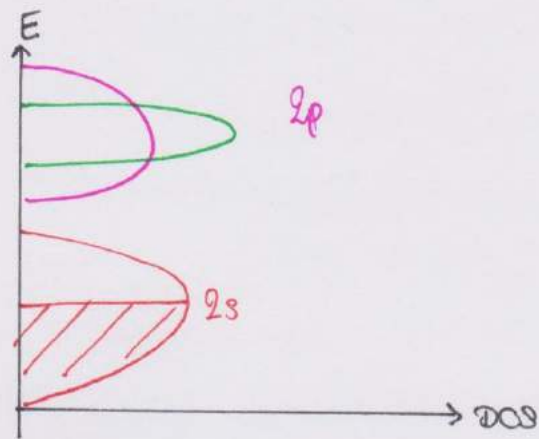
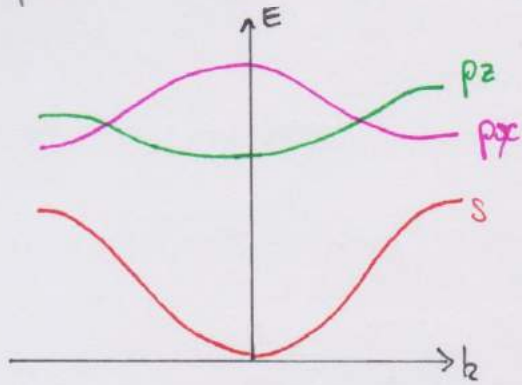
Transition : On a reconstitué un diagramme de bande par H_ν, mais ça reste très abstrait : qu'est-ce qu'on peut en faire ?

II - Utilisation des diagrammes

A - Allure des diagrammes par différents matériaux

* Déjà la première chose c'est que dans tout les matériaux on a plus d'orbitales que juste les 1s (projo)

↳ prise en compte des orbitales p



$$|\beta_{ss}| > |\beta_{sp}| > |\beta_{pp}|$$

* On peut ensuite faire le remplissage : pour Li : $1e^- s$

* Quand on avance dans la période les ~~electron~~ orbitales sont plus diffuses, β augmente et les bandes se rapprochent

↳ on peut le voir si on descend dans une colonne du tableau

↳ projo

Transition : On a vu les bandes par différents matériaux, mais qu'est ce que cela nous apporte ?

B- Application à la conduction

* De la structure de bande d'un matériau on peut déterminer ses propriétés de conduction électrique

* On a déjà défini le niveau de Fermi

* Il peut se produire 2 cas de figure

• E_F est au milieu d'une bande : le matériau est un métal, conducteur

• E_F est entre 2 bandes : le matériau est isolant projo

~~124~~

* On définit alors la bande de valence comme la dernière bande partiellement ou totalement occupée

* La bande de conduction comme la première bande vide

* Entre les deux on a une bande interdite de largeur E_g

* Dans le cas des isolants si $E_g > 4$ eV on a un semi-conducteur (Si)

$E_g > 4$ eV on a un isolant (C) projo

* On approfondira ces notions et on regardera l'évolution de la conductivité avec la température dans le prochain cours

* On peut regarder l'évolution de la conductivité dans ~~le tableau~~ d'une période (projo)

↳ Si on regarde les diagrammes de bandes des métaux

* On voit que des électrons d sont bien moins bons conducteurs que des électrons p (cf Cu et Ti)

Transition : Est-ce qu'on peut expliquer ça ?

C- Concept de masse effective

* Dans le métaux ce sont les électrons qui sont responsable de la conduction

* Dans le modèle du gaz d'électron on a vu que :

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \right|_{k=0} = \frac{\hbar^2}{m}$$

cas général

* Dans le ~~modèle des bandes~~ on a

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

$\Rightarrow$ on retrouve le gaz d'électrons libre mais avec des électrons ayant une masse effective $m^* = \hbar^2 / \left(\left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \right)_{k=0} \right)$

• Si $m^* < m_e$ on a des e^- légers : grande conductivité

$m^* > m_e$: on a des e^- lourds : faible conductivité

* Lien avec les électrons p et d ?

* Dans le modèle des bandes $\mathcal{E} = \alpha + 2\beta \cos(ka)$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \right|_{k=0} = -2\beta a^2$$

$$\Rightarrow m^* = \frac{-\hbar^2}{2\beta a^2} \quad \alpha \beta < 0 \quad \text{et} \quad |\beta_d| \ll |\beta_p| < |\beta_s|$$

$\Rightarrow m^*_s > m^*_p > m^*_d$: dans le cuivre et les alcalins ce sont les e^- s et p qui conduisent $\Rightarrow$ bon conducteurs
par Ti : e d : mauvais conducteur

Conclusion

- * Cette leçon nous a permis d'affiner notre compréhension des solides
- * En partant d'orbitales discrètes on arrive à reconstituer des diagrammes de bande, et de trouver leur énergie
- * En regardant la structure de bande on peut comprendre les propriétés de conduction des matériaux
- * On est même allé plus loin avec le concept de masse effective, et on a rationaliser l'évolution de la conductivité des métaux
- * Au prochain cours on abordera plus en détails les semi-conducteurs qu'on a évoqués aujourd'hui