

# LC 11: Modèles des bandes.

Niveau: L3

- Prérequis:
- Propriétés des métaux (L1)
  - Modèle du gaz à électrons libres (L3)
  - Equation de Schrödinger, OM et OA, diagrammes d'OM, recouvrement (L2)
  - Méthode de Hückel (L3)
  - Théorie des groupes: tables de caractères, décomposition en R1, projection, orbitales de symétrie (L3)
  - Bra, ket (L3)

Intro péda: → Cours niveau L3 car nécessite l'acquisition de la théorie des groupes.

→ Notion déjà vue en L1 lors de l'étude des solides mais là on rentre dans les détails

→ Avant: modèle du gaz à  $e^-$  libre

Après: étude du dopage des semi-conducteur

→ Choix: limite à l'étude des métaux  
cas des solides moléculaires vu plus tard

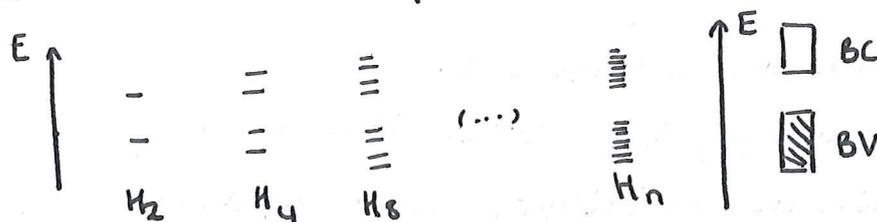
→ Difficulté: leçon très calculatoire ⇒ calcul expliqué + sens aux équations

TD: raffinement de Peierls  
étude de diagramme.

Intro: → Modèle du gaz d'électrons libres ⇒ première aspect des bandes d'énergie mais ne décrit pas tous les cas.

→ GEL VS Diagramme réel IUNG p. 14

→ Autre modèle : description via les orbitales atomiques :



Objectifs: - comprendre les principes de construction d'un diagramme de bandes

- Être capable d'interpréter un diagramme de bande.

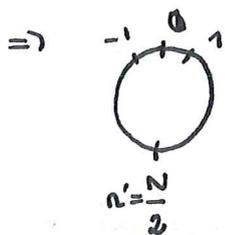
## 1. Construction d'un diagramme de bande.

### A) Symétrie du système

→ Etude de la chaîne H<sub>N</sub>: 1 2 ... N → x

IUNG p. 57  
+ COURS MARTIN

Pb: symétrie de translation non respectée



Groupe de symétrie C<sub>N</sub>

R1:  $\Gamma_l$

Or  $\Gamma_{1s} = (n, 0, \dots, 0)$

Décomposition en R1 ⇒  $\Gamma_{1s} = \sum_{l=-n'+1}^n \Gamma_l$

Projection pour obtenir les orbitales de symétrie :

$$|\psi_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp\left(2i\pi \frac{ml}{n}\right) |1s\rangle_m$$

↳ normalisation

On définit  $\vec{k} = -\frac{2\pi l}{na} \vec{e}_x$  et  $\vec{r} = m a \vec{e}_x$

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} |1s\rangle_m$$

FONCTION DE BLOCH

$$l \in \left[-\frac{n}{2} + 1, \frac{n}{2}\right] \text{ donc } k \in \left[\frac{2\pi}{a} \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right), \frac{\pi}{a}\right]$$

$n \rightarrow +\infty$  donc intervalle continue et  $k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$

1<sup>er</sup> zone de Brillouin

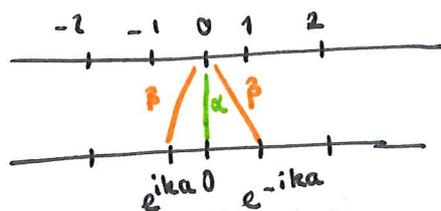
Tr: les orbitales sont solutions de l'équation de Schrödinger. Quelles sont les énergies associées ?

### B) Energie des orbitales

$$\rightarrow \hat{H}|\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle \text{ donc } \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_k \rangle = E_k \langle \psi_k | \psi_k \rangle = E_k$$

$$\rightarrow \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_k \rangle = \frac{1}{n} \left\langle \sum_{m=-n'+1}^{n'} e^{-ik \cdot \vec{r}_m} 1s_m \mid \hat{H} \mid \sum_{j=-n'+1}^{n'} e^{ik \cdot \vec{r}_j} 1s_j \right\rangle$$

Paramétrisation de Nickel



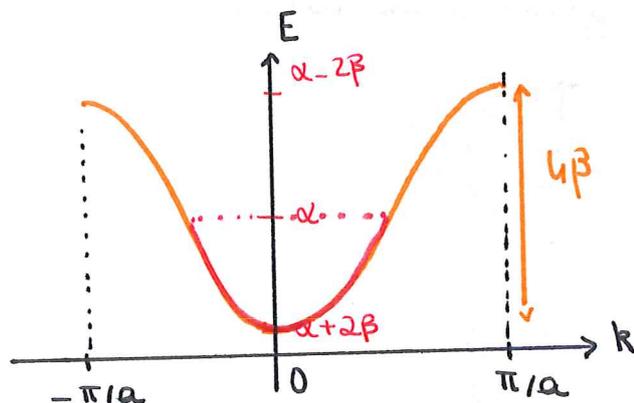
$$\Rightarrow \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_k \rangle = \frac{1}{n} (n\alpha + n\beta e^{-ika} + n\beta e^{ika})$$

Donc  $E_k = \alpha + 2\beta \cos(ka)$

+ allure des  $\psi_k$  ( $k=0$  et  $\pi/a$ )

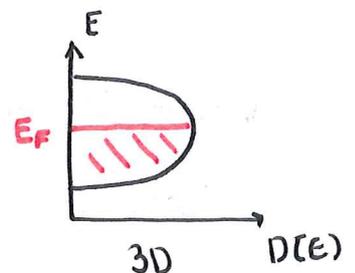
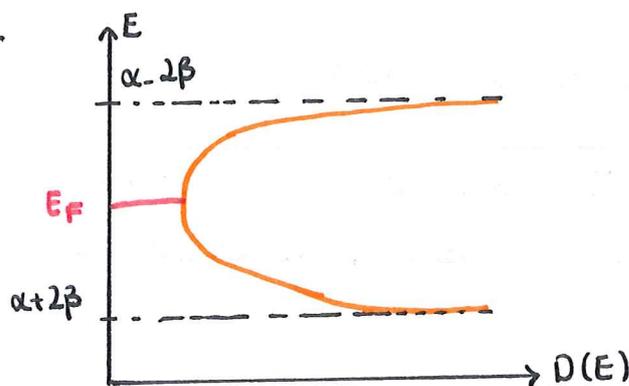
Niveau de Fermi: niveau d'énergie se  $\oplus$  haut occupé à 0K

$$E_F = \alpha$$



$\rightarrow$  Densité d'état (DOS) = nbre d'état dans  $[E, E + \delta E]$

$$D(E) = \frac{1}{\frac{dE}{dk}}$$



10

Tr: comment on explique la présence de plusieurs bandes dans un diagramme réel ?

## II. Etude de diagramme réel

### A) considération de toute les orbitales

→ Diagramme d'OR de  $Li_2$

⇒ les orbitales  $2p$  rentrent en compte

→ Orbitales  $2p_{zx}$ :

- P:  AL

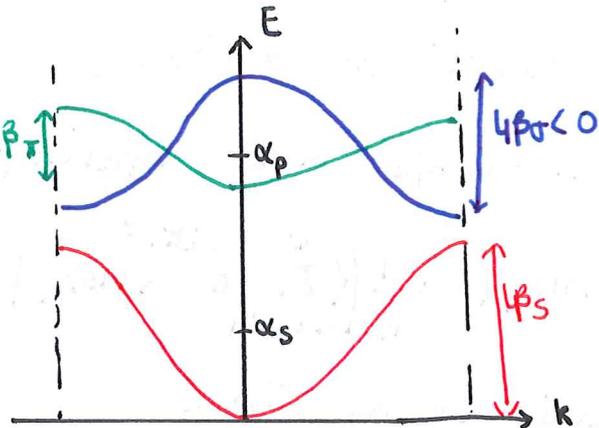
- X:  L

→ Orbitales  $2p_y$ :

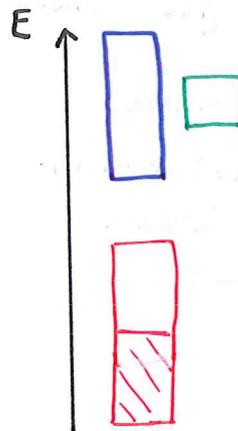
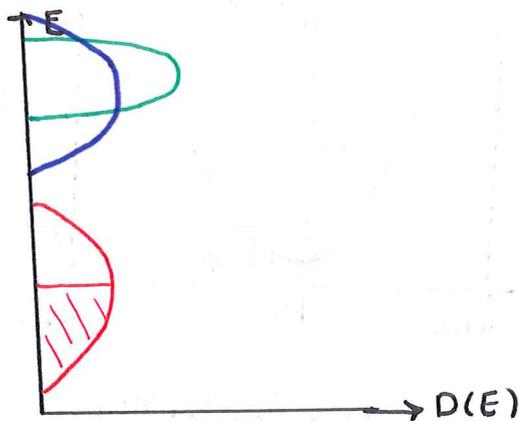
- P:  L

- X:  AL

$$|\beta_s| > |\beta_p^\sigma| > |\beta_p^\pi|$$



→ Diagramme de bande:



→ Evolution dans la colonne III:

C  
isolant

Si et Ge  
semi-conducteur

Sn  
conducteur

⇒  $\beta$  augmente donc les bandes se recouvrent

Diagramme dans les 3 cas.

Tr: Peut-on rationaliser sa différence de conductivité entre métaux ?

## B) Notion de masse effective.

$$\rightarrow \text{GEL} \Rightarrow \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m}$$

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

$\rightarrow$  On identifie les 2 modèles en considérant une masse effective :

$$m^* = \frac{-\hbar^2}{2\beta a^2}$$

$\Rightarrow$  plus  $m^*$  est faible, plus la conductivité est bonne

Or  $|\beta_s| > |\beta_p| > |\beta_d|$  donc  $|m_d^*| > |m_p^*| > |m_s^*|$

$\rightarrow$  Pour Cu : niveau de Fermi dans la bande s  
Pour Fe : " " " " " d

$$\Rightarrow \sigma(\text{Cu}) = 59,6 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1} \rightarrow \sigma(\text{Fe}) = 9,39 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$$

Conclusion:  $\rightarrow$  Diagramme de bande  $\Rightarrow$  structure électronique de tous les métaux et solide

$\rightarrow$  Explication de la différence de conductivité

Ouverture : utilisation d'agent dopant et influence sur la conductivité

- Bibli:
- IUNG
  - COURS MARTIN
  - COURS TANGUY
  - MARUCCO
  - KITTEL

