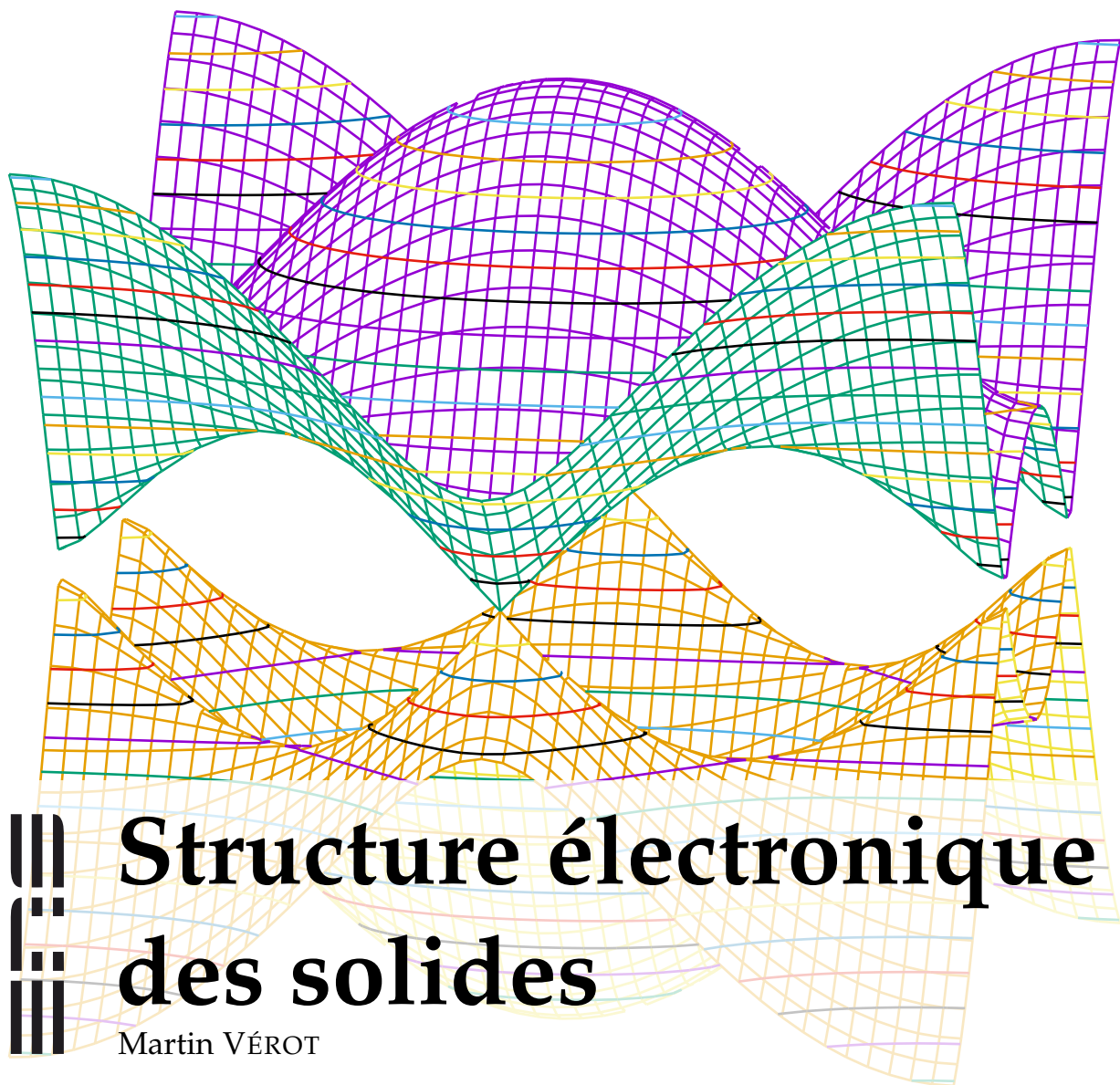




Structure électronique des solides

Martin VÉROT

Cet ouvrage s'adresse initialement aux étudiants en M1 de chimie à l'ENS de Lyon. Cependant, il convient également aux personnes préparant les concours pour l'enseignement supérieur (agrégation de physique-chimie) et plus généralement à tous les étudiants en sciences physiques.

Ces notes sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale, version 3.0 non transposée. Si vous voyez des erreurs ou si vous avez des réflexions sur ces notes, vous pouvez m'envoyer un e-mail à martin.verot#ens-lyon.fr avec un @ à la place du #. J'y répondrai avec plaisir.

Je tiens à remercier Paul Fleurat-Lessart qui m'a transmis ses propres notes suite à son départ ainsi que Raymond Grüber et Tanguy Le Bahers pour les discussions autour de ce sujet. Enfin, un grand merci aux auteurs de la référence [1] qui ont signé un ouvrage dont ce polycopié est un descendant direct!

Table des matières

1	Modèle du gaz d'électrons libres (modèle de Sommerfeld)	9
1.1	Système unidimensionnel	9
1.2	Conditions limites de Born-von Karman	9
1.3	Représentation de l'énergie	10
1.4	Niveau de Fermi	11
1.5	Effet de la température	11
1.6	Lien avec la conductivité	12
1.7	Généralisation à trois dimensions	13
1.8	Conclusion	13
2	Modèle des bandes (modèle tight-binding)	15
2.1	Conditions aux limites	15
2.2	Orbitales de Bloch	16
2.3	Première zone de Brillouin	17
2.4	Orbitales cristallines	18
3	Illustration sur $(H)_n$	21
3.1	Orbitales cristallines	21
3.2	Énergie dans l'approximation de type Hückel	21
3.3	Diagramme de bande	23
3.4	Allure des orbitales	24
3.5	Densité d'état	24
3.5.1	Projection de la densité d'état	26
3.6	Analyse de la structure électronique et liaisons	26
3.7	Relation de dispersion pour des orbitales p	27
3.8	Cas de la dimérisation de $(H_2)_p$	27
3.9	Construction qualitative	31
3.10	Retour sur la chaîne régulière	31
3.11	Distorsion de Peierls	32
3.12	La conduction	33
3.12.1	Notion de masse effective	33
3.12.2	Les différents types de conducteurs	35
3.12.3	Évolution de la conductance au sein du tableau périodique	37
3.13	Couleur	38
3.14	Cas des métaux	38
3.15	Cas des semi-conducteurs	39
3.16	Propriétés magnétiques	40

4	Systèmes réels, à plusieurs dimensions	41
4.1	Équivalences molécule/solide	41
4.2	Analyse d'une chaîne unidimensionnelle	42
4.2.1	Conformation éclipsée	42
4.2.2	Conformation décalée	43
4.3	Quelques zones de Brillouin	44
4.4	Cas du réseau carré 2D	44
4.4.1	Réseau cubique	46
4.4.2	Réseau cubique centré	47
4.4.3	Réseau cubique face centré	48
4.4.4	Réseau hexagonal	49
4.5	Exemples de matériaux	49
4.5.1	Analyse de MPS_3	49
4.5.2	Transition métal semi-conducteur du calcium	50

Le calcul de la structure électronique des solides présente à priori des inconvénients et des obstacles insurmontables : en effet, la taille du système rend la résolution de l'équation de Schrödinger à priori impossible (un cristal correspond à un nombre d'atomes et donc d'orbitales de l'ordre du nombre d'Avogadro – alors que la résolution de l'équation de Schrödinger à quelques centaines d'atomes demande déjà des efforts de calcul considérables). De plus, le découpage pose des problèmes : en effet, pour une maille élémentaire, il n'est pas possible d'ignorer les interactions avec les autres mailles adjacentes.

En fait, un élément vient prendre à contre-pied ces difficultés évidentes : la symétrie des cristaux associée à la translation. Pour les solides parfaits (seuls types de solides étudiés dans ce cours), les opérations de translation ajoutent de nouvelles conditions sur la structure de la fonction d'onde. Les symétries du groupe cristallin peuvent encore renforcer les contraintes sur la fonction d'onde. Ce nouvel avantage vient alors en grande partie contre-balancer l'inconvénient d'avoir un système étendu.

Chapitre 1

Modèle du gaz d'électrons libres (modèle de Sommerfeld)

1.1 Système unidimensionnel

Le point de départ pour une approche type « physicien » en partant d'un potentiel moyen qui est périodique. Le modèle le plus simple est celui du modèle des électrons libres. Ce modèle rejoint directement le modèle d'un électron piégé dans un puits de potentiel. Ainsi, dans ce modèle, le potentiel dans le métal est considéré comme constant et nul, alors qu'il est pris très élevé et positif en dehors (de manière à localiser les électrons dans la zone du métal).

Dans ce modèle, les électrons sont entièrement délocalisés au sein du métal et il n'y a pas du tout de directionnalité associée à des liaisons.

Pour un système unidimensionnel, la résolution de l'équation de Schrödinger se résume à :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Dans le cas du gaz d'électrons libres, le potentiel est nul en tout point à l'intérieur du solide, cette équation devient alors :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0 \iff \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + k'^2 \Psi = 0 \quad (1.2)$$

Dont la solution est de la forme :

$$\Psi = A_+ \exp(ik'x) + A_- \exp(-ik'x) \quad (1.3)$$

avec :

$$k' = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (1.4)$$

et où l'énergie est positive. Les deux constantes A_+ et A_- sont imposées par les conditions limites.

1.2 Conditions limites de Born-von Karman

Les conditions de Born-von Karman correspondent à un choix de conditions limites pour les systèmes périodiques : il s'agit de considérer le système comme suffisamment grand pour pouvoir replier le système sur lui-même sans que le repliement ne change les propriétés du

système (étant infiniment grand la courbure est très faible), le système deviens alors cyclique et cela impose alors une condition limite. Si le système est pris comme centré avec $x \in \left[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right]$ alors :

$$\Psi\left(-\frac{L}{2}\right) = \Psi\left(\frac{L}{2}\right) \quad \text{et} \quad \frac{d\Psi}{dx}\left(-\frac{L}{2}\right) = \frac{d\Psi}{dx}\left(\frac{L}{2}\right) \quad (1.5)$$

Un système unidimensionnel doit alors satisfaire aux deux conditions suivantes (continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée) :

$$2i \sin\left(k' \frac{L}{2}\right) (A_+ - A_-) = 0 \quad (1.6)$$

$$-2k' \sin\left(k' \frac{L}{2}\right) (A_+ + A_-) = 0 \quad (1.7)$$

Pour avoir une solution non nulle, les deux coefficients doivent être non nuls. Cela implique que $\sin\left(k' \frac{L}{2}\right)$ soit nul donc :

$$k' \frac{L}{2} = n\pi \quad (1.8)$$

Il y a donc quantification des niveaux où k' est un multiple de $\frac{2n\pi}{L}$. De plus, il est intéressant de noter que k' est homogène à l'inverse d'une longueur – ce qui est cohérent avec la notion d'espace réciproque, couramment utilisée pour les solides.

Pour l'expression de $\Psi_{k'}(x)$, la normalisation de la fonction d'onde donne :

$$\Psi_{k'}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(ik'x) \quad (1.9)$$

La densité de probabilité de présence de l'électron est alors indépendante de x et est égale à $\frac{1}{L}$. Cela permet de retrouver le caractère totalement délocalisé de l'électron.

⚠ Il est possible de prendre des conditions limites différentes de celles de Born-von Karman, cependant, dans la limite d'un système suffisamment grand, les résultats obtenus convergent vers la même limite.

1.3 Représentation de l'énergie

Il est alors possible de représenter les niveaux d'énergies en fonction de la grandeur k' :

$$E(k') = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \quad (1.10)$$

⚠ Une autre expression de l'énergie légèrement différente est couramment utilisée, découle d'une autre définition de k : $k = \frac{k'}{2\pi}$ ce qui amène à l'expression :

$$E(k) = \frac{h^2 k^2}{2m} \quad (1.11)$$

Les deux conventions sont toutes les deux très utilisées.

La valeur de L étant très grande, les valeurs de k' successives satisfaisant ces conditions limites peuvent prendre quasiment une infinité de valeurs séparées par $\frac{2\pi}{L}$, très proches les unes des autres.

Il y a alors une unique **bande** qui suit la relation de dispersion donnée équation (1.11) et dont la représentation est donnée figure 1.1.

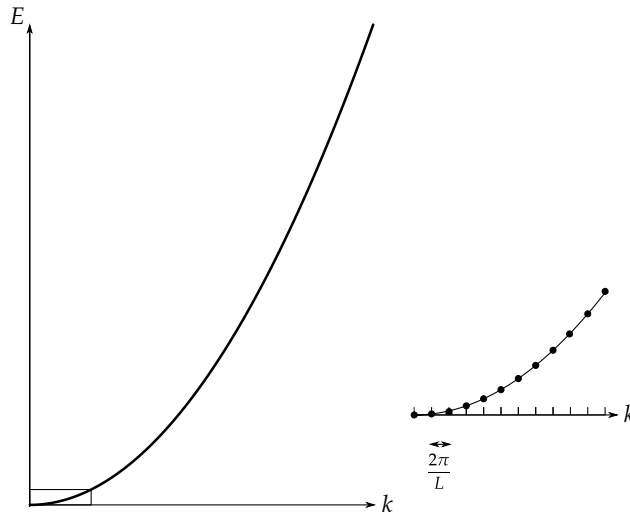


Figure 1.1 – Évolution de l'énergie avec k pour le modèle du gaz d'électrons libres. Les valeurs prises sont discrètes mais tellement rapprochées que les valeurs de k peuvent être considérées comme continues.

1.4 Niveau de Fermi

Les propriétés du système vont être dictées par le remplissage de ces niveaux d'énergie. Comme pour les molécules, ce sont les derniers états occupés et les premiers état vacants qui vont porter une grande part des propriétés physiques du cristal. Il est donc important de déterminer la valeur de l'énergie du dernier niveau occupé. Cette grandeur est appelée **énergie de Fermi** et est notée ϵ_f .

Chaque niveau est dégénéré deux fois et peut donc accueillir jusqu'à 4 électrons. La valeur de $\pm k$ associée est égale à :

$$k_f = \frac{2\pi}{L} \text{Int} \left(\frac{N_e + 1}{4} \right) \quad (1.12)$$

où N_e est le nombre d'électrons.

L'énergie de Fermi correspondant vaut donc :

$$\epsilon_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \quad (1.13)$$

1.5 Effet de la température

Pour déterminer la position du niveau de Fermi, le remplissage a été fait de manière purement quantique – donc à 0 K. En pratique, l'agitation thermique permet de faire des excitations de l'ordre de $k_B T$. Le remplissage de la bande se fait alors avec la distribution de Fermi-Dirac qui donne la probabilité qu'un niveau soit occupé :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{E - \mu(T)}{k_B T} \right)} \quad (1.14)$$

où $\mu(T)$ est calculé de manière à respecter le nombre d'électron total.

À température ambiante, le terme $k_B T$ est de l'ordre de 20 meV et la transition entre niveaux occupés et vacants reste très abrupte.

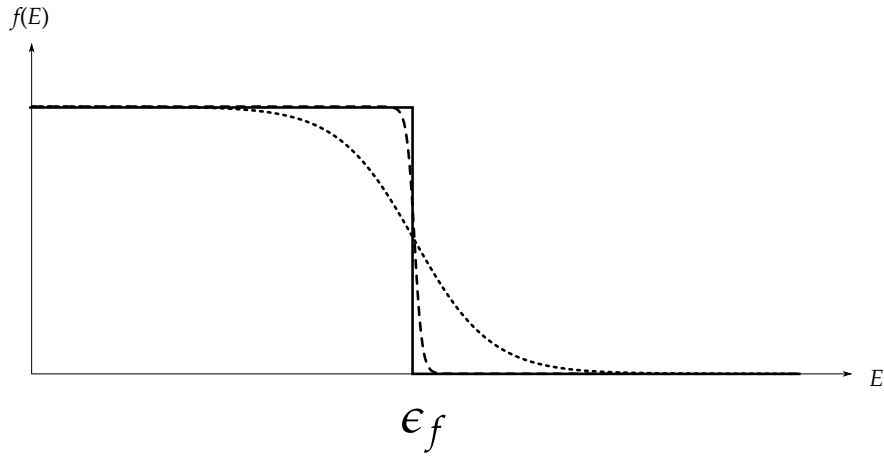


Figure 1.2 – Distribution de Fermi pour différentes températures, le remplissage à température nulle est en trait plein et plus la température augmente, plus la distribution évolue lentement avec la température.

1.6 Lien avec la conductivité

Pour l'instant, les états sont tous strictement dégénérés deux fois et chacun associés à deux vecteur d'onde de direction opposée. Il n'y a donc pas de mouvement d'ensemble des électrons : il y a autant d'électrons allant vers la gauche que vers la droite. Cependant, lors de l'application d'un champ électrique, le peuplement des états change. En effet, chaque électron ressent une force électrique additionnelle égale à :

$$\vec{F} = -e\vec{E} \quad (1.15)$$

L'écriture semi-classique du troisième principe de la dynamique devient alors (avec $\vec{p} = \hbar\vec{k}$) :

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial t} = \vec{F} = -e\vec{E} \quad (1.16)$$

L'intégration de cette équation donne une accélération qui deviendrait infinie (proportionnelle à $-e\vec{E}t$) aux temps longs. Cette situation non physique révèle encore une fois une des limites du modèle de l'électron libre : il faut prendre en compte le réseau de cations métallique qui entraîne des chocs. Le système doit atteindre un régime stationnaire à un temps suffisamment long. Il faut donc ajouter une force de friction qui doit être proportionnelle à la quantité de mouvement pour pouvoir s'annuler :

$$\vec{F}' = -\frac{\vec{p}}{\tau} \quad (1.17)$$

la variation du vecteur quantité de mouvement se fait donc jusqu'à avoir :

$$\Delta\vec{p}(t = \infty) = -e\vec{E}\tau \quad (1.18)$$

ce qui se traduit par une translation de l'ensemble des vecteurs d'onde $\vec{k}$ de $-\frac{e\vec{E}\tau}{\hbar}$. Si le champ électrique est de la forme $\vec{E} = -E\vec{e}_x$, alors il est possible d'avoir un mouvement d'ensemble des électrons puisque les états avec un vecteur d'onde progressant vers la droite seront plus peuplés que ceux ayant un vecteur d'onde progressant vers la gauche. Il y a alors un mouvement collectif et un courant qui traverse le matériau.

Ce mouvement d'ensemble est possible car il existe de nombreux états à peupler avec un vecteur d'onde positif et d'énergie légèrement supérieure à celle du niveau de Fermi.

1.7 Généralisation à trois dimensions

Le calcul peut être mené de manière tout à fait similaire en trois dimensions et permet d'aboutir aux expressions analogues :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.19)$$

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \|\vec{k}\|^2}{2m} \quad (1.20)$$

où maintenant $\vec{k}$ et $\vec{r}$ sont maintenant des vecteurs à trois dimensions et où k reste homogène à l'inverse d'une longueur. Le vecteur d'onde porte un rôle particulier dans la description du système puisqu'il apparaît aussi bien dans l'expression de la fonction d'onde associée à une énergie que dans l'énergie elle-même.

Maintenant, à un unique niveau de fermi est associé un ensemble de vecteurs $\vec{k}$ qui forment une surface appelée **surface de Fermi**. Dans ce cas très simple, cette surface se limite à une sphère de rayon $\frac{\sqrt{2m\epsilon_f}}{\hbar}$. De plus, la densité d'états (qui sera vue plus en détails à la section 3.5) est égale à :

$$\mathcal{D}(E) = 2 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (1.21)$$

où V est le volume.

1.8 Conclusion

Ce premier modèle permet de remonter à une expression simple de l'énergie, du niveau de Fermi, et de la relation de dispersion (lien entre l'énergie et les valeurs de k). Il est ainsi possible de reproduire la densité d'états de certains solides (métaux alcalins légers, métaux du groupe 13, figure 1.3). Cependant, il ne permet pas du tout de rendre compte de la nature locale et directionnelle des liaisons dans les métaux de transition (figure 1.3).

Au-delà de la description de la structure électronique, ce modèle permet de décrire de manière simple le phénomène de conduction électrique qui implique un mouvement collectif des électrons sous l'action d'un champ électrique.

Pour compenser la vision non directionnelle de la liaison, il est possible de raffiner le potentiel pour prendre en compte la nature réelle du potentiel périodique qui tient compte de l'influence de la position des noyaux sur la répartition de la densité électronique.

Nous allons montrer une autre manière de prendre le problème en partant d'une situation complètement opposée où les liaisons et interactions sont totalement localisées entre des fonctions locales que sont ... des orbitales atomiques.

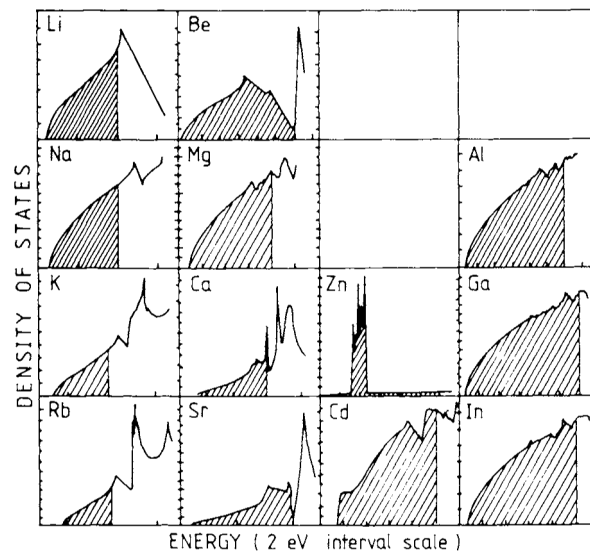


Figure 1.3 – Exemples de densités d'états pour différents éléments métalliques. Alors que la densité d'état prédit avec le modèle de Sommerfeld est correcte dans plusieurs cas (Al, Ga, In, Li, Na, Mg), il y a des déviations notables pour d'autres éléments (Ca, Zn). [2, p 128]

Chapitre 2

Modèle des bandes (modèle tight-binding)

Il est également possible de partir des orbitales atomiques pour aller vers les solides. Le point de départ est alors diamétralement opposé à celui du modèle de Sommerfeld. En pratique, les deux approches se rejoignent lorsque la nature exacte du potentiel périodique est prise en compte pour le modèle de Sommerfeld et lorsque l'hamiltonien est développé sur un grand nombre d'orbitales pour le modèle tight-binding.

Ici, le système est pris comme la répétition de n motifs avec n pair afin de simplifier les calculs sans nuire à leur généralité.

Pour procéder au calcul, nous allons utiliser une démarche similaire à celle utilisée pour arriver aux orbitales moléculaires (figure 2.1) :

- passer des orbitales atomiques $\phi_{j,m}$ aux orbitales adaptées de symétrie pour la translation $\Psi_j(\vec{k})$;
- puis combiner ces orbitales de symétrie $\Psi_j(\vec{k})$ pour obtenir les fonctions propres de l'hamiltonien $\Phi_i(\vec{k})$.

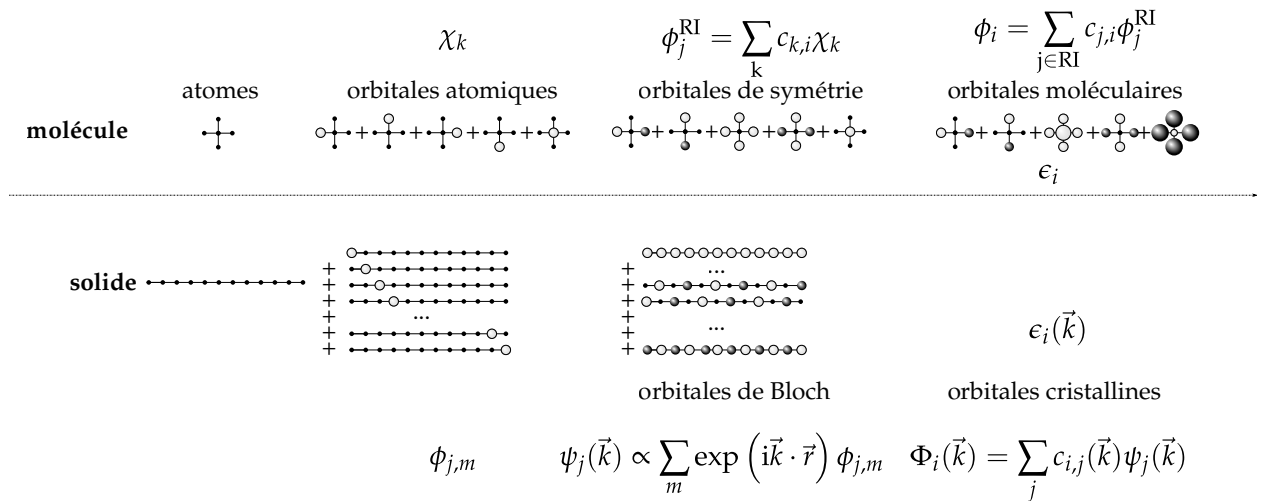


Figure 2.1 – Démarche globale pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un solide.

2.1 Conditions aux limites

Encore une fois, il doit y avoir une invariance par translation du système du vecteur unité $\vec{a} = a\vec{e}_x$. Cependant, si le système est fini avec n mailles unitaires, cette invariance est levée. Pour surmonter cette difficulté, il est possible de transformer le système linéaire en système cyclique. Cela revient à de nouveau imposer les conditions aux limites par les conditions de

Born-von Karman. La translation $m\vec{a}$ est alors équivalente à une rotation d'un angle ϕ_m égale à $m \times \frac{2\pi}{n}$.

Le système qui normalement correspond à un groupe d'espace avec des translations est alors transformé en système appartenant au groupe ponctuel de symétrie C_n (figure 2.2).

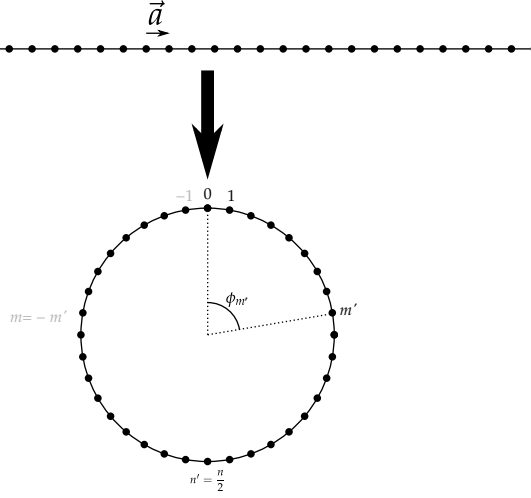


Figure 2.2 – Équivalence entre translation et rotation pour un système unidimensionnel. La translation de $\vec{a}$ est équivalente à une rotation de $\frac{2\pi}{n}$

ϕ_j $j \in [1, N_0]$ orbitales sont utilisées pour décrire les orbitales d'une maille unitaire. Il y a donc n jeux de N_0 orbitales, chaque orbitale localisée dans l'unité m' ($m' \in [0, n-1]$) est notée $\phi_{j,m'}$. Comme pour les symétries moléculaires, nous allons :

- construire des orbitales de symétrie;
- puis prendre en compte les interactions entre orbitales de même symétrie pour arriver aux orbitales définitives.

Ici, comme n est pair, il est possible de ré-indexer les mailles (figure 2.2) :

$$m' \in [0, n-1] \Rightarrow m = m' - \frac{n}{2} + 1 \quad m \in [-(n/2-1), \dots, n'/2] \quad (2.1)$$

2.2 Orbitales de Bloch

La table du groupe C_n avec n contient n représentations irréductibles indicées

$$\Gamma_\ell \quad \ell \in [-(n/2-1), \dots, n'/2]$$

Les caractères associés à chaque représentation irréductible sont donnés dans la première ligne du tableau 2.1. La représentation réductible associée à chaque orbitale ϕ_j est alors indépendante de l'orbitale considérée et est donnée dans la deuxième ligne du tableau 2.1.

La décomposition en somme de représentation irréductible est alors très simple :

$$n_{\Gamma_j} = \frac{1}{n} \times n = 1 \quad (2.2)$$

Ce qui donne :

$$\Gamma_{\phi_j} = \sum_{\ell=-n'+1}^{n'} \Gamma_\ell \quad (2.3)$$

C_n	E	$C_n^{n'} = C_2$	C_n	$\dots$	C_n^m	$\dots$	$C_n^{n'-1}$	C_n^{-1}	$\dots$
Γ_ℓ	1	$(-1)^\ell$	$e^{i2\pi \frac{\ell}{n}}$		$e^{i2\pi \frac{m\ell}{n}}$		$\exp\left(i2\pi \frac{(n'-1)\ell}{n}\right)$	$\exp\left(-i2\pi \frac{\ell}{n}\right)$	
Γ_{ϕ_j}	n	0	0		0		0		

Tableau 2.1 – Table de caractère et représentation réductible pour le groupe C_n et les orbitales ϕ_j .

De même, il est possible de déterminer l'expression de chaque orbitale $\psi_{j,\ell}$ associée à Γ_ℓ directement avec l'application du théorème des projecteurs :

$$\psi_{j,\ell} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp\left(i2\pi \frac{m\ell}{n}\right) \phi_{j,m} \quad (2.4)$$

où le facteur $\frac{1}{\sqrt{n}}$ est un facteur de normalisation.

Il est possible de ré-écrire la formule obtenue ci-dessus sous la forme :

$$\psi_{j,\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp\left(i\vec{k} \cdot \vec{r}\right) \phi_{j,m} \quad (2.5)$$

où $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} \frac{\ell}{n} \vec{e}_x$ et $\vec{r} = ma\vec{e}_x$. La forme de la fonction d'onde est alors proche de celle obtenue dans le cadre du modèle de Sommerfeld avec les termes exponentiels, à ceci près que c'est maintenant un pré-facteur associé à une orbitale localisée.

Cette expression très générale de la fonction d'onde correspond à une **fonction de Bloch**. En effet, le pré-facteur exponentiel est totalement indépendant de l'orbitale ϕ_j considérée. Ainsi, toute fonction d'onde de symétrie correspond à une combinaison linéaire de fonctions d'onde multipliées par un facteur de phase ayant une périodicité entièrement dictée par un vecteur d'onde $\vec{k}$. La fonction d'onde de Bloch résultante peut alors avoir une périodicité bien plus grande que celle de la maille unitaire.

De plus, les orbitales de Bloch sont par construction toutes orthogonales entre elles puisqu'elles correspondent chacune à une représentation irréductible différente. Comme les opérations de symétrie commutent avec l'hamiltonien mono-électronique :

$$\langle \psi_{j,\vec{k}'} | \hat{H} | \psi_{j,\vec{k}} \rangle = 0 \quad (2.6)$$

2.3 Première zone de Brillouin

Le vecteur d'onde $\vec{k}$ ne peut prendre que n valeurs régulièrement espacées :

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{\ell}{n} \quad \ell \in [-n' + 1, \dots, n' = \frac{n}{2}] \quad (2.7)$$

$$\iff k \in \left[\frac{2\pi}{a} \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right), \dots, 0, \dots, \frac{\pi}{a} \right] \quad (2.8)$$

Comme n est très grand, k peut être pris comme une grandeur continue dans l'intervalle $\left] -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right]$.

Il est donc à priori inutile de sortir de cet intervalle dans l'espace des $\vec{k}$ pour décrire la structure

de la fonction d'onde. Cependant, il est possible de construire des vecteurs d'onde en dehors de cet intervalle avec $\|\vec{k}'\| > \frac{\pi}{a}$. Il est alors possible de découper $\vec{k}'$ sous la forme

$$\vec{k}' = \vec{k}_0 + 2\pi \frac{p}{a} \vec{e}_x \quad (2.9)$$

où p est un entier. Dans ce cas :

$$\psi_{j,\vec{k}'} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}) \phi_{j,m} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp(i(\vec{k}_0 + 2\pi \frac{p}{a} \vec{e}_x) \cdot \vec{r}) \phi_{j,m} \quad (2.10)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \exp\left(i2\pi \frac{p}{a} \underbrace{\vec{e}_x \cdot \vec{r}}_{=m \times a}\right) \phi_{j,m} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \phi_{j,m} = \psi_{j,\vec{k}_0} \quad (2.11)$$

Il n'est donc pas nécessaire d'aller chercher des vecteurs d'ondes en dehors de l'intervalle particulier $]-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ puisqu'il est toujours possible de s'y ramener. Cette zone particulière est appelée **première zone de Brillouin**. Elle permet de contenir toute l'information dans l'espace des vecteurs d'onde. Cependant, le nombre de vecteurs d'onde nécessaires pour décrire le système périodique reste extrêmement élevé.

2.4 Orbitales cristallines

Nous avons vu que les orbitales de Bloch forment une base d'orbitales de symétrie pour la fonction d'onde. Cependant, le recouvrement entre les différentes orbitales ϕ_j peut être non nul. Les orbitales cristallines solutions de l'équation de Schrödinger sont donc des combinaisons linéaires des orbitales de Bloch. Tout comme les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires des orbitales de symétrie.

$$\Phi_{i,\vec{k}} = \sum_{j=1}^{N_0} c_{i,j}(\vec{k}) \psi_{j,\vec{k}} \quad i = 1..N_0 \quad (2.12)$$

où $\psi_{j,\vec{k}}$ est l'orbitale de Bloch associée à l'orbitale ϕ_j . De manière tout à fait analogue au calcul mené sur des molécules, il faut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour chaque valeur de $\vec{k}$:

$$\hat{H}\Phi_{i,\vec{k}} = \epsilon(\vec{k}) \Phi_{i,\vec{k}} \iff \epsilon(\vec{k}) = \frac{\langle \Phi_{i,\vec{k}} | \hat{H} | \Phi_{i,\vec{k}} \rangle}{\langle \Phi_{i,\vec{k}} | \Phi_{i,\vec{k}} \rangle} \quad (2.13)$$

$$\iff \sum_{j=1}^{N_0} c_{i,j}(\vec{k}) (\hat{H}\psi_{j,\vec{k}} - \epsilon(\vec{k}) \psi_{j,\vec{k}}) = 0 \quad (2.14)$$

Il est possible de projeter cette équation sur l'ensemble des fonctions de Bloch :

$$\langle \psi_{j',\vec{k}} | \hat{H} | \Phi_{i,\vec{k}} \rangle - \epsilon(\vec{k}) \langle \psi_{j',\vec{k}} | \Phi_{i,\vec{k}} \rangle = 0 \quad (2.15)$$

$$\iff \sum_{j=1}^{N_0} c_{i,j}(\vec{k}) (\langle \psi_{j',\vec{k}} | \hat{H} | \psi_{j,\vec{k}} \rangle - \epsilon(\vec{k}) \langle \psi_{j',\vec{k}} | \psi_{j,\vec{k}} \rangle) \quad (2.16)$$

$$= \sum_{j=1}^{N_0} c_{i,j}(\vec{k}) (H_{j',j}(\vec{k}) - \epsilon(\vec{k}) S_{j',j}(\vec{k})) = 0 \quad (2.17)$$

Qui est en tout point analogue à l'équation séculaire obtenue pour les systèmes moléculaires. La différence principale étant que cette équation est établie dans la base des fonctions de Bloch et qu'il y a autant de systèmes à résoudre que de vecteurs d'onde.

Tout comme pour les molécules, le déterminant séculaire associé doit être nul. La résolution de cette équation donne les valeurs propres associée et la normalisation de la fonction d'onde permet alors d'obtenir l'expression des coefficients $\left\{c_{i,j}(\vec{k})\right\}$.

De plus, il y a autant de valeur propre à chaque point $\vec{k}$ qu'il y a d'orbitales dans chaque maille : il existe N_0 énergies associées à N_0 orbitales cristallines en chaque point de l'espace réciproque.

Chapitre 3

Illustration sur $(H)_n$

3.1 Orbitales cristallines

Dans le cas d'une chaîne d'atomes d'hydrogène traités en base minimale (les orbitales 1s uniquement), il n'y a qu'une orbitale par maille, donc les orbitales cristallines sont directement les orbitales de Bloch.

$$\Phi_{\vec{k}} = \psi_{1s, \vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp\left(i \frac{2\pi}{a} \frac{\ell}{n} \times ma\right) 1s_m \quad (3.1)$$

Les facteurs dans l'exponentielle sont le plus souvent imaginaires, sauf pour deux valeurs particulières de $\vec{k}$ pour lesquelles les orbitales de Bloch sont réelles (figure 3.1) :

— $\vec{k} = \vec{0}$ ($\ell = 0$), la fonction de Bloch associée est alors égale à

$$\Phi_{\vec{k}=\vec{0}} = \Psi(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} 1s_m \quad (3.2)$$

Nous verrons par la suite que certaines valeurs de $\vec{k}$ ont des noms particuliers. Ainsi, le point $\vec{k} = \vec{0}$ est appelé point Γ .

— $\vec{k} = \frac{\pi}{a} \vec{e}_x$ ($\ell = n' = \frac{n}{2}$), la fonction de Bloch associée est alors égale à

$$\Phi_{\vec{k}=\vec{0}} = \Phi(X) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=-n'+1}^{n'} (-1)^m 1s_m \quad (3.3)$$

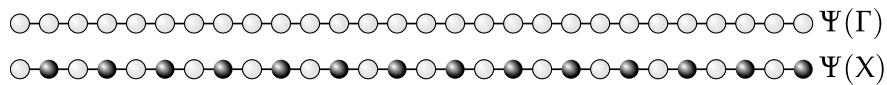


Figure 3.1 – Orbitales cristallines pour le point Γ et le point X . La première correspond à la combinaison entièrement liante et l'autre à la combinaison entièrement anti-liante

À ce stade, il est déjà possible de prévoir que l'énergie associée au point Γ correspond au minimum de l'énergie alors que celle du point X correspondra au maximum.

3.2 Énergie dans l'approximation de type Hückel

L'énergie peut se calculer avec la formule (2.13)

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\langle \Phi_{\vec{k}} | \hat{H} | \Phi_{\vec{k}} \rangle}{\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle} \quad (3.4)$$

avec les hypothèses de type Hückel :

$$\langle 1s_m | 1s_{m'} \rangle = \delta_{m,m'} \quad (3.5)$$

$$\langle 1s_m | \hat{H} | 1s_m \rangle = \alpha \quad (3.6)$$

$$\langle 1s_m | \hat{H} | 1s_{m'} \rangle = \beta \quad \text{si } |m' - m| = 1 \quad (3.7)$$

il est maintenant possible de calculer les deux termes :

$$\langle \Phi_{\vec{k}} | \Phi_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{n} \left\langle \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) 1s_m \left| \sum_{m'=-n'+1}^{n'} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') 1s_{m'} \right. \right\rangle \quad (3.8)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \sum_{m'=-n'+1}^{n'} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') \langle 1s_m | 1s_{m'} \rangle = \frac{1}{n} \sum_m 1 \times \delta_{m,m'} = 1 \quad (3.9)$$

On retrouve que la fonction de Bloch est normalisée.

$$\langle \Phi_{\vec{k}} | \hat{H} | \Phi_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{n} \left\langle \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) 1s_m \left| \hat{H} \right| \sum_{m'=-n'+1}^{n'} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') 1s_{m'} \right\rangle \quad (3.10)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{m'=-n'+1}^{n'} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') \left\langle \sum_{m=-n'+1}^{n'} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) 1s_m \left| \hat{H} \right| 1s_{m'} \right\rangle \quad (3.11)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{m=-n'+1}^{n'} \sum_{m'=-n'+1}^{n'} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') \langle 1s_m | \hat{H} | 1s_{m'} \rangle \quad (3.12)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_m \sum_{m'} \exp(i\vec{k}(\vec{r}' - \vec{r})) H_{m,m'} \quad (3.13)$$

Seuls les termes où $|m' - m| \leq 1$ sont non nuls. Comme le calcul est indépendant de la valeur de m , il est plus simple de s'intéresser à la somme pour $m' = 0$ et de regarder ce que donne la sommation sur m . Il est possible de représenter visuellement les termes non nuls associés (figure 3.2).

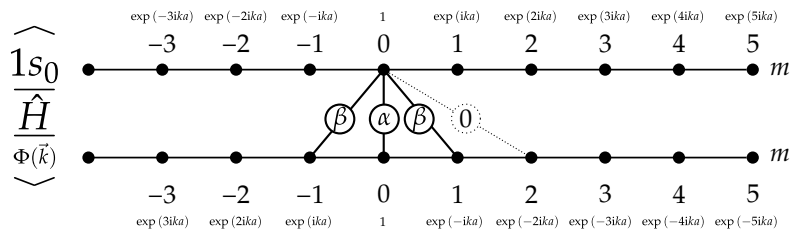


Figure 3.2 – Représentation graphique des termes non nuls dans la sommation.

La double somme de l'équation (3.13) se résume donc à n termes identiques, tous égaux à :

$$A = \alpha + \beta \exp(-ika) + \beta \exp(ika) \quad (3.14)$$

$$= \alpha + 2\beta \cos(ka) \quad (3.15)$$

L'énergie est donc égale à :

$$\epsilon(k) = \alpha + 2\beta \cos(ka) \quad (3.16)$$

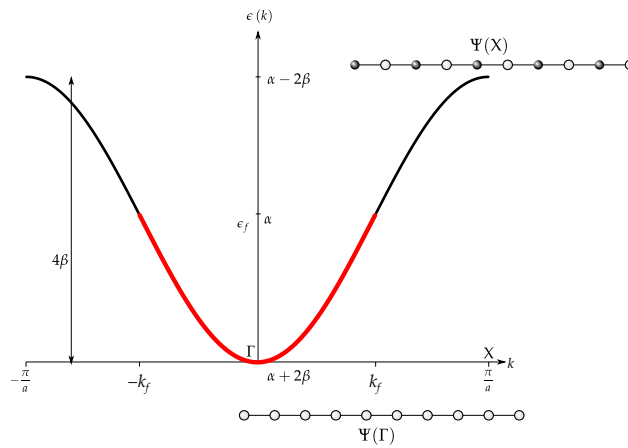


Figure 3.3 – Allure de la bande d'énergie en fonction du vecteur d'onde.

3.3 Diagramme de bande

Il est alors possible de tracer l'énergie en fonction de k (figure 3.3). L'allure du diagramme de bande est alors complètement attendu : il correspond aux formules de Coulson d'un polyène linéaire avec n très grand. Tout comme pour un système moléculaire, les niveaux sont peuplés avec les électrons apportés par chaque atome dans le système. Il y a donc n électrons à placer dans la bande. Chaque niveau pouvant accueillir 2 électrons,^a la bande est à demi remplie. Le niveau de Fermi est donc égal à $\epsilon_f = \alpha$ et les deux vecteurs d'onde associées correspondent à $\frac{\pi}{2a}$ et $-\frac{\pi}{2a}$. De plus, la bande est d'autant plus élargie que le recouvrement est grand. Comme la bande est à demi remplie, il existe de nombreux états à proximité du niveau de Fermi et il est donc possible d'avoir le même mécanisme de conduction que celui vu pour le modèle de Sommerfeld. La chaîne régulière d'hydrogène devrait donc être conductrice.

Le plus souvent, il est possible de résumer la figure 3.3 à l'aide d'un schéma très simple (figure 3.4) qui résume les informations principales : largeur de la bande, position et remplissage. Ce diagramme étant fortement simplifié, il y a évidemment une perte d'information. Mais cela permet de discuter rapidement de la structure de bande.

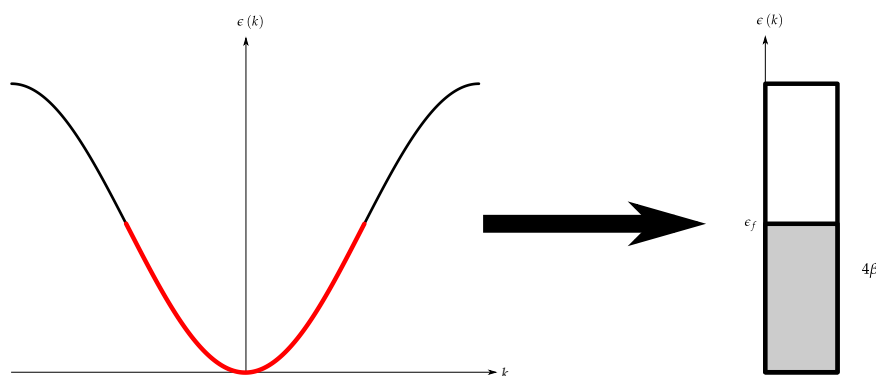


Figure 3.4 – Diagramme simplifié pour représenter une bande.

a. Seules les énergies extrêmes sont simplement dégénérées (en Γ et en X). Mais cela ne change pas le résultat.

3.4 Allure des orbitales

Les orbitales de Bloch étant des objets complexes, il est extrêmement difficile d'en obtenir une représentation directe qui soit représentative de leur structure. Cependant, chaque niveau étant doublement dégénéré, il est possible de faire une infinité de combinaisons linéaires pour avoir une base des orbitales cristalline associées à cette énergie. Parmi celles-ci, deux sont particulièrement intéressante car elles permettent de se ramener à une représentation réelle :

$$\phi_1(|k|) = \frac{\Phi_{\vec{k}} + \Phi_{-\vec{k}}}{\sqrt{2}} \quad (3.17)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2n}} \sum_{m=-(n'-1)}^{n'} (\exp(ikma) + \exp(-ikma)) s_m \quad (3.18)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{n}} \sum_{m=-(n'-1)}^{n'} \cos(kma) s_m \quad (3.19)$$

$$\phi_2(|k|) = \frac{\Phi_{\vec{k}} - \Phi_{-\vec{k}}}{\sqrt{2}i} \quad (3.20)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{n}} \sum_{m=-(n'-1)}^{n'} \sin(kma) s_m \quad (3.21)$$

Ces deux expressions permettent alors d'avoir une représentation des fonctions d'ondes associées à $k_f = \frac{\pi}{2a}$ pour la chaîne d'hydrogène (figure 3.5). La représentation des différentes orbitales permet alors de comprendre que pour la chaîne d'hydrogène, tous les niveaux liants sont remplis. Il faut cependant bien comprendre que chacune de ces fonctions n'est pas un vecteur propre de l'hamiltonien car en particulier, elles ne respectent pas l'invariance par translation et donc les symétries du système.

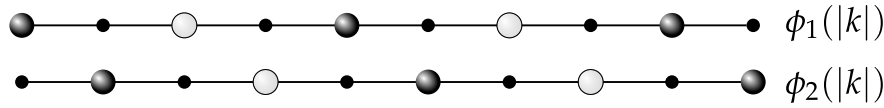


Figure 3.5 – Orbitales réelles associées au niveau de Fermi. Les deux orbitales correspondent à des orbitales strictement non liantes.

3.5 Densité d'état

Le diagramme de bande de la figure 3.3 donne beaucoup d'information, mais son remplissage et sa lecture ne sont pas toujours simples. (lorsqu'il y a beaucoup de bandes, peu de symétrie et lorsqu'il s'agit de système en trois dimensions) Il existe un autre outil pour condenser l'information : **la densité d'état** (*Density of states* ou DOS). Il s'agit alors de compter le nombre d'états dans l'intervalle $[\epsilon, \epsilon + \delta\epsilon]$. Par définition, cette densité d'état est nulle lorsqu'il n'y a pas de bande dans l'intervalle d'énergie considéré. Il faut donc être capable de compter le nombre de vecteurs d'onde associés à un écart d'énergie donné. Comme les vecteurs d'onde sont régulièrement espacés, plus la dérivée de $\frac{d\epsilon(k)}{dk}$ est faible, plus il y aura d'états compris dans cet intervalle (figure 3.6). La densité d'état est donc inversement proportionnelle à $\frac{d\epsilon(k)}{dk}$:

$$\mathcal{D}(\epsilon) \propto \left\| \frac{d\epsilon(k)}{dk} \right\|^{-1} \quad (3.22)$$

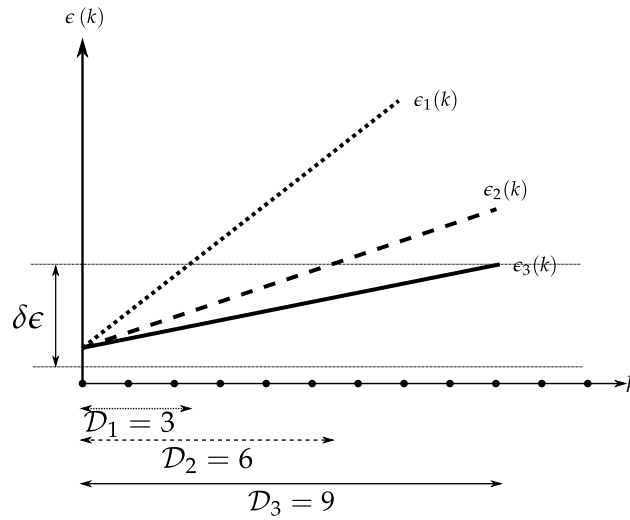


Figure 3.6 – Plus la dérivée de l'énergie avec k est faible, plus la densité d'état associée est élevée. Comme il y a normalement symétrie, il faut multiplier par deux le résultat obtenu « sur le dessin » pour avoir la réelle densité d'état (sauf au point Γ et X mais ça ne change pas grand chose)

Dans le cas de la chaîne d'hydrogène, l'expression de $\epsilon(k)$ étant analytique, il est possible de calculer directement la densité d'état (à un facteur multiplicatif près).

$$\mathcal{D}(\epsilon) \propto \left| \frac{1}{-2\beta a \sin(ka)} \right| \quad (3.23)$$

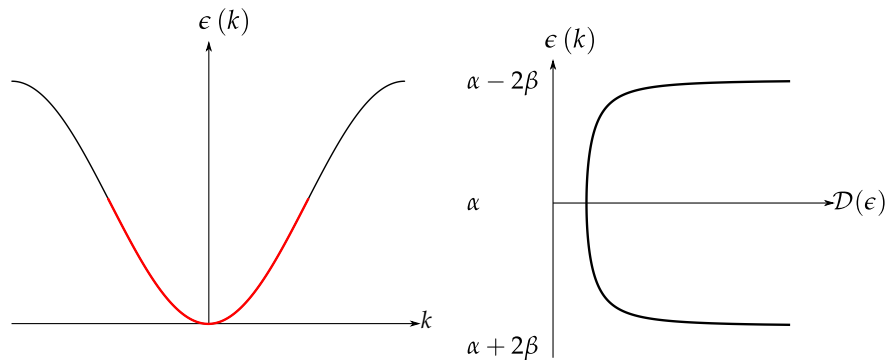


Figure 3.7 – Allure de la densité d'états pour la chaîne d'atomes d'hydrogènes.

La figure 3.7, donne l'allure de la densité d'états pour la chaîne d'atomes d'hydrogène. L'intégrale de la densité d'état sur toute la bande correspond au nombre total d'états, donc :

$$\int_{\alpha+2\beta}^{\alpha-2\beta} \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = n \quad (3.24)$$

La surface de la densité d'état d'une unique bande est donc une constante : il n'est pas possible d'avoir une densité d'état très élevée avec une dispersion de la bande également très grande. La densité d'état tend également vers $+\infty$ lorsque le vecteur d'onde s'approche du bord de la bande. Il s'agit de la singularité de van Hove. Cependant, il s'agit d'un artefact lié au traitement de k comme une variable continue. En pratique, l'intégrale de la densité d'état reste bien finie.

Lorsque le système est en 3 dimensions, le calcul de la structure de bande est réalisé sur un ensemble de points k qui pavent régulièrement la première zone de Brillouin (pavage de

type Monkhorst-Pack) puis la structure de bande est interpolée entre les différents points, ce qui permet ensuite de faire un calcul de la densité d'états. La densité d'état est alors d'autant plus précise que le nombre de points k utilisés est grand. En particulier pour la densité d'état associée à des niveaux vacants.

3.5.1 Projection de la densité d'état

Lorsqu'il y a une unique bande, il est très simple de voir quelles sont les orbitales responsables des propriétés. Cependant, pour un système complexe, la densité d'état ne permet pas de savoir quels sont les types d'orbitales impliquées au niveau de Fermi, quelle sont les orbitales vacantes, etc. Il est alors nécessaire de rendre plus « parlante » la densité d'état. Le principe est d'effectuer une projection de la densité d'état sur une orbitale ou un groupe d'orbitales.

Pour comprendre le principe de la projection, il est plus simple de se ramener à un système moléculaire à deux orbitales sur deux centres. L'orbitale moléculaire s'écrit alors :

$$\phi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 \quad (3.25)$$

et la probabilité de présence est égale à :

$$\rho(\vec{r}) = c_1^2 \|\chi_1(\vec{r})\|^2 + c_2^2 \|\chi_2(\vec{r})\|^2 + 2c_1 c_2 S_{12} \|\chi_1(\vec{r})\| \|\chi_2(\vec{r})\| \quad (3.26)$$

où S_{12} est le recouvrement entre les deux orbitales. Lorsqu'il s'agit de localiser la densité électronique, les termes c_1^2 et c_2^2 peuvent légitimement être attribués à la localisation de l'électron sur le centre 1 ou le centre 2. Cependant, le terme croisé est délocalisé sur les deux centres. L'idée est alors de répartir équitablement ce terme à chacun des centres. Il s'agit d'une analyse de type Mulliken où la densité sur le centre 1 est alors donnée par :

$$\rho_1(\vec{r}) = c_1^2 \|\chi_1(\vec{r})\|^2 + c_1 c_2 S_{12} \|\chi_1(\vec{r})\| \|\chi_2(\vec{r})\| \quad (3.27)$$

En multipliant cette probabilité de présence par le nombre d'électrons et en intégrant sur l'espace, il est alors possible de retrouver la densité d'état associée à l'orbitale χ_1 pour un solide.

Ainsi, l'expression de la densité d'état projeté suit ce raisonnement :

$$\mathcal{D}_{\phi_j}(\epsilon) = \frac{1}{N(\vec{k})} \sum_{\vec{k}} \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{j'=1}^{N_0} c_{j,i}^*(\vec{k}) c_{j',i}(\vec{k}) S_{j,j'}(\vec{k}) \delta(\epsilon(\vec{k}) - \epsilon_i(\vec{k})) \quad (3.28)$$

où $N_{\vec{k}}$ est le nombre de points $\vec{k}$, $c_{j,i}^*$ est le complexe conjugué du coefficient de l'orbitale ϕ_j dans la bande i au point k considéré, $c_{j',i}$ celui de l'orbitale $\phi_{j'}$, $S_{j,j'}$ est le recouvrement entre les deux orbitales ϕ_j et $\phi_{j'}$ et $\delta(\epsilon(\vec{k}) - \epsilon_i(\vec{k}))$ est le symbole de Kronecker pour prendre en compte si la bande i a une énergie égale à ϵ au point k considéré. La sommation sur i correspond à une sommation sur le nombre de bandes et celle sur j' à une sommation sur les orbitales. Cette formule est en tout point analogue à celle vue pour le cas des orbitales à deux centres, il faut juste prendre en compte toutes les bandes (comme il aurait fallu prendre toutes les OM en compte dans le cas moléculaire) et tous les points k .

3.6 Analyse de la structure électronique et liaisons

La densité d'état permet de concentrer l'information par rapport au diagramme de bande dans la zone de Brillouin tout en gardant un sens physique profond. Cependant, il manque un

outil important pour l'analyse de la structure électronique : le fait de savoir si les interactions entre orbitales au sein des différentes bande est liante, non liante ou antiliante. En pratique, il est très difficile de pouvoir faire ce type d'analyse en représentant l'allure des orbitales car il faut le faire pour toute les bandes et à tous les points k , il faut donc concentrer l'information avec un outil plus simple.

Cette indication est donnée par le signe de $2c_1 c_2 S_{12}$ dans l'équation (3.27). Si les deux coefficients sont de même signe, alors la combinaison est liante, non liante si un des deux coefficients est nul et antiliante si les deux coefficients sont de signe opposés. Pour reprendre cette analyse, il existe ainsi les **COOP (crystal orbital overlap population)**. Leur définition est ainsi l'analogue pour le cas moléculaire :

$$COOP_{j,j'} = \sum_{\vec{k}} \sum_{i=1}^{N_0} c_{j,i}^* (\vec{k}) c_{j',i} (\vec{k}) S_{j,j'} \delta (\epsilon (\vec{k}) - \epsilon_i (\vec{k})) \quad (3.29)$$

Encore une fois, la sommation se fait sur les points k et sur l'ensemble des bandes. Elle prend donc en compte les coefficients $c_{j,i}^*$ et le recouvrement entre les orbitales. Ce qui est très proche de la densité d'état projetée sauf qu'il n'y a plus la sommation sur l'ensemble des orbitales $\phi_{j'}$. Ici, la définition peut donner une grandeur complexe, il est possible de se ramener à une grandeur réelle en prenant la grandeur $c_{j,i}^* c_{j',i} + c_{j,i} c_{j',i}^*$. Lorsque la COOP est positive, cela traduit alors une interaction liante, antiliante si la COOP est négative et non liante si la COOP est nulle.

L'intégration de la COOP jusqu'au niveau de Fermi peut alors permettre d'expliquer si l'interaction entre deux orbitales est globalement liante ou non.

Remarque : Ce calcul est très simple à réaliser avec des orbitales localisées, mais est extrêmement compliqué dans le cas d'orbitales délocalisées (onde planes) puisqu'il faut relocaliser les orbitales avant de pouvoir faire une analyse avec les COOP.

3.7 Relation de dispersion pour des orbitales p

Nous avons traité ici uniquement des orbitales s. Pour les orbitales p, il y a deux cas possibles : le cas d'orbitales p_z ayant un recouvrement de type σ et le cas d'orbitales p_x ou p_y ayant un recouvrement de type π .

Pour les orbitales $p_{x,y}$, le calcul de base est complètement analogue à celui mené pour la chaîne d'orbitales s. La différence principale vient de la valeur de β_π qui est plus faible que β_σ . Par contre, pour les orbitales p_z , la symétrie des orbitales fait que l'interaction est antiliante en Γ et liante en X. C'est donc le signe du terme d'interaction qui change, cela correspond à une bande dont l'énergie décroît lorsque k croît (figure 3.8).

3.8 Cas de la dimérisation de $(H_2)_p$

Il est possible de faire le même type de calcul que pour la chaîne $(H)_n$ en prenant $p = \frac{n}{2}$, cependant, cette fois-ci, il y a deux orbitales par maille unitaire. Les deux orbitales de Bloch construites avec l'atome d'hydrogène de gauche et l'atome d'hydrogène de droite ne sont plus les orbitales cristallines du système (figure 3.9).

Un point de départ est donc les deux orbitales de Bloch générées par les orbitales localisées

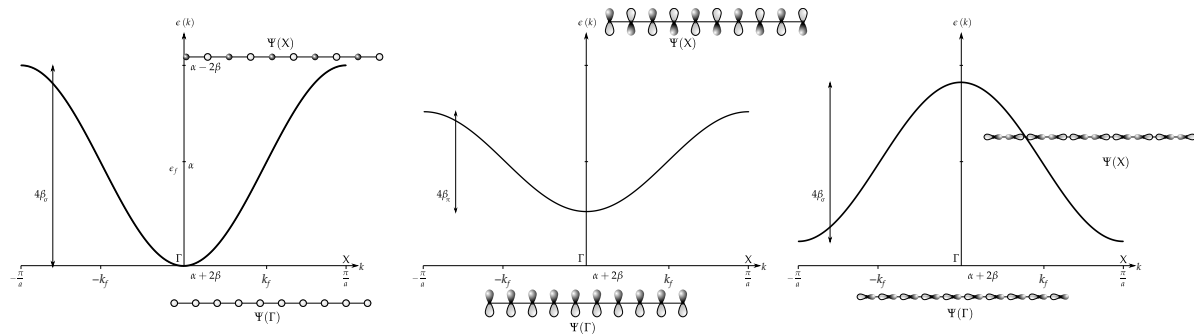


Figure 3.8 – Relation de dispersion pour des orbitales p, la symétrie des orbitales conditionne l'évolution énergétique de la bande avec k . Cette évolution se comprend simplement avec l'allure des orbitales cristallines aux points X et Γ . De plus, l'importance du recouvrement change également l'étalement de la bande.

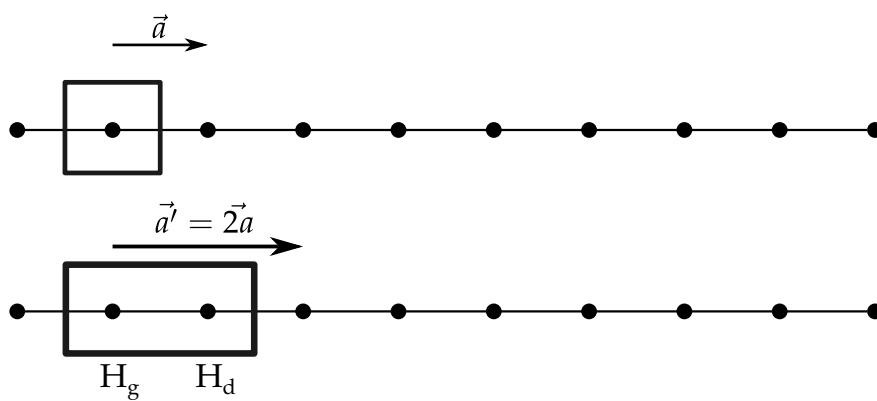


Figure 3.9 – Cas de la dimérisation d'une chaîne de dihydrogène.

sur chacun des atomes :

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{p}} \sum_{m=-p'+1}^{p'} \exp(ikma') s_{m,g} \quad (3.30)$$

$$\psi_d = \frac{1}{\sqrt{p}} \sum_{m=-p'+1}^{p'} \exp(ikma') s_{m,d} \quad (3.31)$$

$$(3.32)$$

Il faut maintenant résoudre le déterminant séculaire pour passer des orbitales de Bloch aux orbitales cristallines car les fonctions de Bloch ne sont plus directement des solutions de l'équation de Schrödinger.

$$\begin{vmatrix} \langle \psi_g | \hat{H} | \psi_g \rangle - \epsilon(\vec{k}) \langle \psi_g | \psi_g \rangle & \langle \psi_g | \hat{H} | \psi_d \rangle - \epsilon(\vec{k}) \langle \psi_g | \psi_d \rangle \\ \langle \psi_d | \hat{H} | \psi_g \rangle - \epsilon(\vec{k}) \langle \psi_d | \psi_g \rangle & \langle \psi_d | \hat{H} | \psi_d \rangle - \epsilon(\vec{k}) \langle \psi_d | \psi_d \rangle \end{vmatrix} \quad (3.33)$$

En se plaçant toujours dans les hypothèses de type Hückel simple, il facilement démontrable que : $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j}$.

Pour calculer les termes $\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$, il est possible de faire un calcul similaire à celui effectué en partie 3.2. Encore une fois, il est possible de simplifier l'analyse des termes dans la somme à l'aide d'un schéma comme celui de la figure 3.10. Ainsi, le terme $\langle \psi_g | \hat{H} | \psi_g \rangle$ vaut :

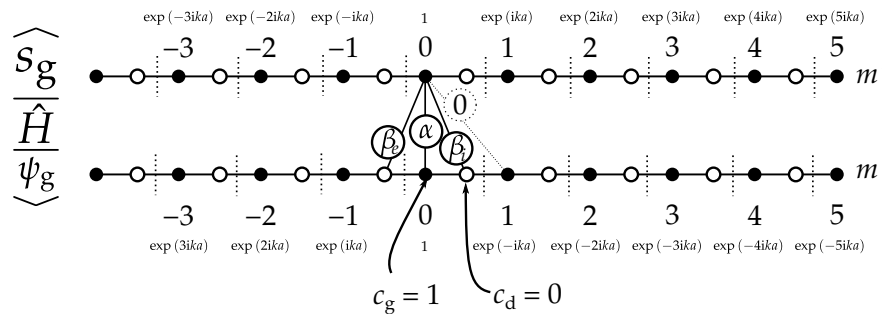


Figure 3.10 – Représentation graphique des termes non nuls dans la double somme pour le calcul de $\langle \psi_g | \hat{H} | \psi_g \rangle$. Les intégrales de résonance à l'intérieur de la cellule β_i (entre les atomes de gauche et de droite au sein de la cellule) et entre les atomes de gauche et de droite en dehors de la cellule β_e sont pris différents pour que le calcul ait un caractère plus général.

$$\langle \psi_g | \hat{H} | \psi_g \rangle = \frac{1}{n} n \alpha \quad (3.34)$$

car tous les atomes de gauche ne sont pas en contact les uns avec les autres (les coefficients en β sont multipliés par le coefficient sur l'atome de droite qui est nul dans ψ_g).

Par contre, le terme $\langle \psi_d | \hat{H} | \psi_g \rangle$ fait apparaître des recouvrements entre atomes de gauche et de droite et est égal cette fois à :

$$\langle \psi_d | \hat{H} | \psi_g \rangle = \beta_i + \beta_e \exp(ik a') \quad (3.35)$$

La matrice étant hermitique, le terme $\langle \psi_d | \hat{H} | \psi_g \rangle$ est le complexe conjugué de $\langle \psi_d | \hat{H} | \psi_g \rangle$.

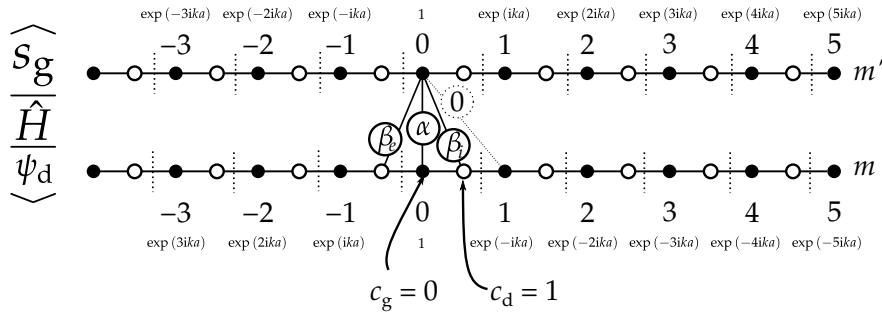


Figure 3.11 – Calcul pour le terme croisé.

Le déterminant séculaire final à résoudre est donc :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon(\vec{k}) & \beta_i + \beta_e \exp(-ika') \\ \beta_i + \beta_e \exp(ika') & \alpha - \epsilon(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (3.36)$$

$$\Leftrightarrow \left(\alpha - \epsilon(\vec{k}) \right)^2 - \beta_i^2 - \beta_e^2 - 2\beta_e\beta_i \cos(ka') = 0 \quad (3.37)$$

$$\Leftrightarrow \epsilon(\vec{k}) = \alpha \pm \beta_i \sqrt{1 + \frac{\beta_e}{\beta_i} + 2\frac{\beta_e}{\beta_i} \cos(ka')} \quad (3.38)$$

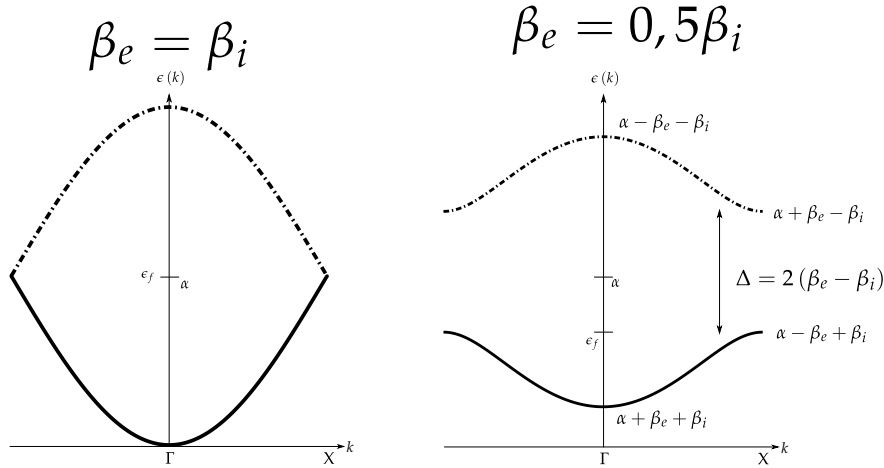


Figure 3.12 – Allure de l'énergie dans la première zone de Brillouin pour le dimère du dihydrogène. Le cas à gauche représente une chaîne régulière, l'autre un cas où il y a dimérisation avec une distance entre les deux atomes à l'intérieur de la maille plus courte.

Le tracé de l'énergie en fonction de $\vec{k}$ (figure 3.12) montre que le rapport $\frac{\beta_i}{\beta_e}$ conditionne complètement le comportement du matériau et l'allure des bandes. Dans tous les cas, il y a bien deux bandes vu qu'il y a deux orbitales par maille. De plus, la bande d'énergie la plus basse est maintenant intégralement occupée. Enfin, l'énergie de la bande inférieure croît lorsque k ($k > 0$) augmente alors qu'elle diminue pour la bande de plus haute énergie.

Dans le cas de la chaîne régulière, le niveau de Fermi est situé à α et il y a des états juste au dessus du niveau de Fermi vu que les deux bandes se touchent en X. Lorsque la chaîne est asymétrique, par contre, il y a une différence d'énergie Δ entre le haut de la bande occupée et le bas de la bande inoccupée.

3.9 Construction qualitative

Les orbitales au point Γ et X sont facilement prévisibles car en ces points, la matrice est symétrique, réelle et les valeurs propres sont évidentes.

$$\Phi_+(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_g + \psi_d) \quad (3.39)$$

$$\Phi_-(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_g - \psi_d) \quad (3.40)$$

Ce qui donne les orbitales représentées figure 3.13. Cela permet de comprendre l'évolution énergétique des deux bandes : au point Γ , l'orbitale Ψ_+ correspond à la combinaison la plus liante possible et donc à un minimum de l'énergie. En allant au point X, la combinaison se fait alors de manière à avoir une combinaison liante au sein de la maille mais antiliante entre les mailles. β_i étant plus grand que β_e , l'énergie associée est effectivement plus basse que celle de $\Psi_-(X)$. À l'inverse, pour Ψ_- , au point Γ , l'orbitale Ψ_- correspond à une association la plus antiliante possible (entre et au sein de la maille) avec une interaction maximale alors qu'au point X, c'est l'inverse, la combinaison est liante entre les mailles mais liante au sein de la maille. Ainsi l'énergie monte pour la bande la plus basse en énergie alors qu'elle descend pour la bande la plus haute en énergie.

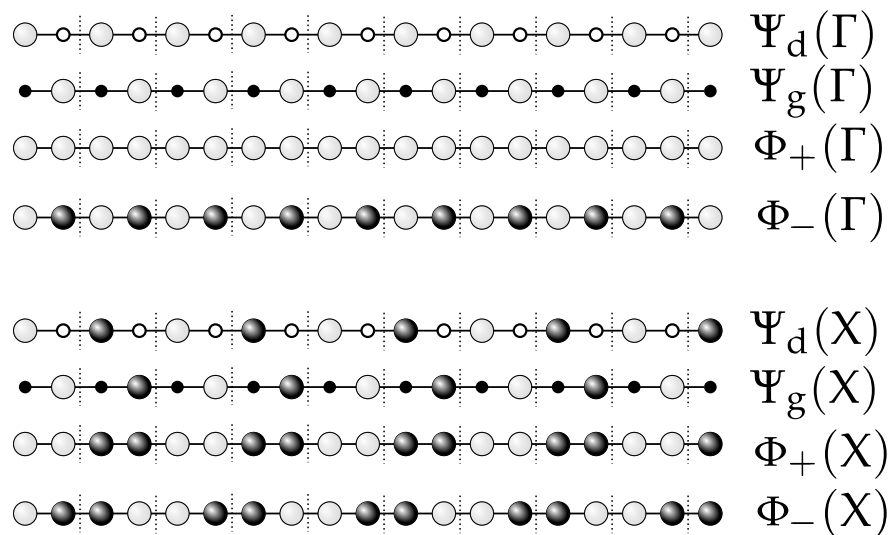


Figure 3.13 – Orbitales au point Γ et X.

Tout comme pour la molécule de dihydrogène, la covalence de la liaison permet de stabiliser la combinaison liante et déstabiliser la combinaison antiliante des orbitales localisées.

3.10 Retour sur la chaîne régulière

Une nouvelle question se pose : est-il possible de prédire simplement la structure de bande de la chaîne dimérisée à partir de celle de la chaîne régulière. Pour cela, il suffit de commencer par représenter la bande de la chaîne régulière et de prendre en compte le changement du paramètre de maille : comme la maille est doublée, la première zone de Brillouin est deux fois plus petite. La bande de la chaîne régulière sort maintenant de la nouvelle zone de Brillouin. Il faut alors retourner dans la première zone de Brillouin, pour cela, il faut faire une translation multiple de $1/a'$ ($a' = 2a$) pour y revenir car il ne faut pas changer la phase.

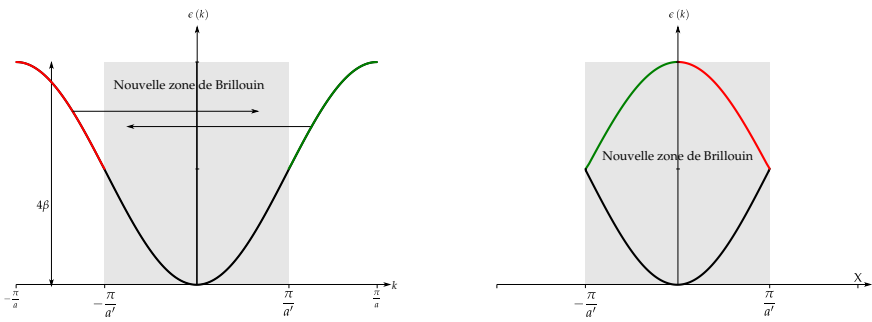


Figure 3.14 – Repliement (*folding*) des différentes bandes.

La structure résultante ressemble à celle obtenue par repliement des morceaux sortant de la première zone de Brillouin à l'intérieur de celle-ci. En fait, c'est un peu plus compliqué puisque l'opération réellement effectuée est une translation et non pas une symétrie par rapport à un plan.

3.11 Distorsion de Peierls

Sur la figure 3.12, la disymétrisation de la chaîne – en introduisant des paramètres différents pour les recouvrements au sein et en dehors de la maille unitaire – permet de stabiliser la bande occupée. Ainsi, pour diminuer son énergie, le système a intérêt à se dimériser. Ce faisant, un gap se crée au niveau de Fermi. La présence du gap va alors complètement changer le comportement du matériau qui devient isolant.

Physiquement, ce phénomène est similaire à l'effet Jahn-Teller : lorsqu'une bande n'est pas complètement remplie, il y a couplage avec les vibrations du réseau (les phonons) pour abaisser la symétrie du système et donc l'énergie globale. Dans le cas le plus général : si $k_f = \frac{\pi n}{a p}$ (p et n entiers, $p < n$), alors une distorsion de Peierls (dite commensurable) a lieu. Elle conduit à une n -mérisation, c'est à dire à la formation d'oligomères de taille n . La nouvelle périodicité du système sera na . Le terme np -mérisation est également utilisé car la distorsion rapproche les uns des autres les atomes situés entre deux surfaces nodales espacées de na . Cette n -mérisation fait éclater les bandes en n bandes distinctes, par exemple, dans le cas $p = 3$, $n = 8$, il y a une 8-mérisation (figure 3.15) et seules les trois premières « sous-bandes » sont remplies.

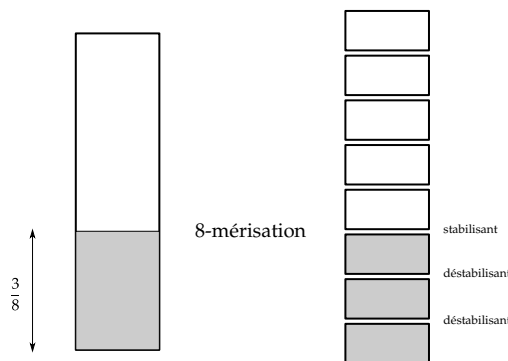


Figure 3.15 – Cas d'une 8-mérisation avec $p = 3$. Il faut comparer les déstabilisations à la stabilisation associées à la distorsion.

Cette n -mérisation s'accompagne également d'une redistribution de la charge, au lieu d'être également localisée sur toute la chaîne, elle oscille le long de la chaîne avec la même périodicité que la n -mérisation. Ce phénomène d'oscillation de la charge est appelé *charge density*.

wave. Pour un système unidimensionnel, l'apparition d'une n-mérisation est toujours favorisé. Lorsque la dimension est plus grande, s'il existe un unique vecteur $\vec{q}$ qui relie différentes portions de la surface de Fermi, alors la distorsion de Peierls aura lieu selon la direction associée à ce vecteur d'onde (le vecteur $\vec{q}$ est appelé *nesting vector*).

3.12 La conduction

3.12.1 Notion de masse effective

Le lien entre structure de bande et propriétés conductrices est extrêmement important pour décrire les propriétés des solides. Pour cela, il est nécessaire de faire le lien entre la directionnalité du mouvement de l'électron et le champ appliqué. Ce lien peut être fait via une analogie avec la troisième loi de Newton pour une particule. La description passe alors d'une vision quantique à une vision classique d'un électron se déplaçant sous l'action d'un champ électrique.

$$m_e^* \frac{d\vec{v}_e}{dt} = -e\vec{E} \quad (3.41)$$

où m^* est la masse effective de l'électron.

Dans le cadre de cette analogie, la masse effective est alors définie comme :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (3.42)$$

Qui est l'expression de la masse obtenue à partir de la relation de dispersion pour le gaz d'électron libre ($E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$). Cette relation est généralement utilisée au niveau de Fermi.

Ainsi, le lien se fait via la courbure de l'énergie dans une direction donnée. Plus la courbure est faible, plus la masse effective sera grande. Cela veut dire qu'en fonction du remplissage de la bande, la conductivité peut être plus ou moins grande si la courbure à cette endroit est élevée ou non. En effet, l'analogie permet de comprendre que l'accélération ressentie par un électron sous l'action d'un champ électrique est d'autant plus grande que sa masse effective est faible. La conduction étant alors d'autant plus élevée. Ainsi, plus une bande est large, plus la masse effective sera faible (car la courbure est plus élevée) ce qui favorise une forte conduction.

De plus, la courbure de bande peut aussi bien être positive que .. négative. Dans ce cas, plutôt que d'avoir une masse négative, c'est le signe de la particule en mouvement qui est changé : il s'agit d'une particule de charge e appelée **trou**. Dans ce cas, le déplacement du trou se fait dans le sens opposé à celui attendu pour un électron.

Par exemple, pour le modèle unidimensionnel, l'expression de la masse effective est égale à :

$$m^* = \hbar^2 \times \frac{1}{-2a^2 \beta^2 \cos(ka)} \quad (3.43)$$

Ce qui permet de voir que la masse effective est positive au début du remplissage de la bande et négative lorsque la bande est presque remplie (figure 3.16).

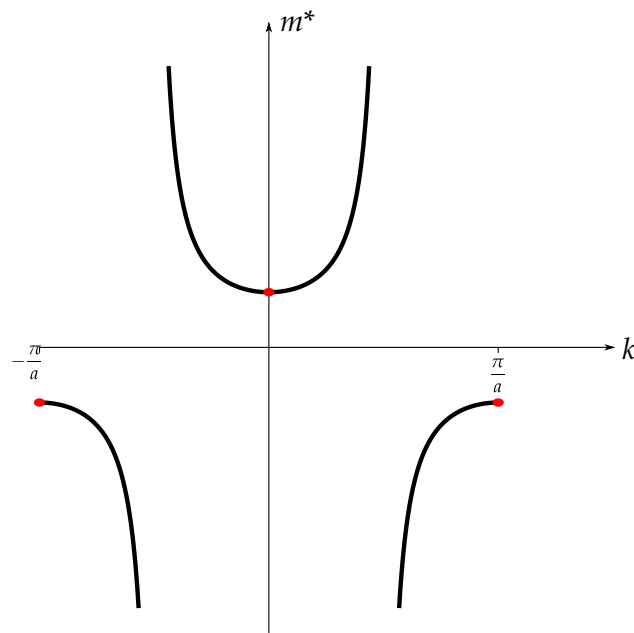


Figure 3.16 – Masse effective dans le cas d’une bande. Seuls les deux points en rouge correspondent à des points pour lesquels la dérivée première est nulle. L’analogie avec le modèle du gaz d’électron libre et donc le concept de masse effective ne sont en théorie rigoureux qu’en ces deux points. La discontinuité à mi-remplissage n’a donc pas de sens physique simple.

3.12.2 Les différents types de conducteurs

Le comportement de la conductivité avec la température est une indication de la structure de bande et de leur remplissage à proximité du niveau de Fermi. En terme de vocabulaire, la **bande de valence** est la dernière bande à être remplie au niveau de Fermi. La **bande de conduction** est la première bande vacante au niveau de Fermi. Plusieurs types de comportements sont attendus (figure 3.17).

Dans le cas le plus général, la conductivité peut s'exprimer sous la forme :

$$\sigma = ne^2 \frac{\tau}{m^*} \quad (3.44)$$

où τ est le temps entre deux collisions avec le réseau de cations, n la densité de porteur de charge, e la charge de l'électron et m^* la masse effective.

1. Pour un métal, la bande est non complètement remplie et le mécanisme vu pour le gaz d'électrons libre est celui qui assure la conduction. La conductivité décroît avec la température. En effet, la température active les phonons et entraîne un nombre de chocs plus grands avec le réseau de cations (τ diminue).
2. Pour un semi-métal, soit les deux bandes se touchent juste (cas du graphène), soit il y a deux bandes qui se recouvrent à peine. La conduction est alors significative, mais moins grande que pour un métal. La conductivité est alors plus faible que pour un métal mais ne tend pas vers zéro pour $T = 0$ K.
3. Pour un semi-conducteur, il y a un gap énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction, la bande de valence étant pleine. Dans ce cas, il peut y avoir conduction uniquement si des électrons sont déplacés de la bande de valence vers la bande de conduction par excitation thermique. Auquel cas, il y a conduction par les trous dans la bande de valence et par les électrons dans la bande de conduction. De plus, la conductivité augmente avec la température.
4. Pour un isolant, la bande de valence est entièrement remplie et le gap est trop grand pour pouvoir peupler la bande de conduction avec la température. La conductance est alors très faible pour toutes les températures.

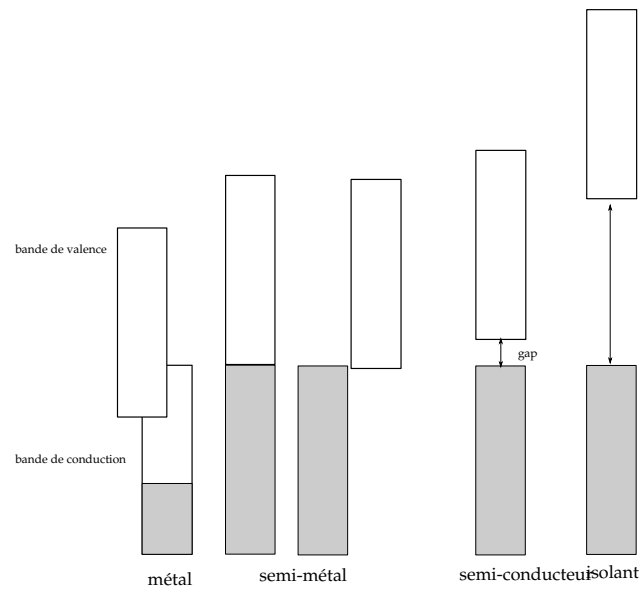


Figure 3.17 – Allure schématique des diagrammes de bande pour différents types de conducteurs.

3.12.3 Évolution de la conductance au sein du tableau périodique

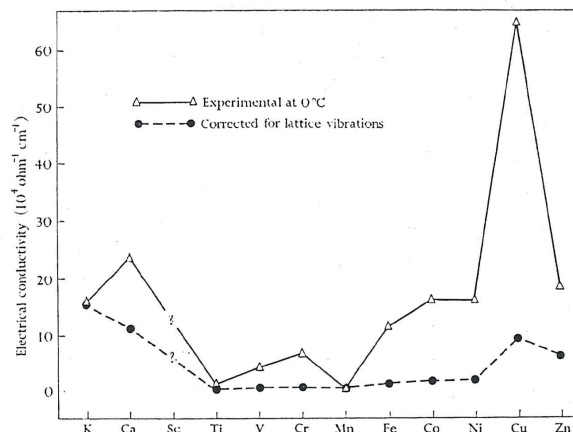


Figure 3.18 – Évolution de la conductivité pour différents métaux de la troisième ligne. La courbe noire correspond aux effets purement électroniques.

Dans tous les cas, la structure de bande est analogue : la bande s est très large, la bande p l'est un peu moins car le recouvrement est plus faible, et le recouvrement est encore plus faible pour la bande d. La densité d'état correspondante a ainsi la forme donnée figure 3.19

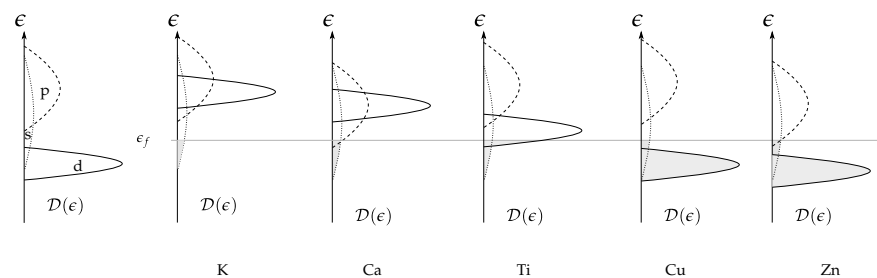


Figure 3.19 – Schéma générique pour la densité d'états et évolution du remplissage et de la structure de bande le long de la troisième ligne.

La figure 3.19 permet alors de comprendre l'évolution de la conductivité de la figure 3.18.

- Pour le potassium (s^1), la bande s est remplie et la masse effective est relativement faible (la bande étant large).
- Pour le calcium (s^2), la bande p est également remplie et la masse effective des électrons associés est alors plus faible.
- Pour le titane $s^2 d^2$, la bande d est partiellement remplie, or la masse effective des électrons d est très élevée. La conduction est donc plus faible que pour le calcium et la conduction est assurée essentiellement par les électrons de la bande s.
- Pour le cuivre ($d^{10} s^1$), la bande d est remplie et la conduction est de nouveau assurée par les électrons de la bande s. Il y a donc augmentation de la conductivité.
- Pour le zinc ($d^{10} s^2$), la bande p commence également à être peuplée et comme pour le calcium, la conductance diminue à cause de la masse effective plus élevée.

3.13 Couleur

Dans le cas des transitions optiques pour les solides, il y a quelques règles générales :

1. Le spin est conservé;
2. L'impulsion est conservée. Une des conséquences de cette règle de sélection : **il ne peut pas y avoir de transition à l'intérieur d'une bande.**

3.14 Cas des métaux

Il est possible de traiter les métaux pour lesquels le modèle du gaz d'électrons libre est valide de manière plus quantitative. Dans ce cas, il est possible de décrire l'oscillation des électrons autour du noyau avec un modèle de plasmon (oscillation collective d'un gaz d'électrons). Pour cela, la constante diélectrique $\bar{\epsilon}_r(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon'_r(\omega)$. Seule la partie réelle de ϵ_r nous intéresse ici car elle est reliée à l'indice optique $n \propto \sqrt{\epsilon_r}$.

- Si $\epsilon_r(\omega) > 0$, alors il peut y avoir propagation et la lumière est absorbée;
- Si $\epsilon_r(\omega) < 0$, il ne peut pas y avoir propagation et la lumière est réfléchi.

Par définition :

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{E}{E_{\text{ext}}} = \frac{E_{\text{ext}} + E_{\text{ind}}}{E_{\text{ext}}} = 1 + \frac{E_{\text{ind}}}{E_{\text{ext}}} \quad (3.45)$$

Il faut donc connaître le champ électrique induit qui est directement lié au moment dipolaire :

$$\mathbf{p} = -N \times e \times \mathbf{x} \quad (3.46)$$

où N est la densité d'électrons, x la position de l'électron par rapport à sa position d'équilibre pour laquelle $p = 0$.

Comme $E_{\text{int}} = 4\pi p$:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e x}{E_{\text{ext}}} \quad (3.47)$$

Il reste à déterminer la valeur de x . Pour un champ électrique de fréquence ω $E = E_0 \exp(-i\omega t)$, les oscillations sont de la forme $x = x_0 \exp(-i\omega t)$ et la projection de la troisième loi de Newton donne :

$$-eE_0 \exp(-i\omega t) = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -m\omega^2 x_0 \exp(-i\omega t) \quad (3.48)$$

Le lien de proportionnalité entre x et E_{ext} est donc :

$$x = \frac{eE_{\text{ext}}}{m\omega^2} \quad (3.49)$$

Ce qui donne :

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{4\pi N e x}{E_{\text{ext}}} = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.50)$$

avec $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m}}$, la longueur d'onde associée étant : $\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} = \frac{c}{e} \sqrt{\frac{\pi m}{N}}$.

Tant que la pulsation est plus grande que la pulsation plasma ω_p , il peut y avoir propagation. Donc il y a propagation pour les petites longueur d'onde. Par contre, il ne peut y avoir

	λ_p (théorique, nm)	λ_p (exp, nm)
Li	155	155
Na	209	210
K	287	315
Rb	362	340

Tableau 3.1 – Longueur d’onde plasma pour des métaux pour lesquels le modèle de l’électron libre fonctionne.

propagation au delà de la pulsation plasma. Or pour les métaux usuels, la pulsation plasma se situe dans l’ultra-violet (tableau 3.1). La lumière visible est donc toujours réfléchi.

Pour les métaux de transition, il est encore possible de se limiter aux bandes nd et $n + 1s$. L’écart énergétique entre le haut de la bande d et le niveau de fermi (dans la bande s) conditionne alors la position du maximum d’absorbance.

Pour les métaux d , la bande est à demi remplie et l’énergie nécessaire pour faire une excitation $d \rightarrow s$ se situe dans l’ultraviolet. Dans la gamme du visible, il n’y a pas de possibilité d’absorption, toute la lumière est alors réfléchi, ce qui donne un aspect blanc/brillant au métal.

Dans le cas du cuivre et de l’or, la bande d étant très remplie, l’écart énergétique pour faire une excitation $d \rightarrow s$ est plus faible. Il y a alors absorption dans l’ultraviolet. Le déplacement du maximum d’absorption est alors responsable de la couleur rouge/orange du cuivre ($h\nu_g = 2,3$ eV), et jaune de l’or ($h\nu_g = 2,5-3$ eV).

3.15 Cas des semi-conducteurs

Pour les semi-conducteurs, il n’y a pas suffisamment de possibilités d’excitation pour pouvoir avoir un comportement réfléchissant. Il y a par contre possibilité d’avoir absorption d’un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. (figure 3.20)

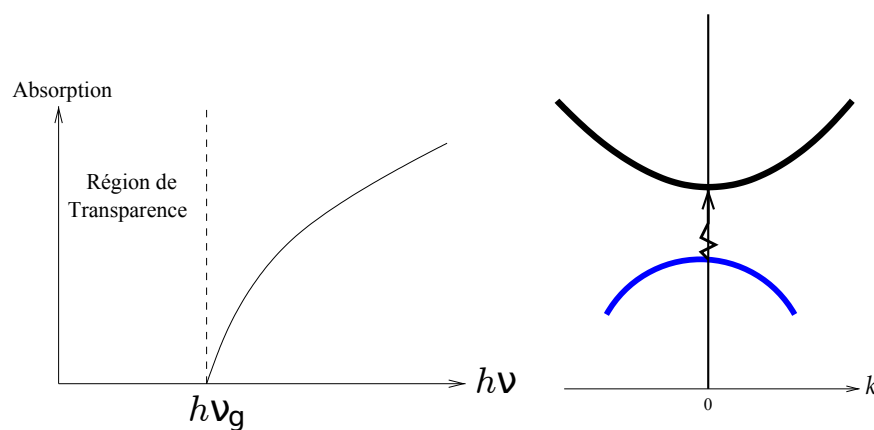


Figure 3.20 – Semi-conducteur avec un gap direct. À droite, l’allure du spectre de photo-électrons correspondant.

Les règles d’absorption sont alors similaires à celles du cas moléculaire : l’énergie est conservée et proportionnelle au terme de couplage qui fait intervenir des règles de sélection sur la symétrie.

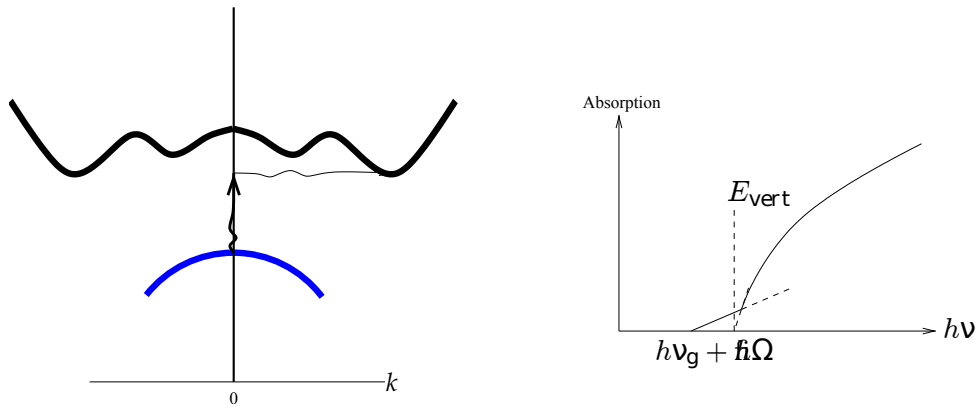


Figure 3.21 – Semi-conducteur avec un gap direct. À droite, l'allure du spectre de photo-électrons correspondant.

Par contre, le haut de la bande de valence peut aussi ne pas coïncider avec le bas de la bande de conduction (gap indirect, figure 3.21). Auquel cas, il doit également y avoir excitation d'un phonon lors de la transition optique.

3.16 Propriétés magnétiques

Dans le cas de solides magnétiques, c'est généralement un formalisme non restreint qui est utilisé et il faut alors analyser les grandeurs associées aux deux types d'électrons (DOS, diagramme de bande)

Chapitre 4

Systèmes réels, à plusieurs dimensions

4.1 Équivalences molécule/solide

Molécule	Solide
LCAO-MO	<i>Tight-binding</i> , liaisons fortes
Orbitale de symétrie	$\approx$ Orbitale de Bloch
Orbitale moléculaire	Orbitale cristalline
HOMO	Bande de valence
LUMO/BV	Bande de conduction
écart HO/BV	Gap
Distorsion de Jahn-Teller	Distorsion de Peierls
Haut spin	Magnétique
Bas spin	Non magnétique

Tableau 4.1 – Correspondance de certains termes pour des systèmes moléculaires ou solides.

4.2 Analyse d'une chaîne unidimensionnelle

Nous allons nous intéresser à la chaîne $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, abrégée KCP. Ce matériau est dans l'absolu tridimensionnel, mais sa structure permet de voir qu'il y a des chaînes isolées. La présence d'atomes de brome fait du dopage car ce dernier oxyde la chaîne de platine qui est formellement $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{1,7-}$ (les atomes de brome sont en fait des ions bromures). Le dopage change considérablement la structure : les liaisons du matériau dopé sont beaucoup plus courtes et les ligands sont éclipsés dans la chaîne dopée alors qu'ils sont décalés dans la chaîne non dopée. (figure 4.1)

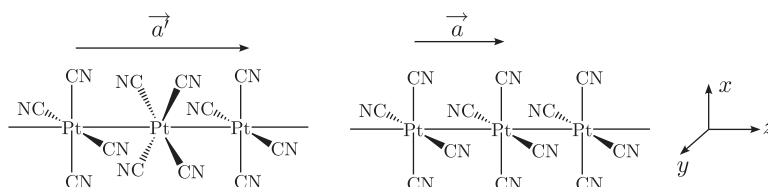


Figure 4.1 – Structure de la chaîne dopée à gauche (décalée) et non dopée (éclipsée) à droite.

4.2.1 Conformation éclipsée

Pour la chaîne éclipsée, il est possible de partir des orbitales du fragment $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ en géométrie plan carré (figure 4.2). Les ligands cyano sont π -accepteurs.

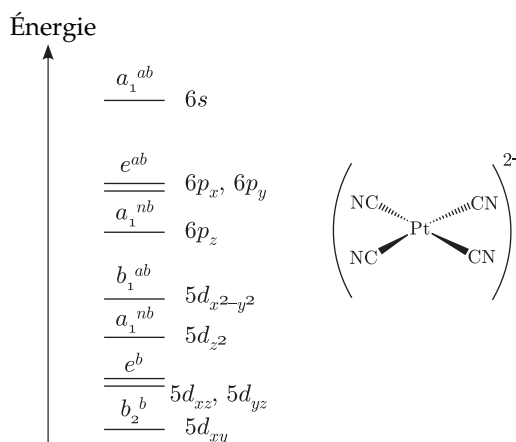


Figure 4.2 – Orbitales pour le fragment $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Les lettres *b* indiquent les orbitales liantes, nb les orbitales non liantes, les orbitales *ab* les orbitales antiliantes.

Il est important de prendre un grand nombre d'orbitales autour du niveau de Fermi car la dispersion des bandes n'étant pas toujours égales, il est possible qu'une bande large correspondant à des niveaux vacants élevés en énergie se recouvrent avec une bande étroite formée par les niveaux autour de la HO/la BV. Il est alors possible de construire les orbitales de Bloch aux points Γ et Z (figure 4.4 gauche). À partir de cela, il est possible d'en déduire l'allure de la bande (figure 4.4 milieu). En pratique, les orbitales p_z peuvent se mélanger avec la d_{z^2} en des points autre que les points Γ et Z . Mais l'allure de la bande reste la même. Il est alors possible de rationaliser la structure de bande sous forme d'un schéma simplifié. (figure 4.4 droite)

Cela permet de voir que pour le composé non dopé, il y a un gap au niveau de Fermi.

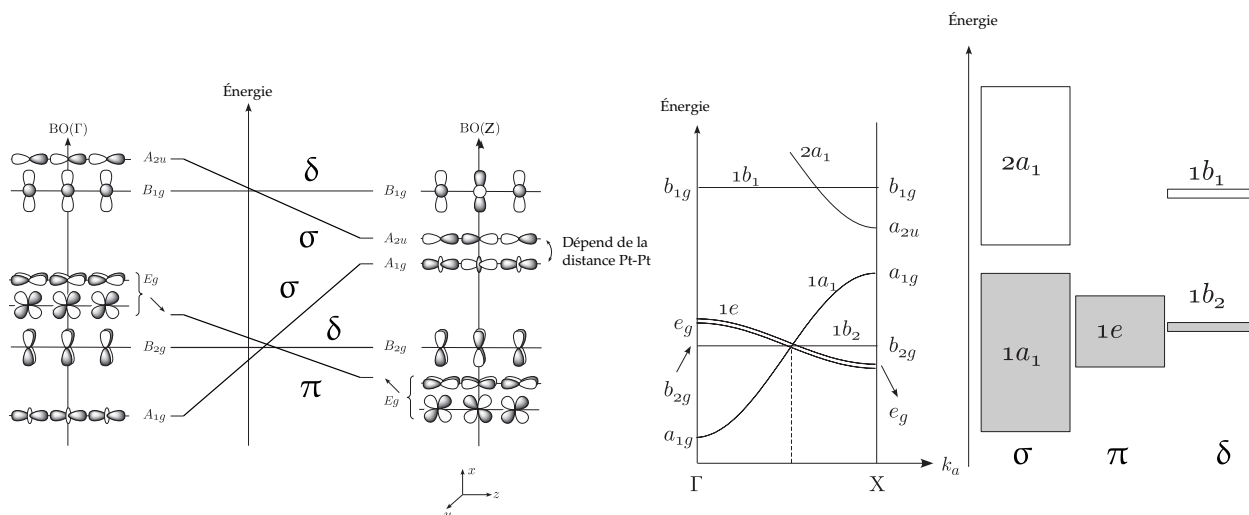


Figure 4.3 – À gauche, allure des orbitales aux points Γ et Z . Au milieu, diagramme de bande. À droite, schéma permettant de rationaliser la structure de bande.

4.2.2 Conformation décalée

Il est possible de prévoir la structure de bande en considérant le doublement de la maille. Il faut alors replier la structure de bande obtenue pour la chaîne éclipse. Pour le reste, la structure électronique est peu changée car les ligands ont une très faible interaction le long de la chaîne, tout comme les orbitales d.

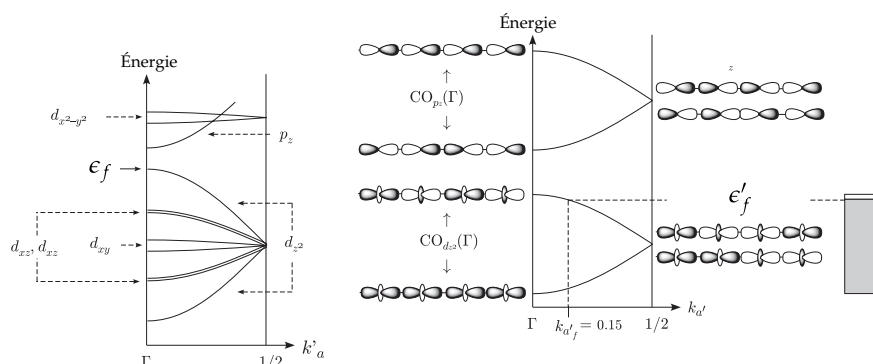


Figure 4.4 – Structure de bande du composé dopé, cette structure peut être obtenue par repliement des bandes.

Ensuite, pour le composé non dopé, l'application d'une pression extérieure augmente la largeur des bandes : la distance entre les atomes diminue, donc le recouvrement et la largeur de bande aussi. Cependant, il doit y avoir un croisement évité, donc lorsque la pression augmente, le gap diminue jusqu'à un minimum avant de réaugmenter (figure 4.5). Le composé n'est cependant jamais métallique

Dans le cas du dopage, il y a deux effets simultanés : la bande passe de remplie à partiellement remplie. Le comportement passe donc à métallique. De plus, en dépeuplant la bande de valence, ce sont des niveaux antiliants d_{z^2} qui sont dépeuplés, il y a donc un raccourcissement des liaisons Pt-Pt. Ce qui entraîne un élargissement des bandes vu que le recouvrement augmente (comme avec la pression). La conduction augmente donc avec le dopage vu que les deux effets vont dans le même sens.

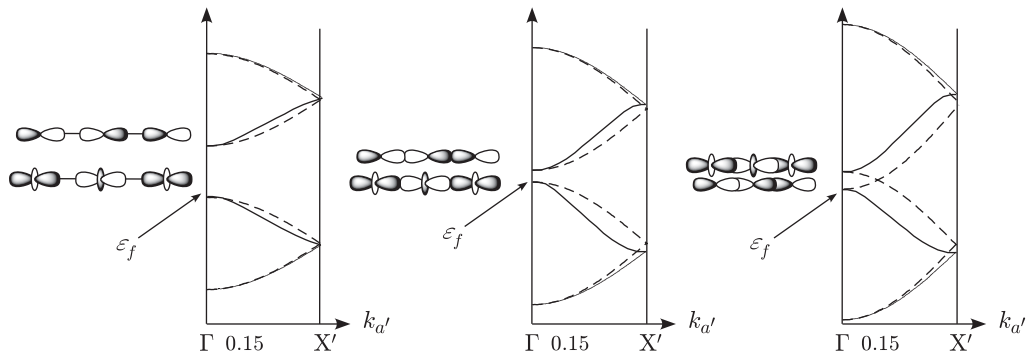


Figure 4.5 – Évolution de la structure de bande avec la pression.

4.3 Quelques zones de Brillouin

La première zone de Brillouin correspond à une partition de Voronoï de l'espace des vecteurs $\vec{k}$ (espace réciproque). L'intérêt est d'avoir un maillage de l'espace centré autour du point Γ et donc de bénéficier au maximum des symétries (en particulier, celle associée à l'inversion).

Tous les points particuliers de la première zone de Brillouin ont un nom particulier qui permet de décrire des coupes de la structure de bande le long de certains chemins particuliers.

4.4 Cas du réseau carré 2D

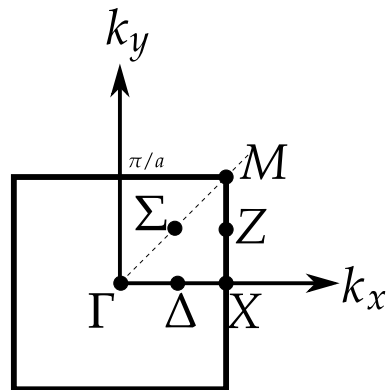


Figure 4.6 – Première zone de Brillouin pour un système carré 2D

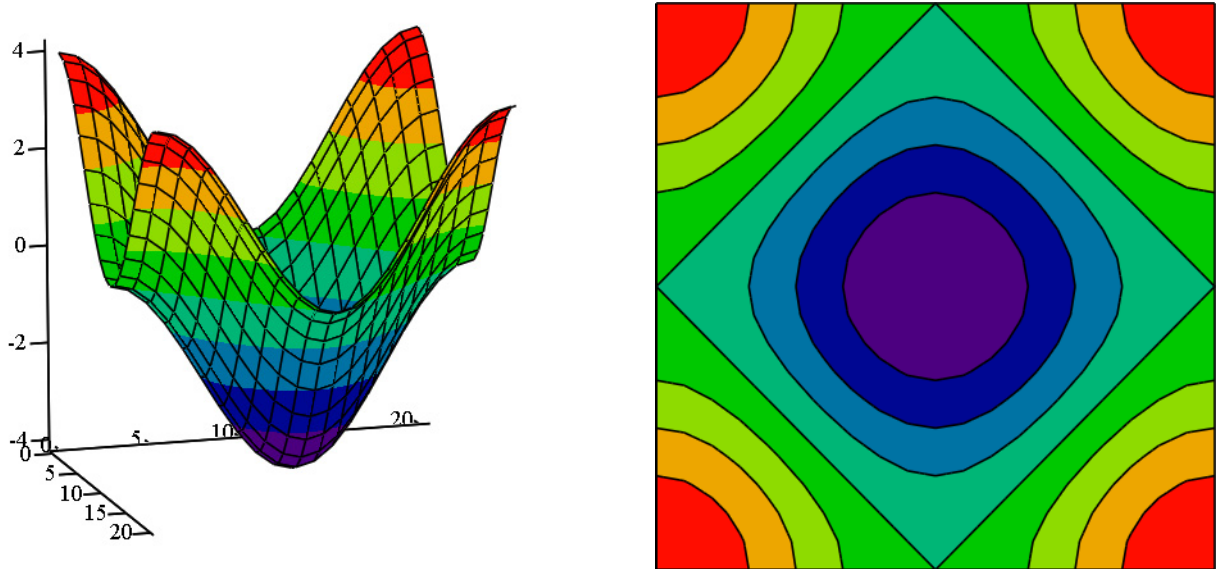


Figure 4.7 – Dispersion de la bande en unité de β , 0 correspond à une énergie de α . À droite, une coupe du diagramme de bande. Pour une bande à demi-remplie, la courbe de Fermi correspond au carré inscrit dans la première zone de Brillouin.

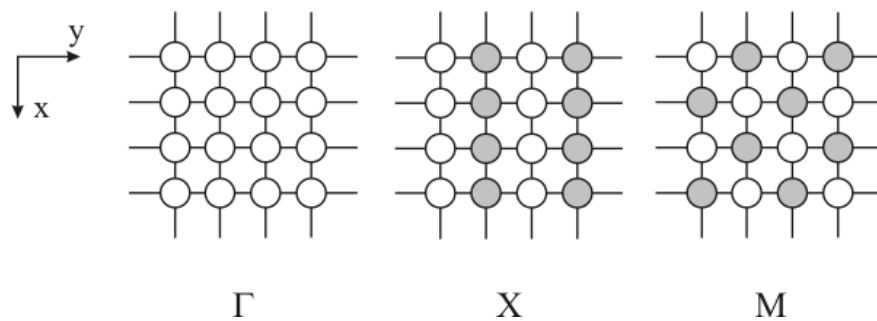


Figure 4.8 – Allure des orbitales s aux différents points

4.4.1 Réseau cubique

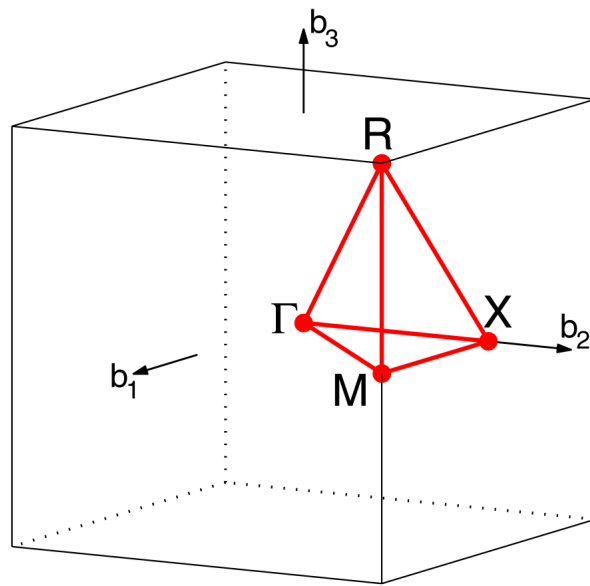


Figure 4.9 – Première zone de Brillouin pour un système cubique simple

Les points particuliers correspondants sont donnés dans le tableau 4.2.

Point	Position
M	Milieu d'une arête
R	Sommet
X	Centre d'une face

Tableau 4.2 – Points particuliers pour le réseau cubique

4.4.2 Réseau cubique centré

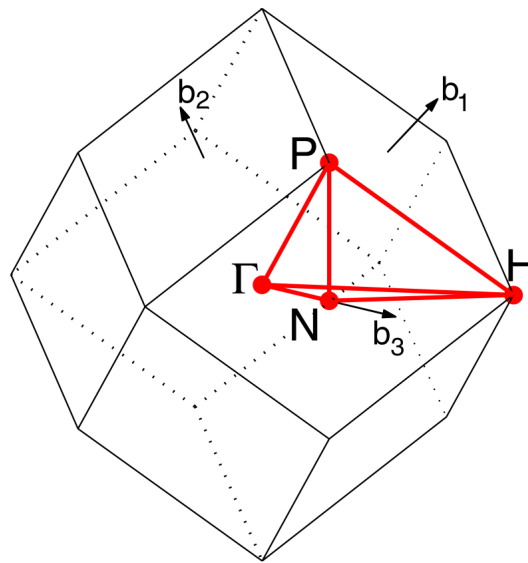


Figure 4.10 – Première zone de Brillouin pour un système cubique centré

Les points particuliers correspondants sont donnés dans le tableau 4.3.

Point	Position
H	Sommet joignant 4 arêtes
N	Centre d'une face
P	Sommet joignant trois arêtes

Tableau 4.3 – Points particuliers pour le réseau cubique centré

4.4.3 Réseau cubique face centré

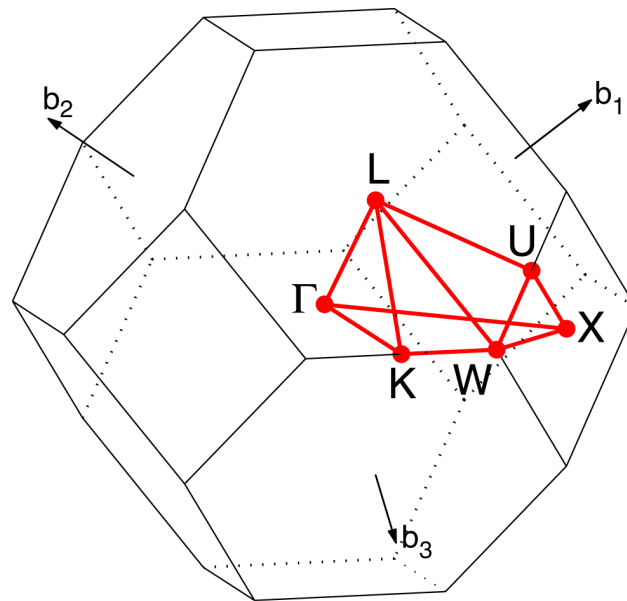


Figure 4.11 – Première zone de Brillouin pour un système cubique face centrée

Les points particuliers correspondants sont donnés dans le tableau 4.4.

Point	Position
K	Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales
L	Centre d'une face hexagonale
U	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée
W	Sommet
X	Centre d'une face carrée

Tableau 4.4 – Points particuliers pour le réseau cubique face centrée

4.4.4 Réseau hexagonal

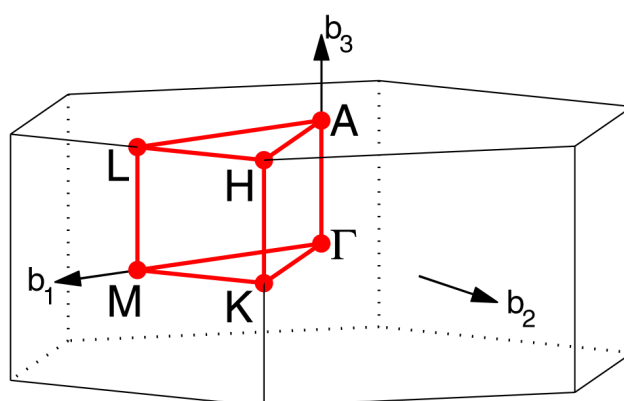


Figure 4.12 – Première zone de Brillouin pour un système hexagonal

Les points particuliers correspondants sont donnés dans le tableau 4.5.

Point	Position
A	Centre d'une face hexagonale
H	Sommet
K	Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires
L	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire
M	Centre d'une face rectangulaire

Tableau 4.5 – Points particuliers pour le réseau hexagonal

4.5 Exemples de matériaux

4.5.1 Analyse de MPS_3

Dans les composés de type MPS_3 , le métal peut être Mn, Fe, Co, Ni, Cd et leur structure est en feuillets avec les atomes métalliques dans les positions octaédriques laissées par les unités P_2S_3 . (figure 4.13)

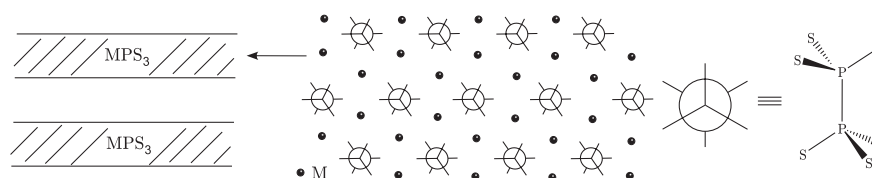


Figure 4.13 – Structure type des composés de formule MPS_3 .

Pour analyser la structure électronique, il est possible d'utiliser conjointement, DOS, pDOS et courbes COOP. (figure 4.14).

Ces diagrammes permettent de remonter à une structure électronique proche de celle attendue pour un complexe octaédrique avec des liaisons métal-soufre.

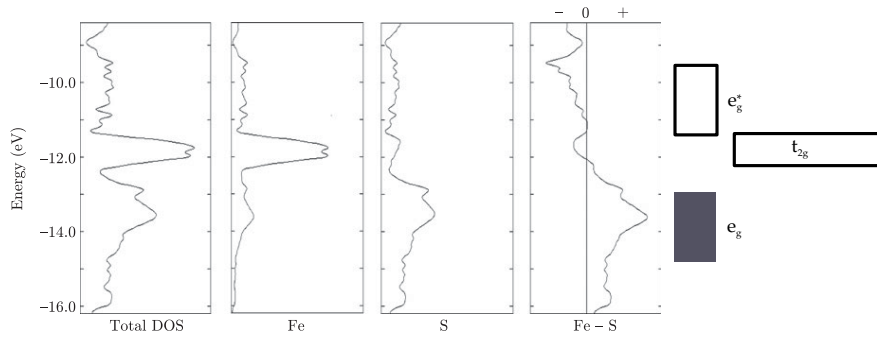


Figure 4.14 – À gauche, DOS de l'ensemble lorsque $M = \text{Fe}$, puis DOS sur le fer, le soufre et enfin, courbe COOP fer soufre.

4.5.2 Transition métal semi-conducteur du calcium

Le calcium cristallise dans une maille cubique face centrée. De plus, il est possible de se limiter aux électrons de valence s et p . De manière analogue à ce qui a été vu pour KCP avec la pression (section 4.2.2), il peut y avoir des croisements évités entre bande s et p (figure 4.15). Dans ce cas, il y a toujours deux bandes, mais la bande la plus basse en énergie ne correspond qu'à des niveaux liants alors que celle plus haute en énergie correspond à des niveaux antiliants.

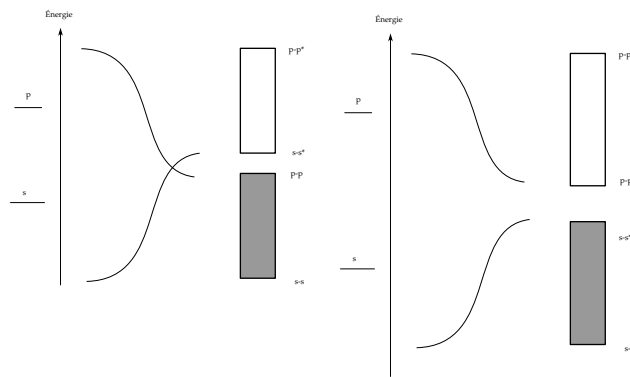


Figure 4.15 – Croisements évités entre deux bandes de même symétrie.

Dans ce cas, l'augmentation de la pression augmente le gap en stabilisant le haut de la bande peuplée et en déstabilisant le bas de la bande dépeuplée. Il est ainsi possible de créer un gap en augmentant la pression et d'avoir une transition métal-semi-conducteur. C'est ce qui est représenté à la figure 4.16.

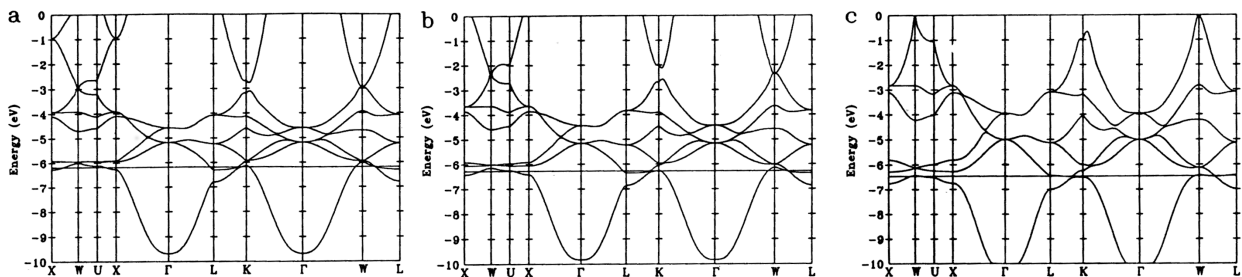


Figure 4.16 – Au point L, il y a une augmentation de l'écart énergétique qui fait passer le matériau de conducteur à isolant. La pression augmente de gauche à droite.

Ce qu'il faut retenir du cours

- Ce qu'est une fonction de Bloch et son expression générale;
- Savoir faire un calcul pour un système unidimensionnel de l'énergie;
- Être capable de dessiner un diagramme de bande;
- Connaître quelques points de la première zone de Brillouin pour un composé unidimensionnel (Γ , X, Y, Z)
- Savoir lire un diagramme de densité d'états;
- Savoir lire et interpréter une courbe de densité d'état projetée;
- Savoir lire et interpréter une courbe COOP;
- Comprendre une distorsion de Peierls et prédire l'effet d'une distorsion pour un composé unidimensionnel;
- Être capable de faire un schéma simplifié d'une structure de bande (sous forme de rectangle rempli ou non);
- Pouvoir prédire un comportement pour la conduction, savoir lire un gap;

Bibliographie

- [1] Canadell, E.; Doublet, M.-L.; Iung, C. *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids*; OUP Oxford : Oxford; New York, 2012.
- [2] Burdett, J. K. *Chemical Bonding in Solids*; OUP USA : New York, 1995.
- [3] Smart, L. E.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry : An Introduction, Fourth Edition*; CRC Press : Boca Raton, 4 ed.; 2012.
- [4] Singleton, J. *Band Theory and Electronic Properties of Solids*; OUP Oxford : Oxford; New York, 2001.
- [5] Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*; Wiley-Blackwell : Hoboken, New Jersey, 2nd Edition ed.; 2013.
- [6] Ashcroft, N.; Mermin, N.; Wei, D. *Solid State Physics : Revised Edition*; Cengage Learning Asia : Revised edition ed.; 2016.
- [7] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; WIPL : 2012.
- [8] Ibach, H. *Solid-State Physics : An Introduction to Principles of Materials Science*; Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K : Berlin; New York, 4th ed. 2009 ed.; 2009.
- [9] Marucco, J.-F. *Chimie des solides*; EDP Sciences : Paris, 2004.