

LC3 : MODÈLE DES BANDES

Bibliographie

1. Atkins
2. http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_solide.pdf
3. Marucco chimie des solides
4. White

Introduction pédagogique

Niveau : L3

Prérequis :

1. Atomistique [L1]
2. Équation de Schrödinger : OA, OM construction de diagramme d'orbitale [L2]
3. Méthode de Hückel [L3]
4. Théorie des groupes : orbitales de symétrie [L3]
5. Notation Braket en mécanique quantique [L3]
6. Gaz d'électron libre [L3]
7. Conductivité électrique dans le modèle de Drude [L2]

Objectifs :

1. Comprendre l'origine du modèle des bandes

Difficultés :

1. Calculs quantiques
2. Leçon difficile conceptuellement

Table des matières

1 Introduction	2
2 Modèle des liaisons fortes	2
2.1 Bandes d'énergie	2
2.2 Orbitales de Bloch	3
3 Interprétation des diagrammes de bandes	5
3.1 Propriété de conduction des métaux	5
3.2 Propriété de conduction des semi-conducteurs	6
4 Dopage	6
4.1 Dopage P et N	7
4.2 Jonction P/N	7
5 Conclusion	7
5.1 Un modèle théorique : la chaîne d'hydrogène	8

1 Introduction

Si on étudie la conduction électriques de différents matériaux on observe différents comportement :

- Certains conduisent le courant électrique mais cette conductivité diminue avec la température. **Exemples** : cuivre, or et autres métaux
- Certains conduisent le courant à température ambiante et cette conductivité augmente avec la température. **Exemples** : silicium, germanium
- Certains ne conduisent pas le courant. **Exemple** : verre

On a vu dans le cours précédent sur le gaz d'électron libre, que on peut écrire l'énergie d'un électron en fonction de son nombre d'onde

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

Dans le modèle de Drude, la conductivité du matériau est alors donnée par :

Problème : ce modèle donne le même résultat quel que soit le solide considéré mais surtout il ne prend pas en compte les liaisons chimiques au sein du solide. On a besoin d'introduire la directionnalité de ces liaisons grâce à la théorie des orbitales moléculaires : c'est le modèle des liaisons fortes.

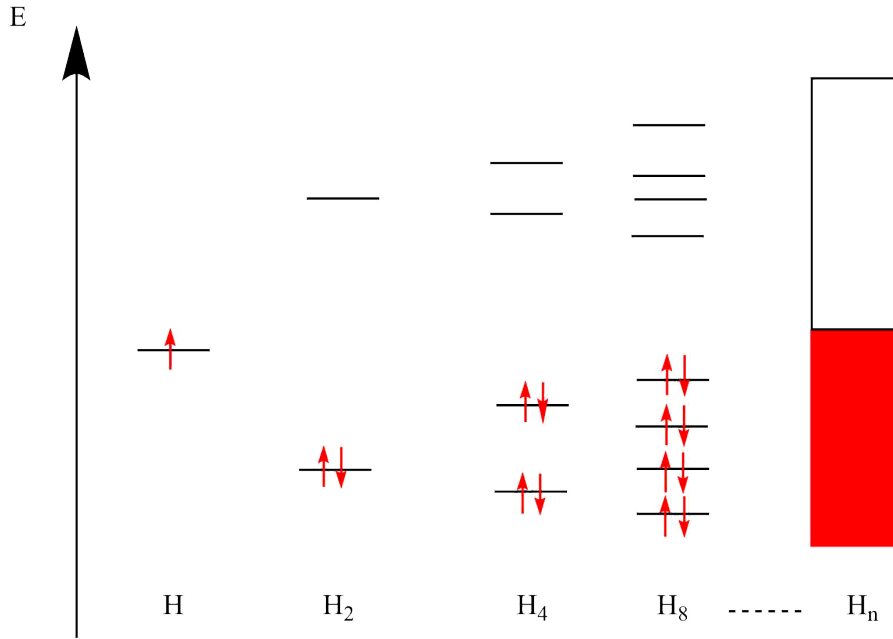
2 Modèle des liaisons fortes

2.1 Bandes d'énergie

Considérons le solide le plus simple qu'on peut imaginer : une chaîne d'hydrogène unidimensionnelle caractérisé par la distance a entre les noyaux.



Si on construit le diagramme d'orbitales moléculaires de la chaîne en augmentant progressivement le nombre d'atome de la chaîne on voit que 2 groupes d'orbitales se distinguent :

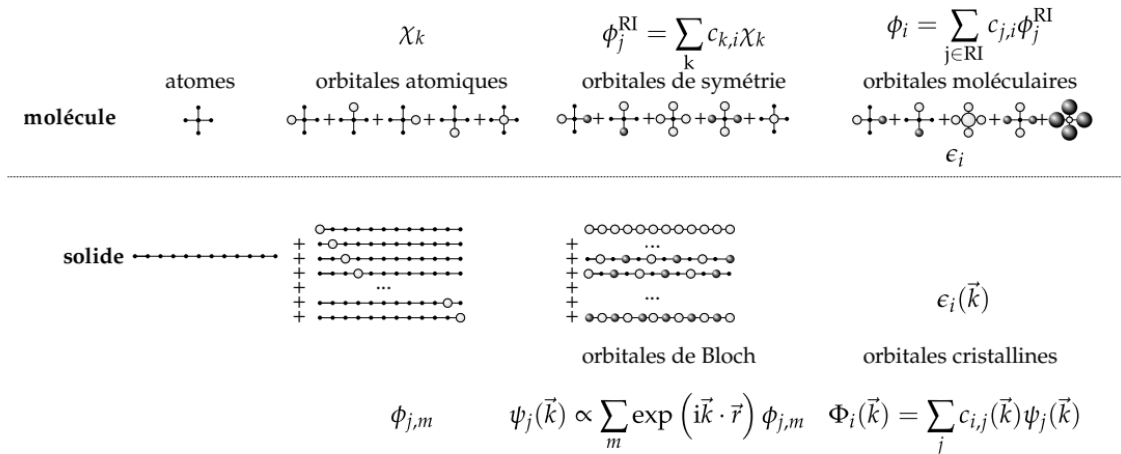


Le nombre n étant très grand, de l'ordre du nombre d'Avogadro, on ne considère plus des niveaux d'énergie discret mais continu : on parle de **bande**. Une peut accueillir $2N$ électrons. La chaîne d'hydrogène linéaire possède alors une unique bande a demi-remplie.

Cependant, on a considéré un système simpliste. Comment déterminer la structure de bande dans le cas de solide plus complexes.

2.2 Orbitales de Bloch

Quand on cherche à déterminer une base pratique d'orbitales moléculaire d'une molécule, on utilise la théorie des groupes pour déterminer les orbitales adaptées à la symétrie de la molécule. On va faire la même chose pour les solides :



Dans le cas de solide on parle d'orbitale de **Bloch**. Ces orbitales s'expriment à partir d'une base d'orbitales atomiques, par exemple les orbitales s de l'hydrogène $|1s_j\rangle$

$$|\Phi(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ijka} |1s_j\rangle \tag{1}$$

Chaque orbitale atomique peut accueillir 2 électrons : chaque orbitales de Bloch peut accueillir $2N$ électrons. Un électron est alors caractérisé par son nombre d'onde k et l'orbitale de Bloch sur laquelle il se trouve.

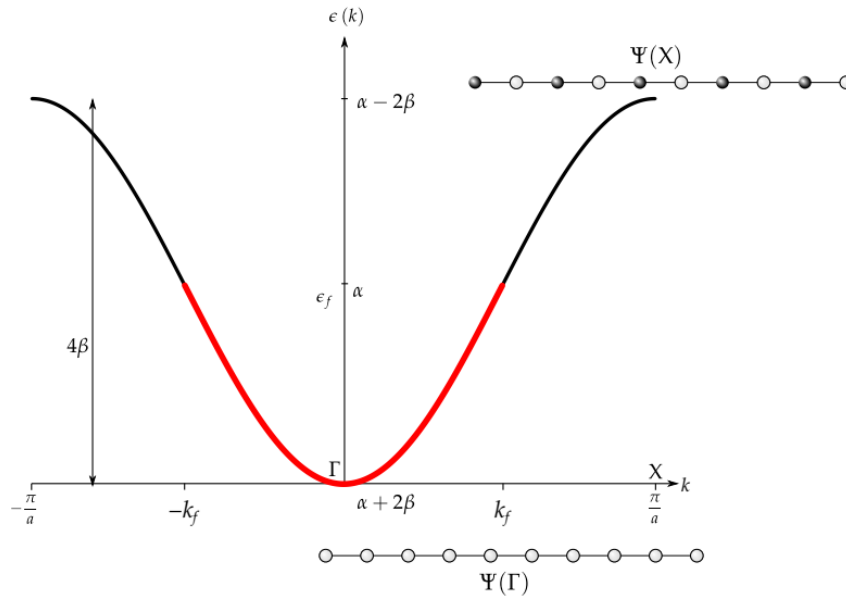
L'énergie de l'électron peut se calculer en utilisant la théorie de Huckel :

$$E(k) = \alpha + 2\beta\cos(ka)$$

Avec :

- α l'intégrale coulombienne
- β l'intégrale de résonance : plus les recouvrements entre orbitales sont grands, plus $|\beta|$ sera élevée.

On peut représenter cette relation :



On retrouve une distribution énergétique similaire à celle vue précédemment. On peut identifier quelques point particulier :

- $\Gamma : k=0 : |\Phi(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j |1s_j\rangle$: on a un recouvrement liant entre toute les orbitales : il s'agit du point correspondant à l'énergie minimale.
- $X : k=\frac{\pi}{a} : |\Phi(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j (-1)^j |1s_j\rangle$: on a un recouvrement anti-liant entre toute les orbitales : il s'agit du point d'énergie maximale.

En pratique, pour des matériaux plus complexes, on distinguera 2 bandes :

- La bande de valence : peuplée.
- La bande de conduction : vacante

En fonction des matériaux : les bandes de valences et de conduction peuvent se chevaucher ou être séparé par un écart énergétique : le **Gap**

L'énergie maximale des électrons est appelée **énergie de Fermi** : ce sont les électrons au niveau de Fermi qui sont responsable des propriétés électrique d'un matériau.

3 Interprétation des diagrammes de bandes

On a vu dans le modèle du gaz d'électron libre que l'effet d'un champs électrique se traduit par une translation de vecteurs d'onde $k = \frac{-eE}{\hbar} \tau$. Ainsi, si une bande est entièrement remplie, l'application d'un champs électrique laisse le système invariant : le matériau n'est pas conducteur.

Résultat important : un matériau est conducteur si il possède une bande partiellement remplie. Cela correspond à un écart énergétique nul entre les bandes de valence et de conduction. On parle alors de métal.

3.1 Propriété de conduction des métaux

Dans le modèle de Drude, la conductivité d'un matériau est donné par :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$$

Avec m^* la masse effective de l'électron qui assure la conduction. En effet, en fonction de la nature des orbitales peuplées au niveau de Fermi, un électron pourra avoir une inertie plus ou moins importante. :

$$E = \frac{\hbar k^2}{2m^*}$$

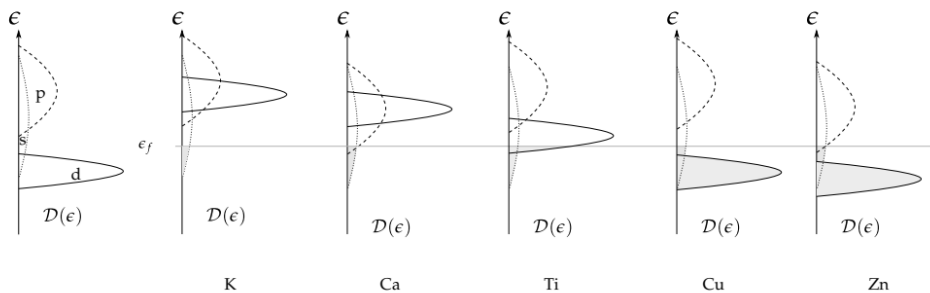
$$\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m^*}$$

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

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

Plus la masse effective est faible, plus les électrons sont "léger", plus la conductivité du matériau sera élevée. Ainsi, plus les recouvrements entre les orbitales sont élevés, plus la masse effective sera faible. Ainsi si les orbitales au niveau de Fermi ont un caractère majoritairement s, la conduction sera meilleure que pour des caractères p ou d.

Afin de visualiser la contribution de chaque type d'orbitale au diagramme de bande, on représente des diagrammes de densité d'état : E en fonction de $\frac{dE}{dk}$:



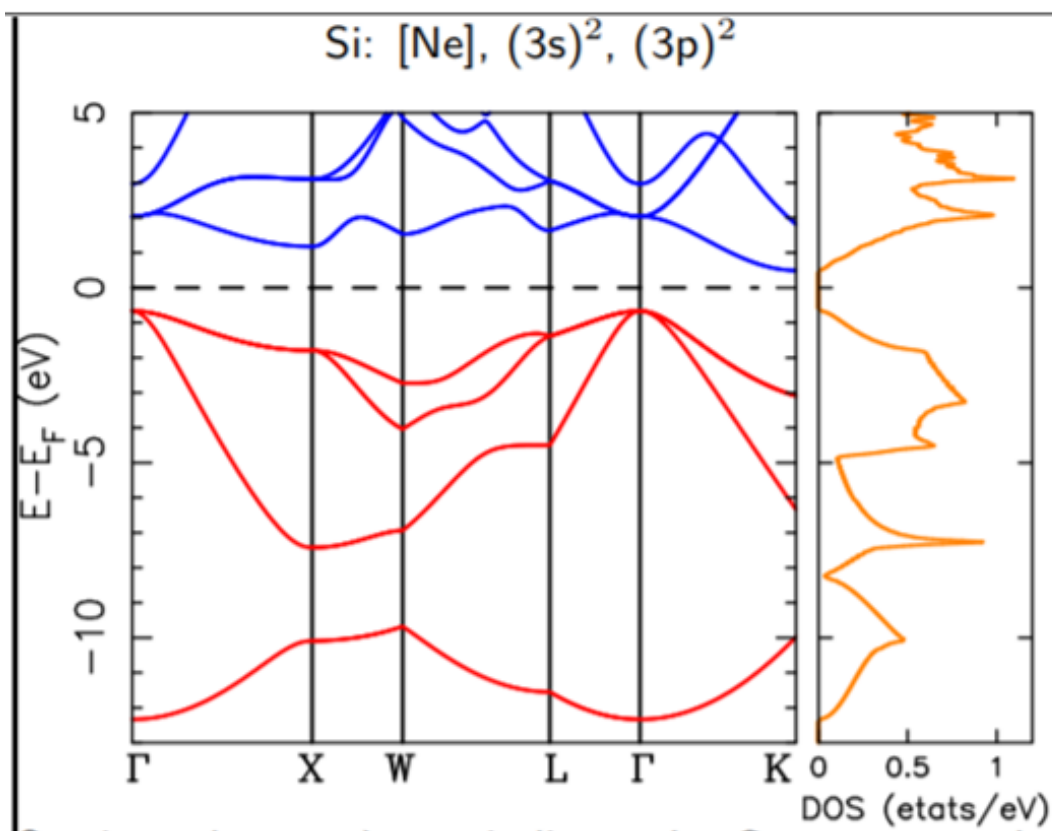
Ainsi, les métaux dont la conduction est assurée par des électrons s sont de meilleurs conducteurs que les métaux dont la conduction est assurée par des électrons d.

Cependant, si on augmente la température, le temps caractéristique de collision diminue : la conductivité diminue.

3.2 Propriété de conduction des semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau dont la bande de conduction et la bande de valence sont séparées par un écart énergétique. Les bandes sont soit pleines soit totalement vides : le matériau ne conduit pas l'électricité. Cependant ceci est vrai à 0K. Avec l'énergie thermique, certains électrons de la bande de valence peuvent peupler la bande de conduction : le matériau peut conduire l'électricité. Ainsi, plus la température est élevée, plus la conductivité sera élevée.

Exemple : silicium :



On parle de semi conducteur, lorsque l'écart énergétique est inférieur à 4eV. Si l'écart est plus grand, l'énergie thermique à température ambiante n'est pas suffisante : le matériau est isolant.

On peut également obtenir un matériau conducteur en réalisant des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction par un rayonnement électromagnétique

Exemple : silicium des panneaux photovoltaïques : la lumière permet de créer un champ électrique.

4 Dopage

cf White p323

Ex : silicium semi conducteur. Comment améliorer la conductivité

4.1 Dopage P et N

Dopage P : on substitue des atomes de silicium par des atomes d'aluminium : on dépeuple un peu la bande de valence : le matériau devient conducteur

Dopage N : on substitue des atomes de silicium par des atomes de phosphore : on peuple un peu la bande de conduction : le matériau devient conducteur.

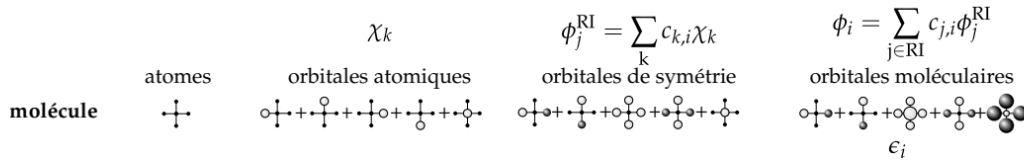
4.2 Jonction P/N

5 Conclusion

Ainsi, Au même titre que les diagrammes d'orbitales les diagrammes de bandes sont essentiel pour comprendre certaines propriétés des solides et notamment leurs propriétés électrique et optique. On a pu comprendre durant cette leçon à quoi était due la conduction électrique au sein du solide, en utilisant le modèle des bandes pour expliquer la différence de comportement entre les métaux et les semi-conducteurs.

Calculs

Dans le cours de théorie des groupes, on a vu comment construire des orbitales adaptées à la symétrie des molécules :

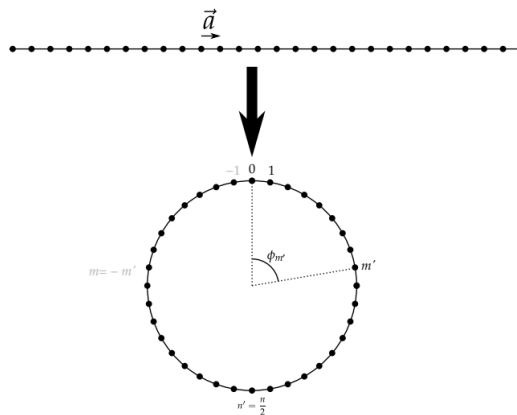


A partir des orbitales atomiques, on construit des orbitales de symétrie qui vont pouvoir construire les orbitales moléculaires d'énergie E_i . Dans le cas d'un solide, on a un nombre N d'atome en interaction : comment s'exprime alors l'énergie des orbitales moléculaires ?

5.1 Un modèle théorique : la chaîne d'hydrogène

5.1.1 Modèle

Considérons un système simple : une chaîne linéaire de N atomes d'hydrogène. Le nombre N étant très grand, on peut considérer que la chaîne forme un cercle : cette approximation n'est pas très forte et nous permet de négliger les effets de bords.



Dans la suite, on notera l'orbitale 1s du jème atome d'hydrogène : $|1s_j\rangle$

5.1.2 Orbitales de Bloch

On peut montrer, avec des arguments de théorie des groupes que les orbitales de symétrie de ce système s'écrivent :

$$|\Phi(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ijka} |1s_j\rangle \tag{2}$$

Avec $k = \frac{2\pi l}{Na}$ avec l un entier compris entre $-\frac{N}{2}$ et $\frac{N}{2}$. k est alors compris entre $-\frac{\pi}{a}$ et $\frac{\pi}{a}$: on se concentrera d'étudier le système dans cette zone appelée **zone de Brillouin**

$|\Phi\rangle$ est alors appelée **orbitale de Bloch**. Quelle est l'énergie associée à une orbitale de Bloch ? On doit résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}|\Phi(k)\rangle = E(k)|\Phi(k)\rangle \tag{3}$$

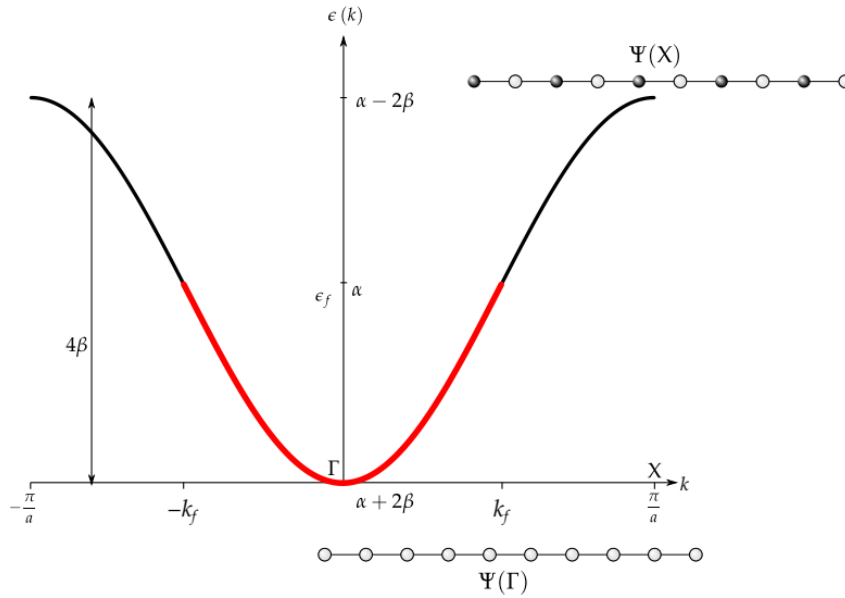
Avec H l'hamiltonien du système. Afin de déterminer cet hamiltonien, on va se placer dans l'approximation de Hückel :

$$\begin{aligned}\langle 1s_j | \hat{H} | 1s_j \rangle &= \alpha \\ \langle 1s_{j\pm 1} | \hat{H} | 1s_j \rangle &= \beta\end{aligned}$$

Calcul de l'énergie :

$$\begin{aligned}E(k) &= \langle \Phi(k) | \hat{H} | \Phi(k) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \langle \Phi(k) | \sum_{j=0}^N e^{ijka} \hat{H} | 1s_j \rangle \\ &= \frac{1}{N} \langle \sum_{p=0}^N e^{-ipka} 1s_p | \sum_{j=0}^N e^{ijka} \hat{H} | 1s_j \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{p=0}^N e^{-ipka} \sum_{j=0}^N e^{ijka} \langle 1s_p | \hat{H} | 1s_j \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{p=0}^N e^{-ipka} \sum_{j=0}^N e^{ijka} \langle 1s_p | (\alpha 1s_j + \beta 1s_{j-1} + \beta 1s_{j+1}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{p=0}^N e^{-ipka} \sum_{j=0}^N e^{ijka} (\alpha \delta_{p,j} + \beta \delta_{p,j+1} + \beta \delta_{p,j-1}) \\ &= \alpha \frac{1}{N} \sum_{p=0}^N e^{-ipka} e^{ipka} + \beta \frac{1}{N} \sum_{p=0}^N e^{-ipka} e^{i(p-1)ka} + \beta \frac{1}{N} \sum_{p=0}^N e^{-ipka} e^{i(p+1)ka} \\ &= \alpha + \beta e^{-ika} + \beta e^{ika} \\ &= \alpha + 2\beta \cos(ka)\end{aligned}$$

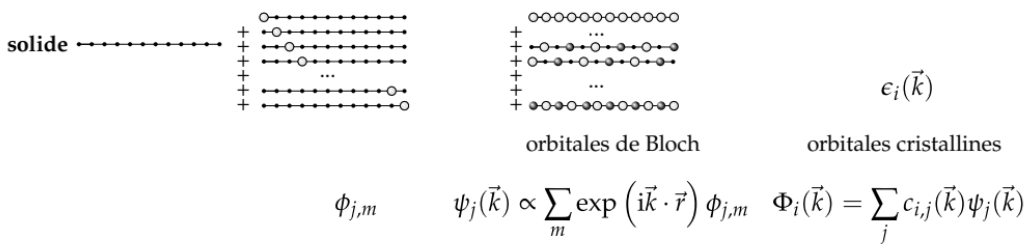
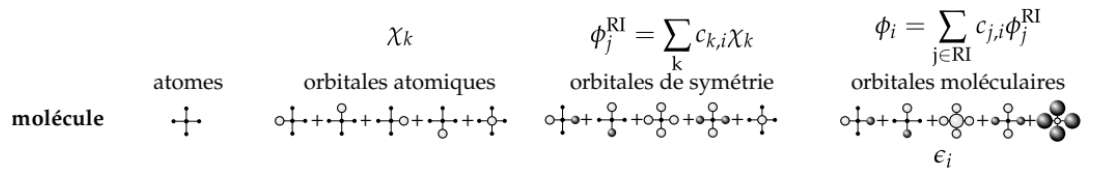
N étant très grand, on peut considérer que k prend des valeurs continue entre $-\frac{\pi}{a}$ et $\frac{\pi}{a}$ et représenter l'énergie de l'orbitale de Bloch en fonction de k .



On parle alors de **bande. Remplissage** : chaque hydrogène apporte un électron, avec la dégénérescence de spin, la bande peut accueillir 2N électrons. Ici la bande est à demi-remplie

Rq : La largeur de la bande dépend uniquement de β . Ainsi,

Ainsi, on a vu comment d'une base d'orbitale atomique, on peut remonter à l'énergie d'une orbitale de Bloch, adaptée à la symétrie du système. Une combinaison linéaire d'orbitale de Bloch formé à partir d'autres orbitales atomiques permet d'obtenir les orbitales cristallines du systèmes.



On considérera alors, par exemple pour un métal pur, les bandes générées par les orbitales s, p et d de valence.