

II - De la structure de bandes à la nature d'un matériau

Dans cette partie, on s'intéresse au spectre énergétique des électrons dans un cristal.

On sait que pour un atome isolé, les niveaux d'énergie sont quantifiés: ils prennent un ensemble de valeurs discrètes.

Nous allons voir que dans un cristal, l'énergie des électrons peut prendre ses valeurs dans des intervalles continus appelés bandes d'énergie. Certaines de ces bandes sont dites "interdites": les niveaux d'énergie associés sont inaccessibles.

On peut adopter, entre autres, deux points de vue pour comprendre cette structure de bandes:

① Modèle des liaisons fortes ("tight-binding") proche de la méthode CMOA utilisée en chimie pour établir des diagrammes d'OM.

ex: molécule H_2

orbitales liante et antiliante à partir de deux OA associées à la même énergie

→ pour un cristal à N atomes, on obtient un quasi continuum d'énergie (1 eV pour 10^{23} niveaux d'énergie, i.e. 10^{-23} eV entre deux niveaux).

② Modèle des électrons presque libres
→ développé dans la leçon.

1) Position du problème

Hamiltonien (l'énergie totale) d'un système à N_e électrons et N_i ions :

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e}}_{\text{énergie cinétique des } e^-} + \underbrace{\sum_{j=1}^{N_i} \frac{\hat{p}_j^2}{2M_j}}_{E_c \text{ des ions}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \sum_{i' \neq i} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}}_{\text{interactions } e^- - e^-}$$

$$+ \underbrace{\sum_i \sum_j w_{ij}(\vec{r}_i, \vec{R}_j)}_{\text{interaction } e^- - \text{ion}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_j \sum_{j' \neq j} w_{jj'}(\vec{R}_j, \vec{R}_{j'})}_{\text{interaction ion - ion}}$$

⇒ besoin d'approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger

* approximation de Born-Oppenheimer

les ions sont supposés fixes

$$\rightarrow \sum_{j=1}^{N_i} \frac{\hat{p}_j^2}{2M_j} \approx 0$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j' \neq j} w_{jj'}(\vec{R}_j, \vec{R}_{j'}) \approx \hat{U}_0 \text{ constante}$$

* modèle de Hartree-Fock-Slater

→ chaque électron voit un potentiel moyen $\hat{V}_m(\vec{r}_i)$.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{Ne} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + \hat{V}_m(\vec{r}_i) + \sum_j w_j(\vec{r}_i)$$

$$= \sum_{i=1}^{Ne} \hat{h}_i$$

Somme de Ne hamiltoniens indépendants
 → on se ramène à un problème à un électron dans un potentiel effectif.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

* modèle de Bloch-Brillouin

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$$

→ périodicité du réseau de Bravais

* conditions aux limites périodiques de Born - von Karman

$$\psi(x + L_x) = \psi(x) \quad (\text{en 1D})$$

$$L_x = Na$$

Théorème de Bloch (rappel) : la solution a la forme d'une fonction de Bloch.

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

↳ a la périodicité du réseau de Bravais

2) Relation centrale

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}))$$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (\psi(x + Lx) = \psi(x))$$

On injecte les formes de ψ et V dans l'équation de Schrödinger.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{q}'} V_{\vec{G}} c_{\vec{q}'} e^{i(\vec{q}' + \vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{q} = \vec{q}' + \vec{G} \quad = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{q}'} V_{\vec{G}} c_{\vec{q} - \vec{G}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} - E \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q} - \vec{G}} \right] = 0$$

$(e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}})_{\vec{q}}$ est une famille libre

$$\Rightarrow \forall \vec{q}, \left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} - E \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} c_{\vec{q} - \vec{G}} = 0$$

On peut écrire $\vec{q} = \vec{k} - \vec{G}$

↑ 1^{ère} zone de Brillouin

↗ réseau réciproque

$$\vec{G}'' = \vec{G}' + \vec{G}$$

$$\left(\frac{\hbar^2 |\vec{k} - \vec{G}|^2}{2m_e} - E \right) c_{\vec{k} - \vec{G}} + \sum_{\vec{G}''} V_{\vec{G}'' - \vec{G}} c_{\vec{k} - \vec{G}''} = 0 \quad (*)$$

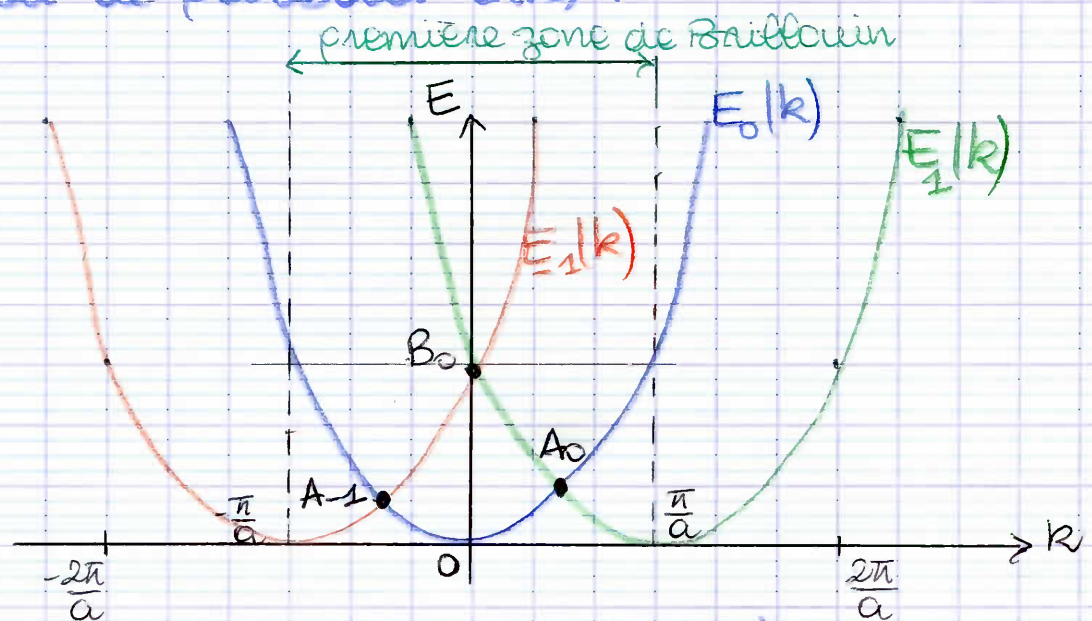
Remarques :

- on peut démontrer le théorème de Bloch à partir de ces relations et trouver

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

- $\hbar \vec{k} \neq \vec{p}$
- à $\vec{k}$ fixé, on trouve un nombre discret de valeurs d'énergie $E_n(k)$ avec n l'indice de bande
- sans potentiel perturbatif, on trouve un réseau de paraboles $E(k)$:



En 1D, $G_m = \frac{2\pi}{a} \cdot n \quad (n \in \mathbb{Z})$

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2 \left(k - \frac{2\pi}{a} n \right)^2}{2m_e}$$

3) levée de dégénérescence, bande interdite

On considère V petit et on applique la théorie des perturbations stationnaires (toujours en 1D).

$$\text{Dégénérescence : } \left(k - n_1 \frac{2\pi}{a}\right)^2 = \left(k - n_2 \frac{2\pi}{a}\right)^2$$

$$\uparrow$$

$$k = (n_1 + n_2) \frac{\pi}{a}$$

On doit diagonaliser H sur le sous-espace de dégénérescence (à deux dimensions) à partir de (*) :

$$\begin{cases} \left(\frac{\hbar^2 (k - G')^2}{2me} - E \right) C_{k-G'} + V_{G''-G'} C_{k-G''} = 0 \\ \left(\frac{\hbar^2 (k - G'')^2}{2me} - E \right) C_{k-G''} + V_{G'-G''} C_{k-G'} = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 (k - G')^2}{2me} - E & V_{G''-G'} \\ V_{G'-G''} & \frac{\hbar^2 (k - G'')^2}{2me} - E \end{vmatrix} = 0$$

exemple : point B_0

$$k = 0 \quad G'' - G' = \frac{4\pi}{a} = G_2$$

$$G' = G_1 = -\frac{2\pi}{a} \quad G'' = G_2 = \frac{2\pi}{a}$$

$$G'^2 = G''^2$$

$$\left(\frac{\hbar^2 G_1^2}{2m_e} - E_1\right)^2 - |V_{G_2}|^2 = 0$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2 G_1^2}{2m_e} \pm |V_{G_2}|$$

→ levée de dégénérescence avec une bande interdite de largeur $2|V_{G_2}|$
(voir figures Ashcroft)

4) Métal, isolant, semi-conducteur

Discussion à $T=0K$, énergie de Fermi

$T \neq 0K$, statistique de Fermi-Dirac

Exemples de semi-conducteurs

Si	$E_g = 1,17 \text{ eV}$	(Kittel p. 190)
Ge	$E_g = 0,744 \text{ eV}$	
GaAs	$E_g = 1,52 \text{ eV}$	

Exemple d'isolant