

#### 4.1 Introduction :

Le modèle des électrons libres s'applique avec succès aux métaux, mais il ne permet pas s'expliquer les propriétés électriques des semi-métaux, semi-conducteurs et isolants, l'approximation dans laquelle les électrons de valence ne sont pas soumis aux ions du solide n'est plus valable.

#### 4.2 Electrons presque libres :

Pour les électrons libres les valeurs permises de l'énergie sont distribuées de façons continue de 0 à  $\infty$ . Nous avons vu au chapitre 3 que :

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Les conditions aux limites périodiques de BVK, imposent :  $k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$ ,  $k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$  et  $k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$ , avec,  $n_x, n_y, n_z$  des entiers.

Les fonctions d'ondes des électrons libres sont de la forme :

$$\psi_k(\vec{r}) = A. e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Ce sont des ondes planes ou progressives (non stationnaires), la réflexion de Bragg intervient également pour les ondes associées aux électrons et conduit à l'apparition de bandes interdites. L'origine des bandes énergie peut être expliquée à l'aide d'un modèle simple d'un réseau linéaire de paramètre  $a$ , la relation de dispersion des énergies dans ce cas est donnée par :

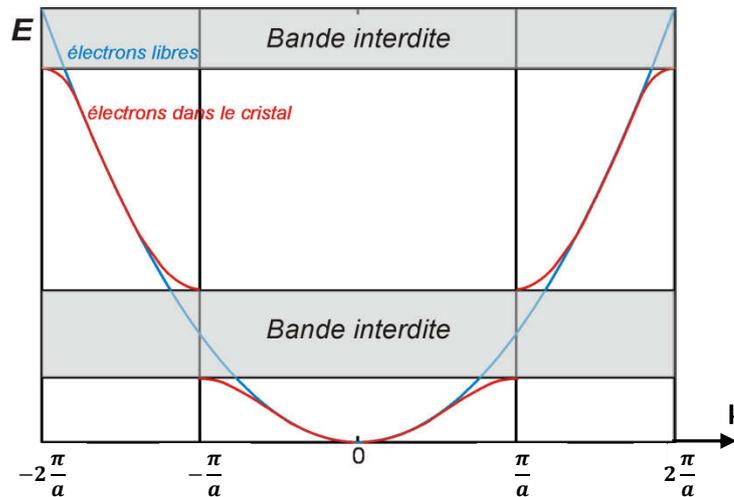
$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Lorsque la condition de diffraction est vérifiée :  $2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0$ , d'où ;  $\vec{k} = \pm \frac{\vec{G}}{2}$ , dans notre cas les vecteurs du réseau réciproque ont la forme :  $G = \frac{2\pi}{a} n$  ( $n$  : entier), ce qui donne :  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ ,

La première réflexion a lieu pour  $n = 1$ ,  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ , et l'apparition d'une bande interdite.

D'autres bandes interdites apparaissent pour  $k = \pm 2 \frac{\pi}{a}$ ,  $k = \pm 3 \frac{\pi}{a}$ ,... dont les largeurs ne sont pas identiques.

Pour les valeurs particulières de  $\pm \frac{\pi}{a}$ , les fonctions d'ondes des électrons ne sont pas de la forme :  $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{\pi}{a}x}$  et  $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{\pi}{a}x}$  comme pour les électrons libres, mais des ondes stationnaires qui se propagent vers la gauche, ensuite vers la droite, à cause des réflexions les deux ondes stationnaires différentes à partir des deux ondes  $e^{i\frac{\pi}{a}x}$  et  $e^{-i\frac{\pi}{a}x}$ .



**Fig.1** représentation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde pour un électron libre (bleu), pour un électron appartenant à un réseau linéaire monoatomique de paramètre a (rouge), la bande interdite est associée à la première réflexion de Bragg.

$$\begin{cases} \psi_+(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{\pi}{a}x} + \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{\pi}{a}x} \right) \\ \psi_-(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{\pi}{a}x} - \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{\pi}{a}x} \right) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \psi_+(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \\ \psi_-(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \end{cases}$$

### 4.3 Origine des bandes interdites :

Les fonctions d'onde  $\psi^+$  et  $\psi^-$  (deux ondes stationnaires, solution l'équation de Schrödinger, voir le cours précédent) accumulent les électrons dans des régions placées différemment, c'est l'origine de la bande interdite.

Pour les électrons libres, la fonction d'onde est  $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ , nous avons  $\rho = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-ikx} = \frac{1}{L}$ , la densité de charge est donc constante. Cette densité n'est pas constante pour des combinaisons linéaires d'ondes planes.

Pour l'onde  $\psi^+$ , nous avons  $\rho^+ = |\psi^+|^2 = \frac{2}{L} \cos^2 \frac{\pi}{a}x$ , qui accumule les charges négatives au voisinage des ions positifs situés en  $x = 0, a, 2a, \dots$  où l'énergie potentielle est minimale (voir figure). Par contre, pour la densité de charge,  $\rho^- = |\psi^-|^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi}{a}x$  nous avons une répartition des électrons à mi-chemin entre les ions, c'est-à-dire loin des ions (voir figure.2).

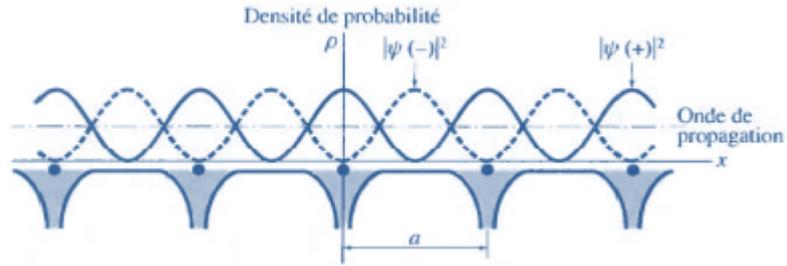


Fig.2 Distribution de la densité électronique dans le réseau pour  $|\psi^+|^2$ ,  $|\psi^-|^2$  et pour une onde de propagation.

Le potentiel périodique du réseau agit comme perturbation, qui a pour conséquence de lever la dégénérescence des états  $\psi^+$  et  $\psi^-$ .

L'énergie potentielle est faible par rapport à l'énergie cinétique, et par l'application le théorème de perturbation, les énergies  $\Delta E^+$  et  $\Delta E^-$  pour les états  $\psi^+$  et  $\psi^-$  sont données par :

$$\begin{cases} \Delta E^+ = \int_0^L |\psi^+|^2 u(x) dx \\ \Delta E^- = \int_0^L |\psi^-|^2 u(x) dx \end{cases}$$

$u(x)$  est l'énergie potentielle dans le cristal est  $u(x) = 2u \cos \frac{2\pi}{a}x < 0$ .

Après intégration on obtient,

$$\begin{cases} \Delta E^+ = u < 0 \\ \Delta E^- = -u > 0 \end{cases}$$

On remarque que l'énergie de l'état  $\Psi^+$  diminue de  $|u|$  par rapport à l'énergie non perturbée

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2.$$

de même, l'état  $\psi^-$  augmente de  $|u|$  par rapport à l'énergie non perturbée  $E_0$ . La diminution et augmentation de l'énergie sont les conséquences de l'interaction électron-ions,  $|\Delta E^\pm| = \frac{1}{2} E_g$  qui est la demi-largeur de la bande interdite (gap), elle correspond au premier coefficient de Fourier du développement de l'énergie potentielle  $u(x) = \sum_G U_G e^{iG \cdot x}$ , c'est-à-dire pour  $n = 1$ ,  $G = \pm \frac{2\pi}{a}$ , on obtient :

$$u(x) = U_{\frac{2\pi}{a}} e^{i\frac{2\pi}{a}x} + U_{-\frac{2\pi}{a}} e^{-i\frac{2\pi}{a}x},$$

avec,  $U_{\frac{2\pi}{a}} = U_{-\frac{2\pi}{a}} = U$ , on obtient,  $u(x) = 2 \cdot U \cdot \cos \frac{2\pi}{a} x$

Lorsque le vecteur  $\vec{k}$  des fonctions  $\psi_+(x)$  et  $\psi_-(x)$  est différent des valeurs  $\frac{\vec{G}}{2}$ , l'énergie de perturbation est nulle.

$$\Delta E = \int_0^L \frac{2}{L} \cos^2 kx \cdot 2u \cdot \cos \frac{2\pi}{a} x dx = \int_0^L \frac{2}{L} \sin^2 kx \cdot 2u \cdot \cos \frac{2\pi}{a} x dx = 0$$

**Exercice** : démontrez le résultat pour  $k = \frac{2\pi}{L} n$ , avec  $L = N \cdot a$  (la longueur de la chaîne)

En considérant que dans la chaîne il y a un électron de valence par atome (nombre d'électrons = nombre d'atomes),

$$N = 2 \int_0^{E_F} n(E) dE$$

d'autre part nous avons montré dans le chapitre 3 que:  $n(E) = \frac{1}{2} E_0^{-\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}}$ , avec  $E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2$

d'où,

$$E_F = E_0 \left(\frac{N}{2}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2$$

Finalement,

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (k_F)^2, \text{ avec } k_F = \frac{\pi}{2a}$$

La limite de la 1ère zone de Brillouin est  $\pm \frac{\pi}{a}$ , tout les états sont inclus dans la 1ère Z.B, qui n'est que partiellement remplie et la chaîne est métallique.

Si la chaîne contient deux électrons par atomes, le nombre d'électrons = 2 nombre d'atomes, d'où ;

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2 \cdot N \cdot \pi}{N \cdot a \cdot 2}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

Finalement,

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (k_F)^2$$

Tous les électrons sont exactement inclus dans la 1ère zone de Brillouin les états électroniques sont :

Soit difficile : gap faible, la chaîne est semi-conducteur, soit impossible : gap fort la chaîne est isolante.

Si la chaîne contient 3 électrons par atomes, on aura :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi}{2a} \right)^2, \text{ avec } k_F = \frac{3\pi}{2a}$$

La 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin est complètement remplie et la 2<sup>ème</sup> zone n'est que partiellement occupée. Le niveau de Fermi est situé entre le premier gap et le 2<sup>ème</sup>, la chaîne est métallique.

#### 4.4 Transition de Peierls :

Quand la chaîne contient un électron par atome, elle est métallique avec  $k_F = \frac{\pi}{2a}$ . Il arrive que deux types de liaisons s'établissent alternativement dans la chaîne, cet effet à pour conséquence de doubler la période de la chaîne (période  $2a$ ), car la maille élémentaire contient 2 atomes dans ce cas : la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin est :  $-\frac{\pi}{2a} \rightarrow +\frac{\pi}{2a}$ .

Etant donné que  $k_F = \frac{\pi}{2a}$ , dont les électrons occupent exactement la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin, et la chaîne devient semi-conducteur ou isolant suivant  $E_g$  (gap), ce phénomène porte le nom de transition de Peierls.