

But de cette série : comprendre et appliquer la méthode des liaisons fortes

1. Liaisons fortes : cristal fcc

Considérer un cristal ayant une structure cubique à faces centrées (fcc) ; a est le paramètre de la maille conventionnelle (côté du cube). Il y a un atome par maille primitive et chaque atome possède un électron de valence de type s .

On se réfère au paragraphe 5.5.3 du polycopié où on a obtenu l'expression suivante (avec E_0 l'énergie de l'orbitale atomique) :

$$E(\mathbf{k}) \cong E_0 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \gamma(\mathbf{R})$$

où on a négligé l'intégrale de recouvrement pour des atomes sur sites différents, et l'intégrale de champ cristallin.

- (a) En considérant que l'intégrale de transfert $\gamma(\mathbf{R})$ est non nulle seulement entre les atomes les plus proches voisins, trouver l'expression pour la bande d'énergie $E(\mathbf{k})$ dérivée des orbitales s .

Indication 1 : Esquisser la structure du cristal et, une fois choisi un atome comme origine, trouver les coordonnées des atomes plus proches voisins.

Indication 2 : Pour calculer l'expression de $E(\mathbf{k})$, considérer d'abord les atomes plus proches voisins contenus dans le plan xy . Ensuite, déduire l'expression complète pour $E(\mathbf{k})$ à l'aide de considérations sur la symétrie du système.

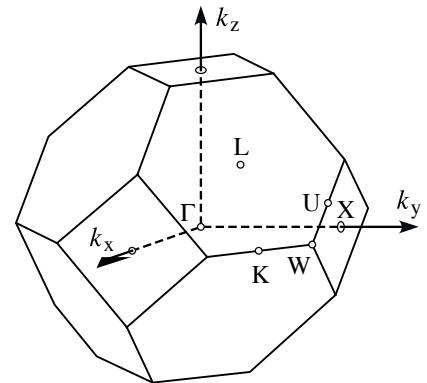
- (b) Tracer $E(\mathbf{k})$ selon le chemin $\Gamma X W K \Gamma$ (voir série 4), dans l'hypothèse que les bandes sont monotones entre les points à haute symétrie.

Coordonnées :

$$\Gamma = (0, 0, 0), \quad L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right),$$

$$X = \frac{2\pi}{a} (0, 1, 0), \quad W = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, 1, 0 \right),$$

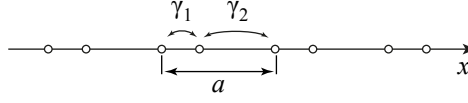
$$K = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \right).$$



- (c) Trouver la largeur de la bande.
- (d) En effectuant un développement limité, montrer que $E(\mathbf{k})$ est quadratique en \mathbf{k} autour du point Γ .

2. Liaisons fortes : système unidimensionnel, deux atomes par maille primitive

Considérer une chaîne unidimensionnelle d'atomes avec une constante de réseau a et deux atomes identiques ($i = 1, 2$) par maille primitive.



Pour chaque atome, on considère une orbitale atomique ϕ_i telle que

$$H_{at}|\phi_i\rangle = E_0|\phi_i\rangle \quad \text{avec } i = 1, 2 \quad \text{et} \quad \langle\phi_i|\phi_i\rangle = 1$$

On définit la base d'états de Bloch localisés sur les sous-réseaux formés par les 2 atomes de la maille primitive :

$$\begin{cases} \psi_1^k(r) &= \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_R e^{ikR} \phi_1(r - R) \\ \psi_2^k(r) &= \frac{1}{\sqrt{N_R}} \sum_R e^{ikR} \phi_2(r - R) \end{cases}$$

où $\phi_1(r)$ et $\phi_2(r)$ sont les fonctions d'onde de l'orbitale localisée sur le premier et le deuxième atome de la maille primitive, respectivement, et N_R est le nombre de mailles.

Dans cette base, l'Hamiltonien est une matrice 2×2 , dont les éléments sont :

$$H_{ij}(k) = \langle\psi_i^k|H_{at} + \Delta U|\psi_j^k\rangle, \quad \text{avec } i, j = 1, 2 \quad \text{et tels que } H_{ij} = H_{ji}^*$$

Hypothèses :

On néglige les termes de recouvrement pour des atomes différents : $\int \phi_i^*(r)\phi_i(r - R)dr = 0$ pour $R \neq 0$, et $\int \phi_i^*(r)\phi_j(r - R)dr = 0 \quad \forall R$.

On néglige le terme de champ cristallin : $\int \phi_i^*(r)\Delta U\phi_i(r)dr = 0$

On définit les intégrales de transfert, où $|\gamma_1| > |\gamma_2|$:

$$\gamma_1 = \gamma(R = 0) = \int \phi_1^*(r)\Delta U\phi_2(r)dr = -|\gamma_1|$$

$$\gamma_2 = \gamma(R = a) = \int \phi_1^*(r)\Delta U\phi_2(r - a)dr = -|\gamma_2|$$

On néglige toutes les autres intégrales de transfert.

- (a) Montrer que l'Hamiltonien des liaisons fortes relatif à l'orbitale s considérée est de la forme :

$$H(k) = \begin{bmatrix} E_0 & \gamma_1 + \gamma_2 e^{ika} \\ \gamma_1 + \gamma_2 e^{-ika} & E_0 \end{bmatrix}$$

Indications : Remarquer que

$$\sum_{R, R'} e^{ik \cdot (R' - R)} \int \phi_i^*(r - R) H \phi_j(r - R') dr = N_R \sum_R e^{ik \cdot R} \int \phi_i^*(r) H \phi_j(r - R) dr$$

et que la plupart des termes de la somme s'annulent quand on applique les conditions données précédemment sur les intégrales de recouvrement et de transfert.

- (b) Les bandes correspondent aux valeurs propres de l'Hamiltonien $H(k)$. Résoudre l'équation $\text{Det}(H(k) - \lambda) = 0$ pour trouver l'expression pour les bandes, $E(k)$.
- (c) Représenter graphiquement les bandes trouvées au point précédent.
- (d) Dans l'hypothèse où chaque atome possède un électron dans l'orbitale s , déterminer si le système est un conducteur ou un isolant. Justifier la réponse et trouver la largeur de la bande interdite.

1. Liaisons fortes : cristal fcc

- (a) En négligeant α , β et en se limitant aux premiers (plus proches) voisins (nearest neighbors nn) :

$$E(\mathbf{k}) \cong E_0 + \sum_{\mathbf{R}_{nn}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{nn}} \gamma(\mathbf{R}_{nn})$$

Ici E_0 est l'énergie de l'orbitale atomique à partir de laquelle on construit la bande.

Les 12 vecteurs qui repèrent les premiers voisins sont :

$$\begin{aligned} \text{plan } xy : \quad \mathbf{R}_{1,2} &= \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0); & \mathbf{R}_{3,4} &= \frac{a}{2}(\pm 1, \mp 1, 0) \\ \text{plan } yz : \quad \mathbf{R}_{5,6} &= \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1); & \mathbf{R}_{7,8} &= \frac{a}{2}(0, \pm 1, \mp 1) \\ \text{plan } xz : \quad \mathbf{R}_{9,10} &= \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1); & \mathbf{R}_{11,12} &= \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \mp 1) \end{aligned}$$

Remarque : ces vecteurs sont bien des vecteurs du réseau de Bravais fcc.

Grâce à la symétrie d'inversion : $\gamma(\mathbf{R}) = \gamma(-\mathbf{R})$. De plus, comme on considère une orbitale s , uniquement la norme de \mathbf{R} compte. Donc on peut poser $\gamma(\mathbf{R}) = -|\gamma|$ pour le \mathbf{R} correspondant aux nn . Note : comme on considère une orbitale s , l'intégrale de transfert sera négative.

Si on considère d'abord les atomes dans le plan xy :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}_{nn,xy}} &= -|\gamma| \left[\left(e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{ik_y \frac{a}{2}} \right) + \left(e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{a}{2}} \right) + \left(e^{-ik_x \frac{a}{2}} e^{ik_y \frac{a}{2}} \right) + \left(e^{-ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{a}{2}} \right) \right] \\ &= -|\gamma| \left[e^{ik_x \frac{a}{2}} \left(e^{ik_y \frac{a}{2}} + e^{-ik_y \frac{a}{2}} \right) + e^{-ik_x \frac{a}{2}} \left(e^{ik_y \frac{a}{2}} + e^{-ik_y \frac{a}{2}} \right) \right] \\ &= -|\gamma| \left[e^{ik_x \frac{a}{2}} 2 \cos(k_y \frac{a}{2}) + e^{-ik_x \frac{a}{2}} 2 \cos(k_y \frac{a}{2}) \right] \\ &= -4|\gamma| \cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) \end{aligned}$$

En considérant qu'il y a des termes équivalents provenant des premiers voisins dans le plan yz et dans le plan xz , on obtient :

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - 4|\gamma| \left[\cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) + \cos(k_y \frac{a}{2}) \cos(k_z \frac{a}{2}) + \cos(k_x \frac{a}{2}) \cos(k_z \frac{a}{2}) \right]$$

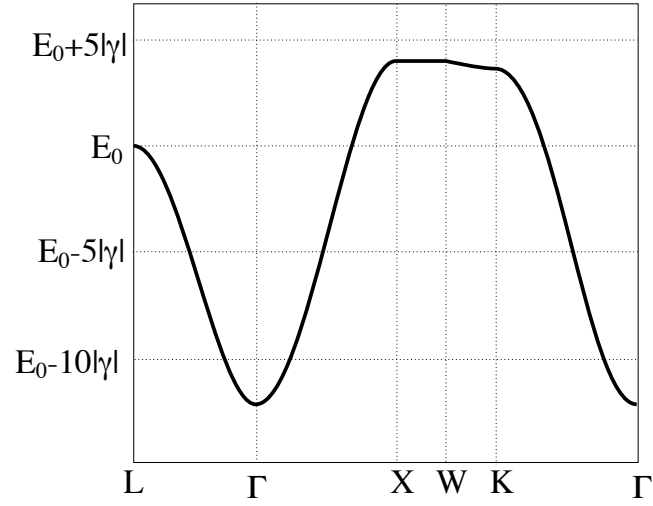
(b)

$$E(\Gamma) = E_0 - 4|\gamma| [1 + 1 + 1] = E_0 - 12|\gamma|$$

$$E(L) = E_0 - 4|\gamma| \left[\cos\left(\frac{2\pi}{a} \frac{1}{2} \frac{a}{2}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a} \frac{1}{2} \frac{a}{2}\right) \cdot 3 \right] = E_0 - 4|\gamma| \left[\cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot 3 \right] = E_0$$

$$E(W) = E_0 - 4|\gamma| \left[\cos\left(\frac{2\pi}{a} \frac{1}{2} \frac{a}{2}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a} \frac{a}{2}\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a} \frac{1}{2} \frac{a}{2}\right) \cdot 1 + \cos\left(\frac{2\pi}{a} \frac{a}{2}\right) \cdot 1 \right] = E_0 - 4|\gamma| [-1] = E_0 + 4|\gamma|$$

$$E(K) = E_0 - 4|\gamma| \left[\cos\left(\frac{2\pi}{a} \frac{3}{4} \frac{a}{2}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a} \frac{3}{4} \frac{a}{2}\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a} \frac{3}{4} \frac{a}{2}\right) \cdot 1 \cdot 2 \right] = E_0 - 4|\gamma| \left[\frac{1}{2} - \sqrt{2} \right] \approx E_0 + 3.6|\gamma|$$



- (c) La largeur de la bande est égale à $E(X) - E(\Gamma) = 16|\gamma|$.
- (d) En effectuant un développement limité autour du point $\Gamma = (k_x, k_y, k_z) = (0, 0, 0)$, on montre que, dans la limite de faibles ka , $E(\mathbf{k})$ est indépendante de la direction de \mathbf{k} :

$$E(\mathbf{k}) \approx$$

$$\begin{aligned}
 & E_0 - 4|\gamma| \left[\left(1 - \frac{k_x^2 a^2}{8}\right) \left(1 - \frac{k_y^2 a^2}{8}\right) + \left(1 - \frac{k_y^2 a^2}{8}\right) \left(1 - \frac{k_z^2 a^2}{8}\right) + \left(1 - \frac{k_x^2 a^2}{8}\right) \left(1 - \frac{k_z^2 a^2}{8}\right) \right] \\
 & \approx E_0 - 4|\gamma| \left[3 - \frac{1}{4} k^2 a^2 \right] \\
 & = E_0 - 12|\gamma| + |\gamma| k^2 a^2
 \end{aligned}$$

2. Liaisons fortes : système unidimensionnel, deux atomes par maille primitive

- (a) Avec les expressions pour les fonctions de Bloch on peut écrire l'expression générale pour les termes de la matrice :

$$H_{ij}(k) = \frac{1}{N_R} \sum_{RR'} \int e^{ik(R'-R)} \phi_i^*(r-R) (H_{\text{at}} + \Delta U) \phi_j(r-R') dr$$

Avec l'expression qui tient compte de la périodicité du système, on peut éliminer une somme :

$$H_{ij}(k) = \sum_R e^{ikR} \int \phi_i^*(r) (H_{\text{at}} + \Delta U) \phi_j(r-R) dr.$$

On considère d'abord les termes du type

$$\begin{aligned} H_{ii}(k) &= \sum_R e^{ikR} \int \phi_i^*(r) (H_{\text{at}} + \Delta U) \phi_i(r-R) dr \\ &= \sum_R e^{ikR} \int \phi_i^*(r) H_{\text{at}} \phi_i(r-R) dr + \sum_R e^{ikR} \int \phi_i^*(r) \Delta U \phi_i(r-R) dr \\ &= E_0 \sum_R e^{ikR} \int \phi_i^*(r) \phi_i(r-R) dr + 0 \\ &= E_0 \end{aligned}$$

puisque :

- i) le seul terme de la première somme qui est non-nul est celui pour $R = 0$ (hypothèse intégrale de recouvrement = 0 si $R \neq 0$) ;
- ii) dans la deuxième somme, les atomes de même type (deux atomes type 1 ou deux atomes type 2) ne sont jamais premiers voisins, et donc l'intégrale de la deuxième somme pour $R \neq 0$ (intégrale de transfert) est nulle, et on néglige l'intégrale de champ cristallin qui correspond au terme de la somme avec $R = 0$.

Ensuite, on considère les termes du type

$$\begin{aligned} H_{ij}(k) &= \sum_R e^{ikR} \int \phi_i^*(r) (H_{\text{at}} + \Delta U) \phi_j(r-R) dr \\ &= \sum_R e^{ikR} \int \phi_i^*(r) H_{\text{at}} \phi_j(r-R) dr + \sum_R e^{ikR} \int \phi_i^*(r) \Delta U \phi_j(r-R) dr \\ &= E_0 \sum_R e^{ikR} \int \phi_i^*(r) \phi_j(r-R) dr + \int \phi_i^*(r) \Delta U \phi_j(r) dr + e^{ika} \int \phi_i^*(r) \Delta U \phi_j(r-a) dr \\ &= 0 + \gamma_1 + \gamma_2 e^{ika} \end{aligned}$$

puisque :

- i) dans la première somme, on néglige l'intégrale de recouvrement pour atomes différents ;
- ii) dans la deuxième somme, il y a seulement deux termes qui sont non nuls, et qui correspondent aux intégrales de transfert pour $R = 0$ (atome type 1 avec atome type 2 dans la même maille) et pour $R = a$ (atome 1 avec atome type 2 de la maille suivante).

En résumé :

$$H_{11}(k) = H_{22}(k) = E_0$$

et

$$H_{12}(k) = H_{21}^*(k) = \gamma_1 + \gamma_2 e^{ika},$$

On trouve bien l'expression demandée :

$$H(k) = \begin{bmatrix} E_0 & \gamma_1 + \gamma_2 e^{ika} \\ \gamma_1 + \gamma_2 e^{-ika} & E_0 \end{bmatrix}$$

- (b) Les bandes correspondent aux valeurs propres de l'Hamiltonien $H(k)$. On les obtient comme solution de l'équation $\text{Det}(H(k) - \lambda) = 0$:

$$\begin{vmatrix} E_0 - \lambda & \gamma_1 + \gamma_2 e^{ika} \\ \gamma_1 + \gamma_2 e^{-ika} & E_0 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(E_0 - \lambda)^2 - (\gamma_1 + \gamma_2 e^{ika})(\gamma_1 + \gamma_2 e^{-ika}) = 0$$

$$(E_0 - \lambda)^2 - \gamma_1^2 - \gamma_2^2 - 2\gamma_1\gamma_2 \cos ka = 0$$

$$(E_0 - \lambda) = \pm \sqrt{\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + 2\gamma_1\gamma_2 \cos ka}$$

Les deux bandes sont données par

$$E_{\pm}(k) = E_0 \pm \sqrt{\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + 2\gamma_1\gamma_2 \cos ka}$$

- (c) Avec les expressions trouvées en (b), on peut évaluer les bandes aux points à haute symétrie de la première ZB :

pour $k = 0$, $\cos(ka) = 1 \rightarrow$

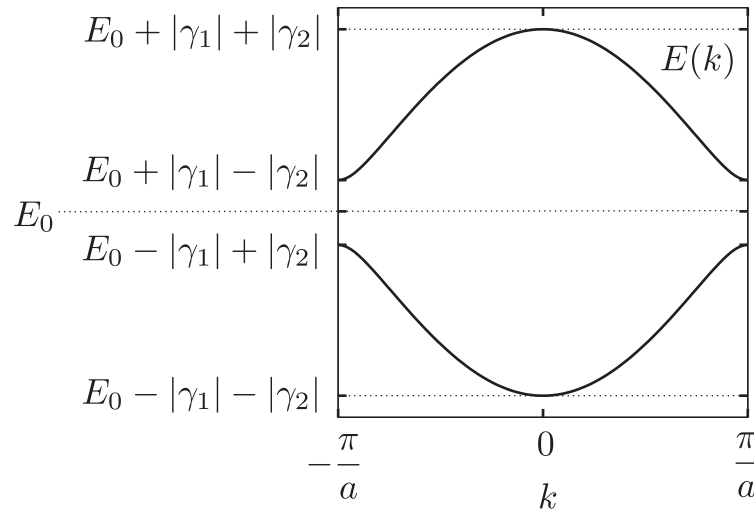
$$E_+(0) = E_0 + \gamma_1 + \gamma_2 = E_0 + |\gamma_1| + |\gamma_2|$$

$$E_-(0) = E_0 - \gamma_1 - \gamma_2 = E_0 - |\gamma_1| - |\gamma_2|$$

pour $k = \pi/a$, $\cos(ka) = -1 \rightarrow$

$$E_+(\pi/a) = E_0 + \gamma_1 - \gamma_2 = E_0 + |\gamma_1| - |\gamma_2|$$

$$E_-(\pi/a) = E_0 - \gamma_1 + \gamma_2 = E_0 - |\gamma_1| + |\gamma_2|$$



- (d) Avec un électron par atome, seulement la bande inférieure est remplie : N_R valeurs k dans la 1ZB, $2N_R$ places en considérant le spin ; avec 1 électron par atome on a $2N_R$ électrons à placer, donc on remplit la première bande. Le système est un isolant, avec gap situé en $k = \pi/a$. La valeur de la bande interdite (gap) est donnée par :

$$E_g = |E_+(\pi/a) - E_-(\pi/a)| = 2(|\gamma_1| - |\gamma_2|).$$