

Méthode des liaisons fortes : bandes π du graphène

Le graphène est un système bidimensionnel composé d'atomes de carbone arrangés dans une structure à nid d'abeille. La maille primitive du graphène (paramètre de maille a) comporte deux atomes de carbone (voir schéma ci-dessous) que nous noterons A et B . Pour le réseau de Bravais, nous utiliserons les vecteurs primitifs suivants : $\mathbf{a}_1 = a(1, 0)$ et $\mathbf{a}_2 = a(-1/2, \sqrt{3}/2)$, où $a = 2.46 \text{ \AA}$.

Le réseau du graphène peut se décomposer en deux sous-réseaux A et B formés à partir des atomes A et B de la maille élémentaire. Les sites de types A (noirs) sont situés en $\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, et les sites de types B (blancs) en $\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + \mathbf{r}_{AB}$, où $\mathbf{r}_{AB} = a(0, 1/\sqrt{3})$.

Note : l'ensemble des sites de type A constitue un réseau de Bravais, comme l'ensemble des sites de type B , alors que le réseau en nid d'abeille n'est pas un réseau de Bravais.

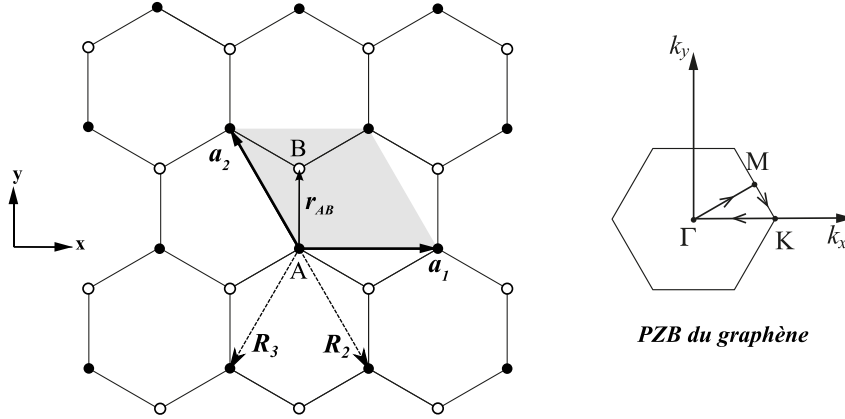


FIGURE 1 – Réseau et première zone de Brillouin du graphène

Parmi les quatre ($2s^2 2p^2$) électrons de valence de chaque atome de carbone, trois participent à des liaisons dans le plan. Nous considérerons seulement le quatrième électron qui se trouve dans une orbitale de type p_z . La fonction d'onde associée à cette orbitale est notée $\phi_p(\mathbf{r})$. Elle est telle que :

$$H_{at}|\phi_p\rangle = \varepsilon_p|\phi_p\rangle \quad \text{avec} \quad \langle\phi_p|\phi_p\rangle = 1$$

La méthode des liaisons fortes consiste à décomposer la fonction d'onde à un électron sur une base de fonctions d'onde atomiques. Ici nous séparons donc la structure entre les deux sous-réseaux A et B et nous introduisons la base orthonormée formée à partir des fonctions de Bloch ($\phi_A^{\mathbf{k}}, \phi_B^{\mathbf{k}}$) localisées sur chaque sous-réseau :

$$\begin{cases} \phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathbf{R}}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ \phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathbf{R}}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}_{AB})} \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{AB} - \mathbf{R}) \end{cases}$$

où \mathbf{R} est un vecteur du réseau de Bravais et $N_{\mathbf{R}}$ est le nombre de mailles. $\phi_A^{\mathbf{k}}$ et $\phi_B^{\mathbf{k}}$ sont normalisées ($\langle\phi_A^{\mathbf{k}}|\phi_A^{\mathbf{k}}\rangle = \langle\phi_B^{\mathbf{k}}|\phi_B^{\mathbf{k}}\rangle = 1$) et on néglige les recouvrements entre les orbitales positionnées sur des sites différents, ce qui implique $\langle\phi_A^{\mathbf{k}}|\phi_B^{\mathbf{k}}\rangle = 0$.

Dans cette base :

- une fonction d'onde de Bloch à un électron s'écrit : $\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = a^{\mathbf{k}}\phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + b^{\mathbf{k}}\phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ et peut être représentée par le vecteur :

$$\psi^{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} a^{\mathbf{k}} \\ b^{\mathbf{k}} \end{pmatrix},$$

- l'hamiltonien est représenté par une matrice de la forme :

$$H^{\mathbf{k}} = \begin{bmatrix} \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | H | \phi_A^{\mathbf{k}} \rangle & \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | H | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \\ \langle \phi_B^{\mathbf{k}} | H | \phi_A^{\mathbf{k}} \rangle & \langle \phi_B^{\mathbf{k}} | H | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_A^{\mathbf{k}} & \Delta^{\mathbf{k}} \\ \Delta^{\mathbf{k}*} & \varepsilon_B^{\mathbf{k}} \end{bmatrix}$$

où $H = H_{\text{at}} + \Delta V$,

- l'équation de Schrödinger $H^{\mathbf{k}}\psi^{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k})\psi^{\mathbf{k}}$ se réduit à l'équation aux valeurs propres :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_A^{\mathbf{k}} & \Delta^{\mathbf{k}} \\ \Delta^{\mathbf{k}*} & \varepsilon_B^{\mathbf{k}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a^{\mathbf{k}} \\ b^{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} a^{\mathbf{k}} \\ b^{\mathbf{k}} \end{pmatrix}.$$

Pour trouver la relation de dispersion $E(\mathbf{k})$, on cherche à résoudre cette équation dans l'approximation des premiers voisins avec les conditions suivantes :

1. On considère que l'intégrale de transfert $\gamma(\mathbf{r}) = \int \phi_p^*(\mathbf{r}') \Delta V \phi_p(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}'$ définie entre deux sites distants de \mathbf{r} est non-nulle uniquement entre les sites A et B plus proches (premiers) voisins. Pour deux sites A et B premiers voisins, on pose $\gamma(\mathbf{r}) = -\gamma$.
2. On néglige le terme de champ cristallin : $\langle \phi_p | \Delta V | \phi_p \rangle = 0$.
3. On néglige les termes de recouvrement entre orbitales p positionnées sur des sites différents : $\int \phi_p^*(\mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{x}) d\mathbf{r} = 0$ pour $\mathbf{x} \neq \mathbf{0}$.

- (a) Montrer que :

$$\varepsilon_A^{\mathbf{k}} = \varepsilon_B^{\mathbf{k}} = \varepsilon_p.$$

Indication : remarquer que

$$\sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \int \phi_p^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) H \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}') d\mathbf{r} = N_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \phi_p^*(\mathbf{r}) H \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

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) Montrer que :

$$\Delta^{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{d}_i} \gamma e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_i},$$

où les vecteurs \mathbf{d}_i correspondent aux trois vecteurs liant le site A de la maille primitive à ses trois premiers voisins de type B .

Indication : remarquer que les trois premiers voisins du site A appartiennent à des mailles différentes et sont séparés du site A par les trois vecteurs $\mathbf{d}_i = \mathbf{r}_{AB} + \mathbf{R}_i$ ($i = 1, 3$), où $\mathbf{R}_1 = \mathbf{0}$, $\mathbf{R}_2 = -\mathbf{a}_2$ et $\mathbf{R}_3 = -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$. Dans l'approximation des premiers voisins, les intégrales de transfert sont non-nulles uniquement entre les sites séparés par l'un de ces 3 vecteurs.

- (c) Calculer les trois vecteurs \mathbf{d}_i . En déduire que :

$$\Delta^{\mathbf{k}} = -\gamma \left(e^{i \frac{k_y a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-i \frac{k_y a}{2\sqrt{3}}} \cos \frac{k_x a}{2} \right).$$

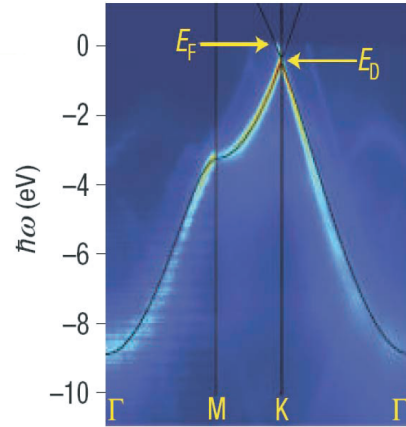
(d) Trouver les valeurs propres de la matrice $H^{\mathbf{k}}$ et montrer que :

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_p \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos^2 \frac{k_x a}{2} + 4 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a \sqrt{3}}{2}}.$$

(e) Calculer l'énergie aux points Γ , M et K de la PZB, où $\Gamma = (0,0)$, $M = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}})$ et $K = \frac{2\pi}{a}(\frac{2}{3}, 0)$. En supposant que la variation de l'énergie avec \mathbf{k} entre ces points est monotone, tracer qualitativement E en fonction de \mathbf{k} le long du chemin $\Gamma MK\Gamma$.

(f) Pour modéliser ce système, nous considérons les conditions aux limites de Born von Karman. Donner le nombre de vecteurs \mathbf{k} possibles dans la PZB. En déduire la position du niveau de Fermi par rapport à ε_p à $T = 0$.

(g) D'après la mesure par photoémission de la relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ montrée à la figure ci-contre, estimer la valeur de γ . [A. Bostwick et al., Nature Physics **3**, 36 (2007)]



(a)

$$\begin{aligned}
\varepsilon_A^{\mathbf{k}} &= \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | H | \phi_A^{\mathbf{k}} \rangle = \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | H_{\text{at}} + \Delta V | \phi_A^{\mathbf{k}} \rangle \\
&= \frac{1}{N_{\mathbf{R}}} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \int \phi_p^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) (H_{\text{at}} + \Delta V) \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}') d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \phi_p^*(\mathbf{r}) (H_{\text{at}} + \Delta V) \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}.
\end{aligned}$$

Les intégrales $\int \phi_p^*(\mathbf{r}) \Delta V \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$ sont nulles car on néglige le champ cristallin (cas $\mathbf{R} = 0$) et les intégrales de transfert entre sites non premiers voisins (cas $\mathbf{R} \neq 0$). Il reste à évaluer :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_A^{\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \phi_p^*(\mathbf{r}) H_{\text{at}} \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\
&= \varepsilon_p \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \phi_p^*(\mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}
\end{aligned}$$

Les intégrales $\int \phi_p^*(\mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$ sont nulles pour $\mathbf{R} \neq 0$ car on néglige les recouvrements entre les orbitales positionnées sur des sites différents. Pour le cas $\mathbf{R} = 0$, la condition de normalisation de l'orbitale ϕ_p donne $\int \phi_p^*(\mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \phi_p | \phi_p \rangle = 1$. On en déduit $\varepsilon_A^{\mathbf{k}} = \varepsilon_p$.

Les sous-réseaux A et B étant équivalents, $\varepsilon_B^{\mathbf{k}} = \varepsilon_A^{\mathbf{k}} = \varepsilon_p$.

(b)

$$\begin{aligned}
\Delta^{\mathbf{k}} &= \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | H | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \\
&= \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | H_{\text{at}} | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle + \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | \Delta V | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \\
&= \varepsilon_p \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle + \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | \Delta V | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \\
&= \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | \Delta V | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle
\end{aligned}$$

où on a utilisé l'absence de recouvrement entre les orbitales $\phi_A^{\mathbf{k}}$ et $\phi_B^{\mathbf{k}}$ ($\langle \phi_A^{\mathbf{k}} | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle = 0$). Il reste à évaluer :

$$\begin{aligned}
\Delta^{\mathbf{k}} &= \langle \phi_A^{\mathbf{k}} | \Delta V | \phi_B^{\mathbf{k}} \rangle \\
&= \frac{1}{N_{\mathbf{R}}} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' + \mathbf{r}_{AB} - \mathbf{R})} \int \phi_p^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \Delta V \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}' - \mathbf{r}_{AB}) d\mathbf{r} \\
&= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{r}_{AB})} \int \phi_p^*(\mathbf{r}) \Delta V \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_{AB}) d\mathbf{r}.
\end{aligned}$$

Dans l'approximation des premiers voisins, les intégrales de transfert $\int \phi_p^*(\mathbf{r}) \Delta V \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_{AB}) d\mathbf{r}$ sont non-nulles uniquement entre les sites premiers voisins, c'est-à-dire quand $\mathbf{R} + \mathbf{r}_{AB} = \mathbf{R}_i + \mathbf{r}_{AB} = \mathbf{d}_i$ où les vecteurs \mathbf{d}_i sont les vecteurs séparant les premiers voisins. Il reste donc trois termes non-nuls dans la somme :

$$\Delta^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{d}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_i} \int \phi_p^*(\mathbf{r}) \Delta V \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{d}_i) d\mathbf{r} = -\gamma \sum_{\mathbf{d}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_i},$$

où on a utilisé la définition de γ .

(c) Les vecteurs de premier voisin sont :

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_1 &= \mathbf{r}_{AB} = a \left(0, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \\ \mathbf{d}_2 &= \mathbf{r}_{AB} - \mathbf{a}_2 = a \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}} \right) \\ \mathbf{d}_3 &= \mathbf{r}_{AB} - \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 = a \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}} \right)\end{aligned}$$

On a donc :

$$\begin{aligned}\Delta^{\mathbf{k}} &= -\gamma \sum_{\mathbf{d}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_i} \\ &= -\gamma \left(e^{ik_y a / \sqrt{3}} + e^{i(k_x a / 2 - k_y a / 2\sqrt{3})} + e^{i(-k_x a / 2 - k_y a / 2\sqrt{3})} \right) \\ &= -\gamma \left(e^{ik_y a / \sqrt{3}} + e^{-ik_y a / 2\sqrt{3}} (e^{ik_x a / 2} + e^{-ik_x a / 2}) \right) \\ &= -\gamma \left(e^{ik_y a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_y a / 2\sqrt{3}} \cos(k_x a / 2) \right)\end{aligned}$$

(d) Les valeurs propres $E(\mathbf{k})$ de la matrice hamiltonienne sont solutions de l'équation :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_p - E(\mathbf{k}) & \Delta^{\mathbf{k}} \\ \Delta^{\mathbf{k}*} & \varepsilon_p - E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0, \text{ soit } (\varepsilon_p - E(\mathbf{k}))^2 - \Delta^{\mathbf{k}} \Delta^{\mathbf{k}*} = 0.$$

On a donc :

$$\varepsilon_p - E(\mathbf{k}) = \pm |\Delta^{\mathbf{k}}| \text{ et } E(\mathbf{k}) = \varepsilon_p \pm |\Delta^{\mathbf{k}}|.$$

La relation de dispersion est alors :

$$\begin{aligned}E(\mathbf{k}) &= \varepsilon_p \pm \gamma \left[\left(e^{ik_y a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_y a / 2\sqrt{3}} \cos(k_x a / 2) \right) * \right. \\ &\quad \left. \left(e^{-ik_y a / \sqrt{3}} + 2e^{ik_y a / 2\sqrt{3}} \cos(k_x a / 2) \right) \right]^{1/2} \\ &= \varepsilon_p \pm \gamma \left(1 + 2(e^{ik_y a \sqrt{3}/2} + e^{-ik_y a \sqrt{3}/2}) \cos(k_x a / 2) + 4 \cos^2(k_x a / 2) \right)^{1/2} \\ &= \varepsilon_p \pm \gamma \left(1 + 4 \cos(k_y a \sqrt{3}/2) \cos(k_x a / 2) + 4 \cos^2(k_x a / 2) \right)^{1/2}\end{aligned}$$

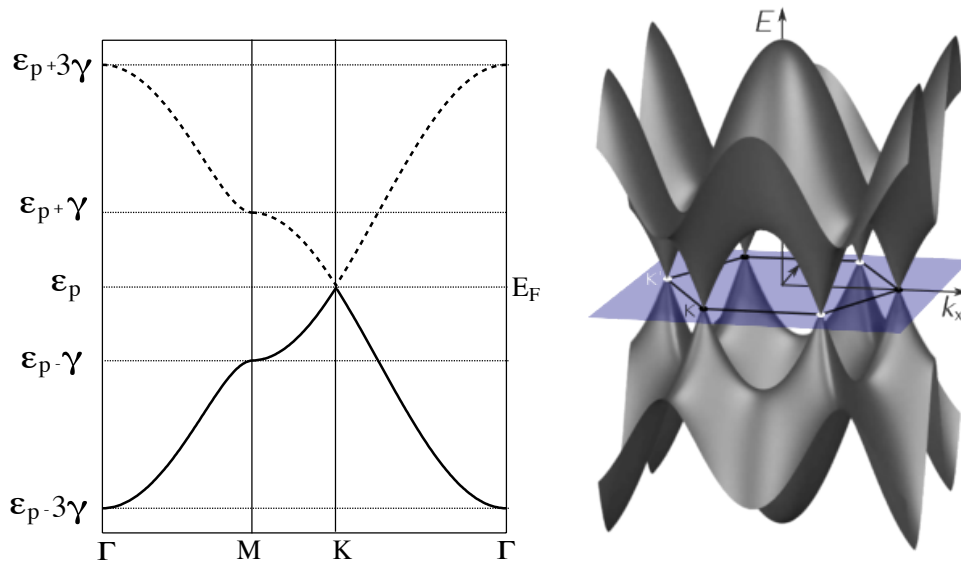
(e) Les points Γ , M et K ont respectivement pour coordonnées $(0, 0)$, $\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}})$ et $\frac{2\pi}{a}(\frac{2}{3}, 0)$.

On trouve :

$$\begin{aligned}E(\Gamma) &= \varepsilon_p \pm 3\gamma \\ E(M) &= \varepsilon_p \pm \gamma \\ E(K) &= \varepsilon_p\end{aligned}$$

On voit ainsi que les deux bandes d'énergie sont dégénérées au point K .

La figure à gauche à la page suivante montre le résultat du calcul dans les directions $\Gamma MK \Gamma$.



- (f) Si le cristal comporte N mailles, il y a N valeurs k possibles dans la PZB et $2N$ états en comptant les deux valeurs de spin différentes. Dans les deux bandes d'énergie qui dérivent des orbitales p_z il y a $4N$ états électroniques disponibles. Chaque atome du graphène possède un électron dans l'orbitale p_z et il y a deux atomes dans la maille primitive. Il y a donc $2N$ électrons décrits par la méthode des liaisons fortes appliquée aux orbitales p_z . On en déduit que le niveau ou énergie de Fermi se trouve au milieu des deux bandes : $E_F = \varepsilon_p$.

- (g) On voit que la bande occupée s'étend de $E \approx -9\text{ eV}$ à 0 eV . On en déduit que $\gamma \simeq 3\text{ eV}$.

Notes sur les bandes π . La figure à droite montre les bandes π et π^* dans une représentation tridimensionnelle (figure adaptée de https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_properties_of_graphene). On voit que les bandes forment 6 cônes aux points de type K de la première zone de Brillouin. La surface de Fermi est constituée par les 6 points (appelés Dirac points) où les bandes sont dégénérées.

Si le graphène est en contact avec la surface d'un métal, un transfert d'électrons peut avoir lieu (du métal au graphène ou vice-versa) ; ceci va "doper" le graphène, et le niveau (ou énergie) de Fermi E_F ne coïncide plus avec l'énergie E_D des points de Dirac. Si on regarde de près, cet effet est visible dans les données expérimentales de la figure de l'énoncé.

La relation $E(\mathbf{k})$ à proximité de E_F est linéaire et à peu près isotrope lorsque on se situe sur un des points K et si on reste suffisamment proche de E_F .

Note sur les orbitales et l'hybridation (figure ci-dessous, adaptée de <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>). Les orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ de chaque C s'hybrident en sp^2 et forment les orbitales (et les liaisons) σ , dans le plan. Les orbitales p_z , perpendiculaires au plan, s'hybrident et forment les orbitales (et les liaisons) π . (On parle de liaison de type σ lorsque la liaison se fait entre orbitales selon leur axe, et de type π lorsque la liaison se fait latéralement par rapport à l'axe.) A droite, les orbitales p_z ont été indiquées seulement sur un atome et ses plus proches voisins.

