

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.

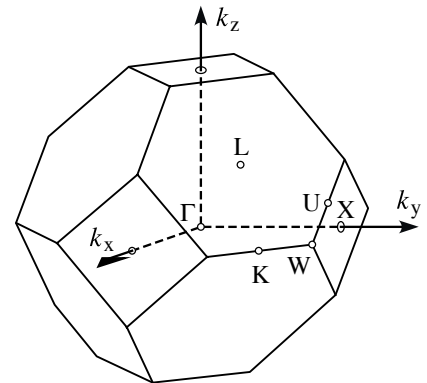
- (b) Tracer $E(\mathbf{k})$ selon le chemin $\Gamma X W K \Gamma$ (voir série 4), dans l'hypothèse que les bandes sont monotones entre les points à haute symétrie.

Coordonnées :

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

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

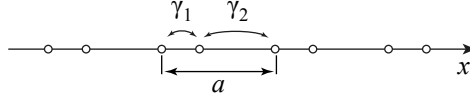
$$K = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \right).$$



- (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.