

6 Électrons faiblement liés

On considère une chaîne polymère de formule chimique $R - (\text{CH})_{2p} - R'$ où p est de l'ordre de 10. Pour étudier les propriétés électriques de cette chaîne, on utilisera le modèle de la chaîne linéaire de N atomes en admettant que chaque groupement CH est équivalent à un atome ayant un seul électron externe; on prendra les conditions cycliques de Born et Von Karman (BVK) et on supposera N grand. Soit $x_n = na$, où n est un entier relatif, la position du n -ième atome. Le long de la chaîne, les électrons sont soumis au potentiel périodique $V(x)$.

1. Rappeler l'expression des fonctions d'onde de Bloch $\phi_k(x)$ et déterminer tous les vecteurs d'onde k possibles.
2. Déterminer le nombre d'états pour lesquels le module du vecteur d'onde \vec{k} est compris entre k et $k + dk$. En déduire la densité des états $g(k)$.

6.1 Modèle des électrons libres : $V(x) = 0$

1. Préciser les expressions des fonctions d'ondes électroniques et des valeurs propres de l'énergie $E^0(k)$ en fonction de k .
2. Représenter $E^0(k)$ dans la première zone de Brillouin.
3. Déterminer l'énergie de Fermi.
4. Déterminer et tracer la densité des états $g(E)$ en fonction de l'énergie.

6.2 Modèle des électrons presque libres : faible potentiel périodique

On prendra : $V(x) = -2V_0 \cos(2\pi x/a)$, avec $V_0 > 0$.

1. Tracer les nouvelles courbes $E(k)$ et $g(E)$ et montrer qu'il existe une bande d'énergie permise de largeur ΔE que l'on déterminera. La chaîne est-elle conductrice à 0 K ?

Le potentiel $V(x)$ donné précédemment suppose que les électrons sont complètement délocalisés. En réalité les atomes de carbone sont liés alternativement par une simple liaison σ et une double liaison (σ et π) : $\dots = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \dots$. Pour tenir compte de cette périodicité, on écrit le potentiel $V(x)$ sous la forme :

$$V(x) = -2V_0 \cos(2\pi x/a) - 2V_1 \sin(\pi x/a), \text{ où } V_0 \text{ et } V_1 > 0 .$$

1. Quelle est la nouvelle zone de Brillouin ?
2. Représenter qualitativement la courbe $E(k)$ dans l'intervalle $[-\pi/a; \pi/a[$, et montrer qu'il existe une bande d'énergie interdite E_g dont on donnera la valeur.
3. La chaîne est-elle conductrice à 0 K ?

7 Structure de bandes d'un réseau cubique à faces centrées

On se propose d'étudier la structure de bandes d'un cristal cubique à faces centrées. On peut penser qu'il s'agit d'un cristal d'aluminium, même si cela n'est pas important pour la suite. On utilisera le modèle du réseau vide et le modèle des électrons presque libres et on ne considérera qu'une direction particulière dans la première zone de Brillouin (ZB) : celle déterminée par les points Γ et L.

Le point Γ est le centre de la ZB : $\mathbf{k}_\Gamma = \mathbf{0}$ et le point L est situé sur le bord de la ZB : $\mathbf{k}_L = \frac{\pi}{a} \mathbf{i} + \frac{\pi}{a} \mathbf{j} + \frac{\pi}{a} \mathbf{k}$. On rappelle que le 'modèle du réseau vide' n'est rien d'autre que le point de départ du modèle des électrons presque libres : niveaux énergétiques et fonctions d'onde sont ceux d'ordre zéro de la théorie des perturbations et les bandes sont représentées en zone réduite.

En utilisant le modèle du réseau vide :

1. Déterminez les deux premiers niveaux $\varepsilon(\mathbf{k}_\Gamma)$ et spécifiez leur dégénérescence.
2. Déterminez les deux premiers niveaux $\varepsilon(\mathbf{k}_L)$ et spécifiez leur dégénérescence.
3. Tracez les bandes en direction ΓL et spécifiez la dégénérescence de chaque bande. Arrêtez le graphique à une énergie supérieure aux quatre que vous avez précédemment déterminées.

En utilisant le modèle des électrons presque libres et en supposant que le potentiel à l'intérieur du cristal est donné par :

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \frac{e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}$$

4. Déterminez les deux premiers niveaux $\varepsilon(\mathbf{k}_L)$.