

Modèle des électrons libres

Au vu des récents succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la simulation numérique, et plus particulièrement le calcul de structure électronique, est devenu possible avec l'arrivée d'ordinateurs de plus en plus puissants. Supposons que l'on connaisse les différents types d'atomes composant un matériau, pour lequel on peut réaliser une étude cristallographique du matériau, l'approche numérique répond principalement à deux questions générales :

- Quelle est la structure atomique du matériau ?
- Quelles sont ses propriétés électroniques ?

Un certain nombre de méthodes ont vu le jour afin de répondre à ces questions. Ces méthodes peuvent être divisées en deux classes : celles qui utilisent des données expérimentales dites méthodes empiriques ou semi empiriques, et celles qui n'en utilisent pas. Ces dernières, dites « ab-initio » ou de « première principe », sont particulièrement intéressantes pour la prédiction des propriétés de nouveaux matériaux.

- L'hamiltonien exacte du cristal :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots (I_1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électron

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e$$

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

$$A(x) = x \cdot a_{AB} + (1-x) \cdot a_{AC}$$

La solution de l'équation (I-3) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations (approximation du Born-Oppenheimer, Approximations des électrons libres Hartree.....)

Nous allons faire une approximation aux modèles suivants :

1. modèle des électrons libre.
2. modèle des électrons presque libre.
3. modèle des électrons dans le vide.

I. Modèle des électrons libre :

Ce modèle explique tout simplement les propriétés des métaux où les électrons de valence sont aussi de conduction et de ce fait possèdent des fonctions d'ondes très étendues, et tous les niveaux d'énergie leurs sont permis. Ainsi le potentiel d'interaction dans l'équation de Schrödinger est nul. L'énergie totale est purement cinétique. Ce modèle présente certaines limitations concernant la distinction entre isolants et semi-conducteurs.

- Approximations de modèle

L'approximation de Hartree consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (1)$$

L'Hamiltonien d'un électron (é) :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \dots \dots \dots (2)$$

L'équation de Schrödinger pour un électron

$$H. \varphi = E. \varphi \dots \dots \dots (3)$$

Interprétation de (II-2) dans (II-3) :

$$\left(\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2 \right) + U(r) \right) \varphi(r) = E\varphi(r) \dots \dots \dots (4)$$

$$\text{Avec } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \dots \dots \dots (5)$$

Équation générale de $\varphi(r)$:

$$\varphi(r) = \sum c_k e^{-ik.r} \dots \dots \dots (6)$$

$$\text{Et } U(r) = \sum_G V_G \cdot e^{-iG.r} \dots \dots \dots (7)$$

Avec :

\vec{G} : un vecteur de réseau réciproque.

\vec{K} : vecteur d'onde.

$$\nabla^2 \varphi(r) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\sum_k c_k \cdot e^{-ik.r} \right) \dots \dots \dots (8)$$

$$\nabla^2 \varphi(r) = -k \sum c_k \cdot e^{-ik.r} \dots \dots \dots (9)$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \sum_G V_G \cdot e^{-iG.r} \right) \cdot \sum_k c_k e^{-ik.r} = E \sum_K C_K e^{-iK.r} \dots \dots \dots (10)$$

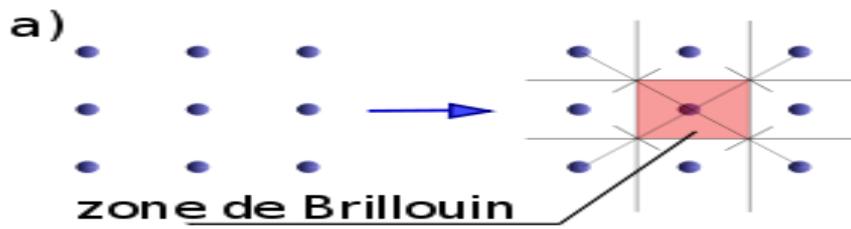
Avec des étapes de l'approximation on obtient la relation suivante :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) \cdot C(k) + \sum V(G) \cdot C(k - G) = 0 \dots \dots \dots (11)$$

Calcul de l'énergie cinétique :

On remplace $\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)$ par λ l'énergie cinétique d'un électron

$$(\lambda - E)C(k) - \sum(V(G)C(K - G)) = 0 \dots \dots \dots (12)$$



$E = \lambda; \epsilon$: des énergies .

$C(k)$; $C(k-G)$: coefficients de fourrier.

$$\left[\frac{-\pi}{2}; \frac{\pi}{2} \right]$$

$$\frac{-\hbar^2 \cdot k^2}{2m^2} = 0$$

2D

:

$$k_x = k_y = 0$$

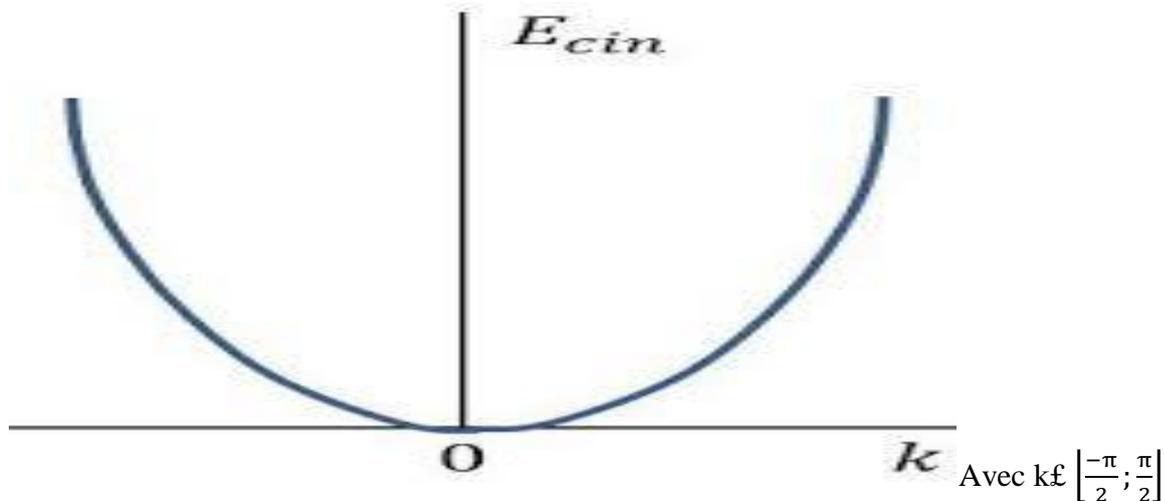
Pour les électrons libres $U(x)=0$

Et nous obtient la relation suivante

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) \varphi(x) + U(x) \cdot \varphi(x) = 0$$

Avec $E(k) = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m}$ L'énergie cinétique d'un électron libre.

Avec les valeurs de k , nous allons tracer la courbe suivantes :



Modèle des électrons presque libre(quasi-libre) :

Dans ce modèle, les interactions avec le champ du réseau est tellement petite devant l'énergie cinétique de la particule presque libre qu'on la considère comme perturbation périodique. Ceci reflète exactement l'état des électrons périphériques qui sont faiblement attachés au noyau. Ainsi on peut écrire l'Hamiltonien comme suit :

$$H = T + V(r)$$

Avec : $V(r)$ exprimant la perturbation

Ainsi en utilisant la théorie des perturbations, certaines corrections seront portées sur les énergies et les fonctions d'ondes du système non perturbé. Dans certains cas, les corrections portées sur les énergies sont négligeables et leurs spectres inchangés. Par contre, dans d'autres cas, le spectre est fortement modifié qu'il apparait ce qu'on appelle les bandes interdites (souvent appelé gap énergétique) aux limites de la zone de Brillouin.

Approximation de modèle :

L'approximation des électrons presque libres consiste à supposer que les électrons de la bande de conduction sont soumis à un potentiel efficace $V(r)$ très faible, ayant la périodicité du réseau cristallin.

Dans ces conditions, la fonction d'onde $\phi_k(r)$ d'un électron de vecteur d'onde k peut se mettre sous la forme :

$$\phi_k(r) = \phi_0(r)\psi_k(r) \dots \dots \dots (11)$$

$\phi_0(r)$ Est la fonction d'onde d'énergie E_0 au bas de la bande de la conductibilité du métal $\phi_k(r)$ est la solution d'une équation de Schrödinger :

$$\Delta\phi_k(r) + 2[E - V(r)].\phi_k(r) = 0 \dots \dots \dots (12)$$

Où $V(r)$ est un petit potentiel périodique. Les solutions de cette équation sont des fonctions de Bloch de la forme

$$\Phi_{k(r)=U(r)}e^{-ikr} \dots\dots\dots 13)$$

$U(r)$ est une fonction périodique qui peut se développer en série de Fourier

$$u(r) = A_0(1 + \sum_m A_m e^{-imr}). \dots\dots\dots (II-5)$$

Les coefficients A_m peuvent s'exprimer en fonction des coefficients V_m du développement de $V(r)$ en

$$V(r) = \sum_m V_m e^{-imr},$$

série de Fourier.

La détermination des coefficients A_m nécessite un certain nombre d'approximations.

de l'approximation des électrons presque libres conduit aux résultats suivants : - Si k aboutit loin d'une limite de zone de Brillouin, on peut écrire :

$$2E = k^2 + \sum_m \frac{4|V_m|^2}{k^2 - (k - m)^2}$$

Et en normalisant la fonction d'onde dans le volume v du métal :

$$\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{v}} \left[e^{ikr} - \sum_m \frac{2V_m e^{i(k-m)r}}{k^2 - (k - m)^2} \right].$$

- Lorsque k aboutit au voisinage d'une limite de zone de Brillouin les résultats précédents ne sont plus valables. On peut alors faire l'approximation suivante : on découpe l'espace réciproque en pyramides (chaque pyramide ayant pour base une limite de zone de Brillouin) et pour un vecteur k situé à l'intérieur d'une pyramide.

Après une modélisation des équations précédentes, on obtient l'équation centrale suivante :

$$(\lambda - E)C(k) + \sum_G V_G C(k - G) = 0 \dots\dots\dots (14)$$

$$1- k = \pm \frac{G}{2}$$

$$5 = (\lambda - E)C\left(\pm \frac{G}{2}\right) + V_C\left(\pm \frac{G}{2}\right)$$

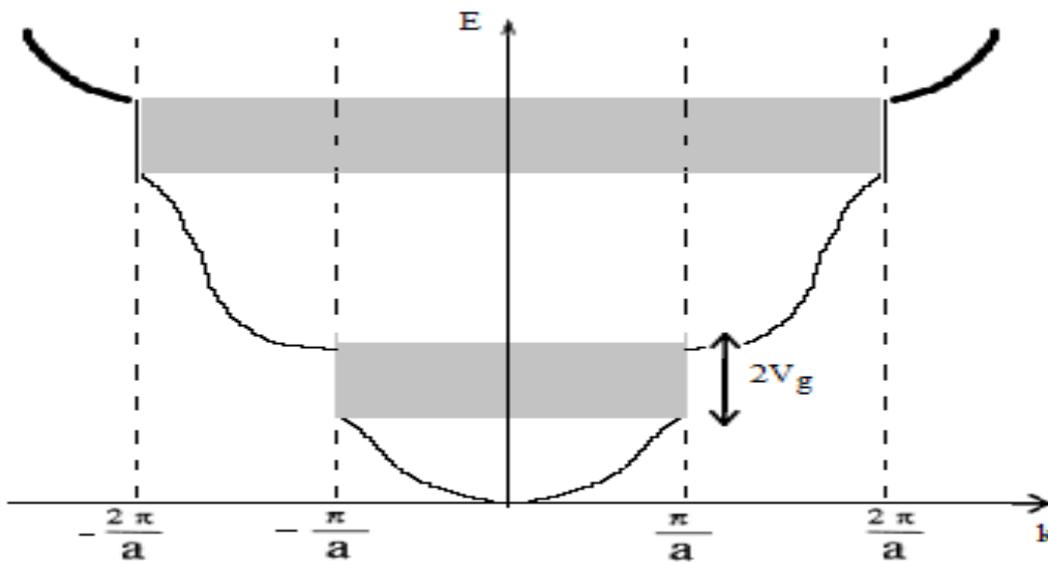
Après nos modulations le système linéaire, on obtient la relation suivante :

$$E = \lambda \pm U + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \left[1 \pm \frac{2\lambda}{V} \right] \dots \dots \dots$$

quand ; $V=0$

$$E = \lambda = \frac{\hbar^2}{2m} K^2$$

avec E est l'énergie cinétique d'un électron presque libre



Energie cinétique d'un électron quasi-libre

Doc

D'après l'approximation de l'électron quasi libre en conclue que cet modèle nous donne des formation d'un bande interdite

Loin la bordure de ZB

La relation de dispersion est parabole .