

## Electrons presque libres dans un réseau carré

Construire les trois premières zones de Brillouin du réseau carré (de côté  $a$ ). Déterminer l'énergie de Fermi du gaz d'électrons supposés libres pour  $Z=2$ . Tracer le disque de Fermi correspondant sur le schéma des zones de Brillouin.

Tracer les relations de dispersion (des électrons libres) dans les directions  $\Gamma X$ ,  $\Gamma M$  et  $XM$  (où  $X$  et  $M$  sont les nœuds du réseau réciproque de coordonnées  $(\pi/a, 0)$  et  $(\pi/a, \pi/a)$  respectivement). En restant dans l'hypothèse d'une interaction électron - réseau faible, retracer (qualitativement) ces courbes de dispersion ainsi que la densité d'état du gaz d'électrons bidimensionnel. Montrer qu'il peut exister deux cas distincts conduisant un à un état isolant et l'autre à un état métallique.

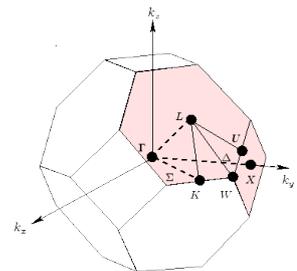
## Electrons liés dans un réseau carré

On se place désormais dans l'approximation des liaisons fortes. Ecrivez et tracez les relations de dispersion dans les directions  $\Gamma X$ ,  $\Gamma M$  et  $XM$  (où  $X$  et  $M$  sont les nœuds du réseau réciproque de coordonnées  $(\pi/a, 0)$  et  $(\pi/a, \pi/a)$  respectivement) pour  $\gamma = (\beta - E_{at})/2 = E_X/8$  (où  $E_X$  est l'énergie des électrons libres au point  $X$ ). Donner l'équation des courbes d'isoénergie et préciser leur forme autour des points  $\Gamma$  et  $M$ . Représenter ces courbes à l'intérieur de la première zone de Brillouin ainsi que les lignes correspondant à  $E = E_{at} - \beta$ . Combien d'états sont compris dans la surface délimitée par les lignes  $E = E_{at} - \beta$ , en déduire la forme de la surface de Fermi pour un gaz monovalent. Comment serait cette surface pour des électrons libres ?

## Structure de bandes des systèmes cubiques faces centrées

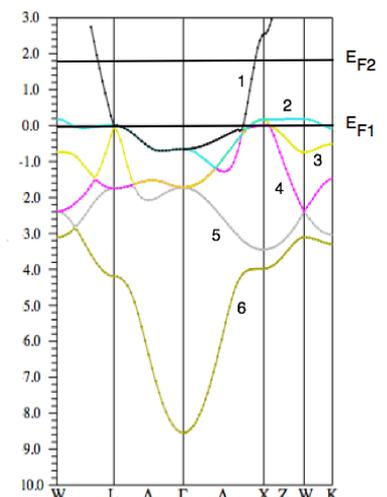
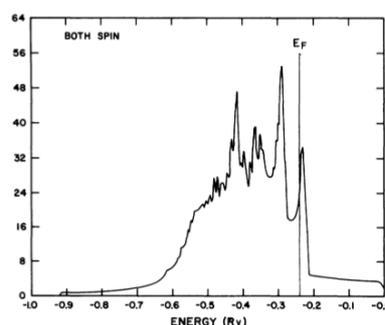
De nombreux composés simples cristallisent dans la structure cubique faces centrées (on note  $a$  le paramètre de la maille cubique).

On s'intéresse tout d'abord au Nickel ( $3d^8 4s^2$ ) et au Cuivre ( $3d^{10} 4s^1$ ). Pour ces deux éléments  $a$  est de l'ordre de  $3.6\text{\AA}$ . Leur structure de bandes est représentée ci-contre pour différentes directions de l'espace réciproque (voir la zone de Brillouin pour la position des différents points  $k$ ). Les positions des niveaux de Fermi des deux éléments ont été reportées ( $E_{F1}$  et  $E_{F2}$ ). A quel élément correspond  $E_{F1}$  (et réciproquement lequel correspond à  $E_{F2}$ ).



Ces éléments sont-ils des métaux ou des isolants ? Si le système est métallique, précisez quelles sont la ou les bandes intervenant dans la conduction. Pour chacune de ces bandes indiquez la nature des porteurs (électrons ou trous).

La densité d'états calculée à partir des relations de dispersions présentées ci-dessus a été reportée sur la figure ci-dessous. Notez que les énergies sont ici données en Rydberg :  $1Ry = 13.6eV$  et la valeur  $\theta$  a été choisie

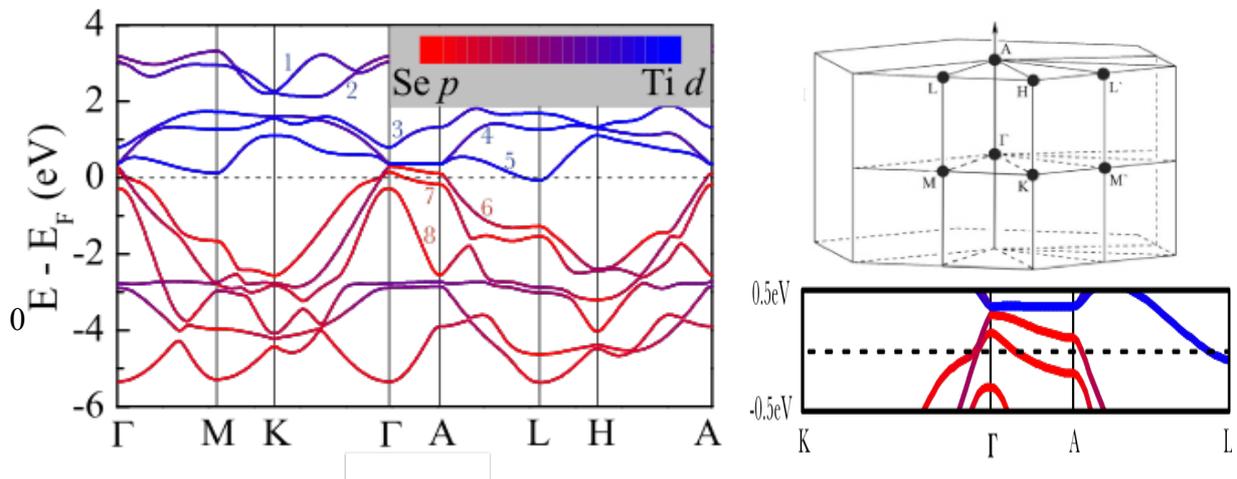


arbitrairement, la densité d'états est elle donnée en états/atome.Ry. La position du niveau de Fermi pour un des deux éléments est marquée par la ligne verticale (-0.24Ry) s'agit-il de Ni ou Cu ? A quelle valeur d'énergie  $x$  serait située le niveau de Fermi de l'autre élément ?

### TiSe<sub>2</sub> est un composé « lamellaire »

constitué d'un empilement de feuillets Se-Ti-Se. La structure électronique de Ti est [Ar]3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>, et celle de Se : [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup>. Il cristallise dans une structure hexagonale  $a \sim 3.5\text{\AA}$  et  $c \sim 6.0\text{\AA}$ . Sa structure de bandes calculée à partir des bandes 4p du sélénium et 3d du titane est donnée ci dessous<sup>1</sup> :

Justifiez la présence de 5 bandes « bleues » et 6 bandes « rouges » (en fait 2 fois 3). Justifiez qualitativement la position du niveau de Fermi au sein de cette structure de bandes. Ce composé peut être qualifié de « semi » - métal. Justifiez cette qualification et indiquez la nature des porteurs proche du niveau de Fermi pour les bandes notées 5, 6 et 7. Pourquoi s'intéresse-t-on uniquement à ces 3 bandes.



On s'intéresse tout d'abord à la bande 5. Quel modèle vous semble le mieux adapté pour décrire cette bande (électrons presque libres ou liaisons fortes, justifiez votre réponse). Tracez (schématiquement) la forme de la surface de Fermi associée à cette bande dans le plan ALH. De même, quel modèle vous semble le plus adapté pour décrire la bande 7, quelle sera la surface de Fermi associée à cette bande dans le plan ALH.

La figure ci-dessus est un agrandissement de la structure de bande autour du niveau de Fermi. On suppose que les bandes 5 et 7 sont isotropes. Donnez alors pour chacune de ces deux bandes une valeur approximative :

- (i) du vecteur de Fermi  $k_F$  [rappel  $\Gamma M = 2p/\sqrt{3}a$ ,  $\Gamma K = 4p/3a$ ],
- (ii) de  $m^*/m_e$  (où  $m^*$  est la masse effective et  $m_e$  la masse de l'électron),
- (iii) de la densité de porteurs (électrons ou trous par  $\text{cm}^3$ ) et,

<sup>1</sup> les états 4s du sélénium (pleins) sont situés à  $\sim 10\text{eV}$  sous le niveau de Fermi et n'ont pas été représentés, de même les électrons 4s du titane ont été transférés dans les couches 4p et les états 4s (vides) correspondants n'ont pas non plus été reportés.

- (iv) de la vitesse de Fermi (en m/ s).

Pour la bande 6, on se propose de d'utiliser plutôt une relation du type :

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m^*} + 2\gamma\cos(k_z c)$$

Justifiez ce choix. Estimez la valeur de  $\gamma$  et de la masse effective le long de  $\Gamma A$  (au voisinage du point A). Reportez la surface de Fermi associée à cette bande sur le schéma précédent puis tracez les surfaces de Fermi associées aux trois bandes (5, 6 et 7) non plus dans le plan ALH mais dans le plan  $\Gamma MK$ .

Tracez schématiquement l'allure de la densité d'états totale entre -6eV et 4eV à partir de la structure de bandes donnée ci-dessus. Commentez les points particuliers de cette courbe. Estimez la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi (en états/[eV.maille élémentaire])<sup>2</sup> des bandes 5 et 6.

## Variétés allotropiques du carbone

On trouve dans la nature trois formes cristallines allotropiques du **carbone** : le graphite, le diamant et la Lonsdaléite. On s'intéresse ici à la structure électronique des deux premières. Le graphite cristallise dans une structure hexagonale constituée d'un empilement de feuillets de carbone et le diamant dans une structure cubique faces centrées. La configuration électronique du carbone est  $[\text{He}]2s^2 2p^2$  et, dans les deux cas, le motif des mailles cristallines élémentaires comprend deux atomes de carbone. Les structures électroniques calculées pour ces deux variétés allotropiques sont données sur la page suivante (figure de gauche). Les différents points « k » du réseau réciproque portés sur l'axe des abscisses sont précisés dans les inserts de chacune des figures et l'énergie en axe des ordonnées est donnée en eV (avec une origine arbitraire).

Pour chacune de ces deux structures, tracez schématiquement l'allure de la densité d'états (sur la gamme d'énergie pour laquelle la structure électronique a été calculée) en précisant les éléments caractéristiques de ces densités d'états. Reportez notamment la position du niveau de Fermi (en justifiant votre réponse) et précisez si ces composés sont métalliques, semi-métalliques ou isolants.

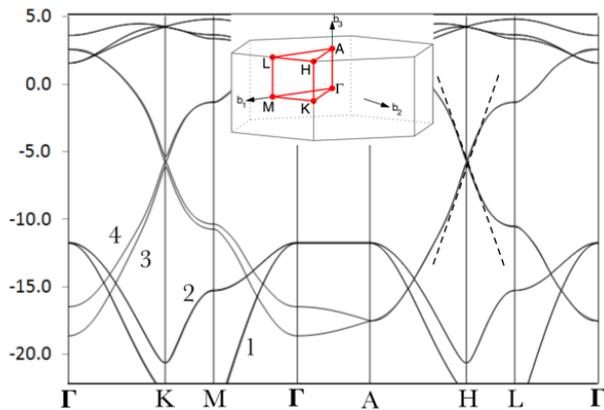
Le paramètre de maille du diamant vaut  $3.5\text{\AA}$  et  $\Gamma X = \pi/a$ . Estimez la masse effective des bandes 2, 3 et 4 (que l'on suppose isotrope) de ce composé au voisinage du point  $\Gamma$  (carré de la figure). Pourquoi n'est-il pas nécessaire de considérer la bande 1 ? Le diamant peut être dopé en substituant des atomes de carbone par des atomes de bore de structure électronique  $[\text{He}]2s^2 2p^1$ . Néanmoins ces propriétés de transport restent inchangées jusqu'à un taux de substitution égal à  $3 \times 10^{20}$  at/cm<sup>3</sup>, concentration pour laquelle le composé subit une transition métal - isolant. Discutez (brièvement) l'origine de ce comportement<sup>3</sup>. Quelle sera la nature des porteurs de charge au delà de cette transition.

---

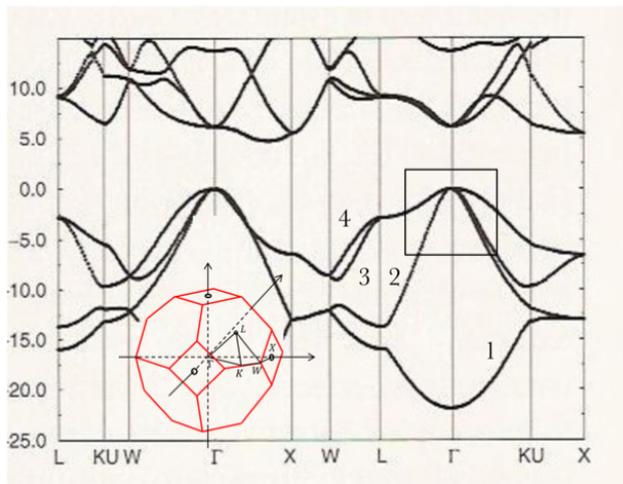
<sup>2</sup> Rappel : le volume de la maille élémentaire vaut :  $63 \text{\AA}^3$

<sup>3</sup> Le rayon de Bohr du diamant est égal à  $3\text{\AA}$ .

Toujours pour le diamant, on suppose que le dopage conduit à un niveau de Fermi situé à  $-0.2$  eV (on suppose ici que la relation de dispersion donnée ci-dessus reste inchangée). Donnez les valeurs de  $k_F$  dans la direction  $\Gamma L$  pour les bandes 2, 3 et 4. En déduire la densité électronique correspondant à cette position du niveau Fermi pour chacune de ces bandes (que l'on suppose isotrope). Quel est le taux de substitution en bore correspondant à cette position du niveau de Fermi<sup>4</sup>.



Lorsque le taux de bore est trop important, la présence d'atomes de bore en plus proche voisin conduit (notamment) à un décalage important d'une des trois bandes (cf figure de droite pour un taux de dopage de l'ordre de 4%). Le niveau de Fermi est indiqué par la ligne horizontale. Quelle est alors la nature des porteurs de charge, donnez l'allure de la surface de Fermi correspondant à cette situation.



Dans le cas du graphite, la structure électronique présente une partie plate (bandes 1 et 2) entre les points G et A, quelle est la signification physique de cette partie plate. Quelles seraient les surfaces de Fermi associées aux bandes 1 et 2 si le dopage conduisait à un niveau de Fermi situé à (a) :  $-13\text{eV}$ <sup>5</sup>, (b)  $-18\text{eV}$ . Au voisinage du point H, la relation de dispersion des bandes 3 et 4 du graphite peut être approximée par deux droites (lignes pointillées sur la figure). Que vaut alors la masse effective dans ce cas<sup>6</sup>.

<sup>4</sup> La densité atomique du carbone dans le diamant est  $1.8 \times 10^{23}$  at/cm<sup>3</sup>.

<sup>5</sup> Bien qu'isoélectronique du graphite, la présence d'atomes Mg entre les plans hexagonaux du bore conduit à cette situation dans MgB<sub>2</sub>.

<sup>6</sup> Appelé cône de Dirac.