**Chapitre III : Structure électronique des solides : généralités**

La liaison chimique dans les solides se fait par 1’intermédiaire des électrons de valence des atomes. La description et 1’étude des niveaux d'énergie de ces électrons permettent d'en déduire la structure électronique des solides.

**III.1-METAUX ET LIAISON METALLIQUE**

**III.1.1- DEFINITION**

Les éléments, dans leur état standard (25 °C et 1 atmosphère), se trouvent sous forme de solides métalliques ayant les caractéristiques suivantes :

- ils sont conducteurs électriques et thermiques ;

- ils sont malléables (peuvent se mettre sous forme de feuilles) ;

- ils sont ductiles (peuvent se mettre sous forme de fils) ;

- ils présentent 1’éclat métallique (pouvoir réflecteur élevé).

**III.1.2- STRUCTURE ELECTRONIQUE DES METAUX**

***1°) Modèle de l’électron libre***

En 1923, Sommerfeld a proposé un modèle qui ne fait pas appel au recouvrement d'orbitales atomiques comme dans une molécule, mais est fondé sur 1'idée que les électrons de valence sont libres de se déplacer entre les cations (Na+, Mg2+...).

Dans le modèle de Sommerfeld, l'électron est libre de se déplacer sans interaction avec les cations.

ET = EP + EC ; EP = 0 car l’électron est libre.

Donc, l’énergie de l’électron est l’énergie cinétique : Ec = mv2/2.

Ce modèle rejoint directement le modèle d’un électron piégé dans un puits de potentiel.

Louis de Broglie propose d’associer une onde λ = h/mv à toute particule matérielle (ici un électron). On introduit le vecteur d'onde k = 2π/λ et l’on obtient 1'expression générale de 1'énergie d'un électron libre :

**E = (ħ2/2m) k2  (3.1)**

Où ħ = h/2π,donc E ∝ k2  étant que ħ2 /2m est constant.

***a) Modèle monodimensionnel (ID)***Soit une chaine linéaire de **N + 1** atomes métalliques (figure 3.la). On suppose que le potentiel auquel est soumis un électron est nul à 1'intérieur du « solide linéaire ». Par contre, il est infiniment grand à 1'extérieur (fig. 3.1b), si bien que 1'électron ne peut se déplacer que le long de ce cristal monodimensionnel (ID).





**Fig. 3.1 -** Chaine linaire d'atomes et puits de potentiel associé piégeant les

électrons.

L'équation de Schrödinger, appliquée à ce système, est **HΨ= EΨ**, ou 1'operateur hamiltonien H a pour expression :



Ψ est la fonction d'onde associée à 1'électron (onde de Lois De Broglie) d'énergie E, donc, la fonction d’onde est caractérisée par son vecteur d’onde **k** et son énergie E.

La résolution de cette équation aboutit à deux solutions selon les conditions choisies :

**1**. On impose à la fonction d'onde Ψ d'être continue à 1'intérieur de la boite (où l’électron est présent) et d'être nulle aux extrémités ainsi qu'en dehors (l’électron est absent). Les conditions choisies sont dites ***conditions aux limites***: **Ψ(x = 0) = Ψ(x= L) = 0**

**HΨ = EΨ** ⇒ - **( ħ2/2m) Ψ = EΨ** ⇒ **Ψ = - (2m/ ħ2)EΨ**

Les solutions, indépendantes du temps, sont des fonctions qui ont pour expression générale :

Ψ(x) = A cos (kx) + B sin (kx)

avec k = (2m/ ħ2 .E)1/2

Pour déterminer les coefficients A et B on impose les conditions de continuité et de normalisation ( 2dx = 1) à Ψ:

Ψ (x = 0) = 0 ⇒ A = 0

Ψ (x = L) = 0 ⇒ B sin (k.L) = 0

B ne peut être nul ⇒ k.L = nπ, n ∈  ℕ\*

Soit, **k = nπ/L**.

**Ψn = sin n(π/L)x**

où n est un entier positif.

On remplace k dans la relation (3.1). Les valeurs propres de 1'énergie sont alors :



**2**. On impose maintenant à la fonction d'onde d'être périodique, sans conditions aux limites. Les conditions de périodicitésont dites conditions de **Born-Von Karman (B.V.K)** et se traduisent par 1'égalité :

**Ψ(x) = Ψ(x+L)**

On peut considérer qu’elles reviennent à remplacer le segment de longueur L par un cercle de périmètre L.



Comme précédemment, les vecteurs d'onde et l’énergie sont quantifiés :



où n est, maintenant, un nombre entier positif ou négatif et l’énergie a pour expression :



L’énergie des électrons à toujours la même expression (3.1). Elle peut être représentée par une parabole, comme on le voit sur la figure 3.2.

****

**Fig. 3.2 -** Etats d'énergie pour un système 1D en fonction du vecteur d'onde k.

***b) Modèle tridimensionnel (3D)***Considérons enfin un cube d'arête L, qui peut être assimilé à une boite de potentiel tridimensionnelle, avec des barrières de potentiel constituées par les faces du cube. Les fonctions d'onde, solutions de 1'équation de Schrödinger, et les valeurs propres de 1'énergie vont encore dépendre des conditions aux limites choisies. Nous allons encore nous limiter aux conditions de Born-Von Karman.

**Ψ(x, y, z) = Ψ(x+L, y, z)= Ψ(x, y+L, z) = Ψ (x, y, z+L)**

Les vecteurs **kn** sont :

si bien que 1'énergie à pour expression : Chaque état est maintenant représenté par un vecteur dont 1'extrémité se trouve sur un nœud d'un réseau tridimensionnel (Fig.3.3)



**Fig. 3.3-** En trois dimensions, les vecteurs k peuvent être décomposés en trois

composantes kx, ky et kz. Les états d'énergie sont représentés par des cubes de

côté 2n/L où L est le côté du cube représentant le cristal réel.

Les états de même énergie vont se repartir sur des sphères concentriques de rayon k2. Les fonctions d'ondes associées peuvent aussi être exprimées par :

**Ψk = exp ik.r (3.7)**

où, k : vecteur du réseau réciproque ; r : vecteur du réseau direct

Elles représentent des ondes progressives planes. Relation parabolique entre l’énergie et le vecteur d’onde k (E ∝ k2).

Dans l’approximation des électrons libres, il n’y a **pas d’interaction électrons-réseau** (le réseau est constitué des cations). En fait, le réseau est schématisé par un potentiel constant servant à garder le gaz d’électrons, ces derniers étant piégés dans une boîte de potentiel. Cette approche ne permet pas, néanmoins, d'expliquer la différence entre métaux, semi-conducteurs et isolants. Pour cela, il faut affiner le modèle d’interaction entre les électrons et le réseau.

***2°) Modèle de 1'électron presque libre***

Pour comprendre la différence entre métaux, semi-conducteurs et isolants, il faut tenir compte du fait que, lorsque 1'électron passe au voisinage d'un cation, il subit une attraction de la part de cette charge positive.

Cette analyse a été effectuée par **Félix Bloch** qui en a tiré les conclusions suivantes :

- 1'énergie potentielle électrostatique U(r) a la périodicité du réseau cristallin. On a représenté, sur la figure 3.3, un potentiel électrostatique monodimensionnel, possédant cette périodicité.

****

**Fig. 3.3-** Potentiel électrostatique de même périodicité que le réseau atomique,

ici linéaire.

- d'une manière générale, dans le cas d'un réseau 3D, la fonction de 1'onde progressive plane liée à 1'électron de vecteur d'onde k, devient, sous 1'action de ce potentiel périodique :

 **Ψk = exp ik.r Uk(r)** ou  **fonction de Bloch (3.8)**

C'est 1'équation d'une onde plane modulée.

***a)Modèle monodimensionnel (ID). Zone de Brillouin***

Les ondes électroniques peuvent être diffractées ou réfléchies lorsque la condition de Bragg est satisfaite : **2asinθ = n λ**

Considérons une rangée de cations distants de a (figure 3.4). Quand **θ = π/2**, on a :

**2a = n λ = n 2π /k (3.9)**

Par conséquent, lorsque **k = n (π /a),** les électrons sont réfléchis que pour des valeurs de **n** bien déterminée : n = ±l, ±2, ±3, ±4..., ainsi, il apparait des discontinuités dans la courbe de l’énergie (d’allure parabole) E(k) et donc, les électrons ne se propageant plus.

Ainsi, pour n = ±1, on obtient, en abscisse, un intervalle –π/a ≤ **k** ≤ *+π/a*.

Cet intervalle correspond à ce qu'on appelle la première **zone de** **Brillouin** (ZB). (Fig. 3.4).



**Fig. 3.4 -** Le réseau linéaire kx est décomposé en plusieurs segments constituants

les différentes zones de Brillouin.

Les niveaux énergétiques correspondants se répartissent en ordonnée sur la représentation E(k) de l’électron libre, formant la première bande d'énergie permise (fig. 3.5).



**Fig. 3.5 -** La parabole E(k)

Pour n = ±2, on aura la deuxième zone de Brillouin (–2π/a ≤ **k** ≤ -π/a et +π/a ≤ **k** ≤ +2π/a) liée à la deuxième bande permise. Les deux bandes permises sont séparées par une **bande interdite.** La dernière bande occupée d'un semi-conducteur est la **bande de valence,** tandis que la première bande suivante vide est appelée **bande de conduction.** L'écart énergétique entre ces deux bandes correspond à la largeur d'une bande interdite et l’on appelle énergie de saut, ou gap (Eg).

Pour un semi-conducteur, (Eg) est inferieure à 2 eV. Si cette énergie est supérieure, on parlera d'isolant.

***b)******Modèle tridimensionnel (3D)***Dans un modèle à trois dimensions, 1'énergie dépendra alors des trois directions kx, ky et kz. Les représentations deviennent beaucoup plus complexes.

Dans le cas le plus simple, la première zone de Brillouin représentant les états permis devient un cube, tandis que les états occupés, représentés par :

****

Sont distribués suivant des sphères concentriques de rayon k. La dernière sphère d'énergie la plus élevée est appelée **sphère de Fermi** (correspond au dernier niveau occupé)et 1'énergie correspondante est **1'énergie de Fermi.**

***3°) Densité des états et états occupés***

De nombreuses propriétés des solides peuvent s’interpréter en se basant sur la densité d’état

D(E). La densité d'états (Density of states ou DOS) est le nombre d’états d'énergies dans l’intervalle k et k + dk.



k est inclus dans le domaine -π/a et +π/a, avec une séparation de 2π/a, k est un vecteur du réseau réciproque. En 3D, chaque valeur de k occupe un volume de l’espace réciproque, (2π/a)3 ou a est 1'arête du cristal cubique réel. Cet espace des k contient donc :

a3/8π3 états, chaque état peut avoir deux électrons de spin opposé, c'est-à-dire a3/4π3 états de spin par unité de volume.

Le volume dV compris entre les deux sphères voisines est : dV = 4π2 k2dk

La densité d'états (de spins) est alors : N(E) = a3/8π3 (2m/ ħ2)3/2 E1/2

***4°) Zones de Brillouin dans les cas réels. Classification des solides***

La première zone de Brillouin est en fait la maille élémentaire de Wigner-Seitz du réseau réciproque construite à partir des vecteurs kx, ky et kz.

Dans la réalité, les premières zones de Brillouin des structures cristallines sont plus compliquées et la classification simple des solides proposée est comme il suit :

- un *métal* est un solide dont la dernière bande d’énergie occupée est incomplètement remplie. Les électrons qui assurent la conductivité représentent quelques % du nombre total d'électrons de la bande et se trouvent au voisinage de 1'énergie de Fermi ;

- un *isolant* est un solide dont la dernière bande occupée est totalement pleine et séparée de la première bande vide par une bande interdite de plusieurs ev ;

- un *semi-conducteur* est analogue à un isolant, sauf que la dernière bande pleine, on bande de valence (BV), est séparée de la première bande vide, ou bande de conduction (BC), par une bande interdite inférieure de 3 eV, permettant une excitation des électrons de BV vers BC.