



PHY6505:

Physique de la matière condensée

Cours 11

Classification des solides

François Schiettekatte

Université de Montréal

Automne 2010

Examen intra et devoir 3

■ Examen intra :

- mercredi 3 novembre, 9h30-11h, D-460
- porte sur les cours 2-10, ch. 8-17 du A&M
- Partie « compréhension » + 2 problèmes

■ Devoir #3 :

- A&M #15.5
- à rendre le jeudi 21 octobre 2010



Une nouvelle classification possible

- Géométrie

- ... dit peu de choses sur les propriétés

- Nouvelle classification:

- Étendue des fonctions d'onde
 - Bandes remplies/vides ou partiellement remplies
 - ... distinction moins claire

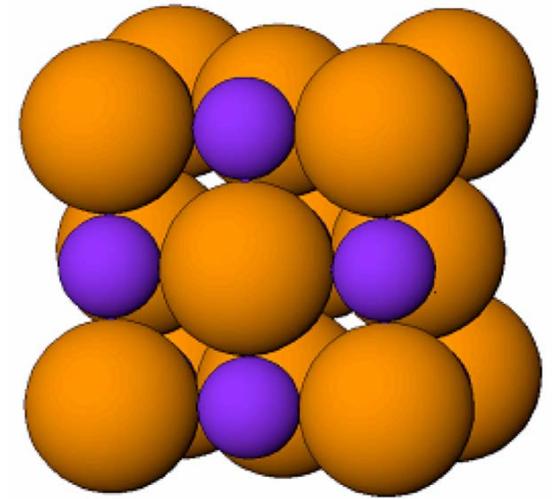
Cristaux moléculaires

- Cohésion: van der Waals $\sim 1/r^6$
 - Force dipôle-dipôle (faible) qui influence peu les niveaux d'énergie des orbitales
 - Le principe de Pauli empêche les atomes de s'interpénétrer
- Gaz rares, N_2 , H_2
 - Pratiquement pas de recouvrement des orbitales

Cristaux ioniques

- Métaux avec non-métaux
- Comme cristaux moléculaires
 - Électrons de cœur restent près de l'ion « parent »
 - Énergie peu perturbée
- ...sauf pour e^- de valence du métal
 - ont tendance à aller combler les orbitales du non-métal

Cristaux ioniques I-VII



www.tutorvista.com

- Pourquoi cette ionisation?
 - Ionisation du métal (type I): 4-5 eV
 - Énergie de liaison de l'e⁻ (type VII): 3-3.6 eV
 - Chimistes: affinité électronique
 - H: 0.75 eV
 - Donc, coûterait 0.5-2 eV pour des atomes isolés
 - Mais force coulombienne à 3-4 Å: -4 eV
 - Énergie de cohésion de 2-3.5 eV
 - Ionisation fortement favorable

Énergie de cohésion

- Comptabilisation des contributions à l'énergie nécessaire pour isoler les constituants

- Cristaux ioniques: somme + - + - + - ...

$$-\frac{e^2}{d} + \frac{e^2}{d} \sum_{\vec{R} \neq 0} \left[\frac{d}{R} - \frac{d}{|\vec{R} - \vec{d}|} \right] = \frac{e^2}{d} \underbrace{[d(S(0) - S(\vec{d})) - 1]}_{\substack{\text{constante de Madelung } \alpha \\ \text{calculable numériquement}}, \quad S(\vec{d}) = \sum_{\vec{R} \neq 0} \left[\frac{1}{|\vec{R} - \vec{d}|} \right]$$

$$\frac{E}{N} = -\frac{11}{12} \alpha \frac{e^2}{d}, \quad \alpha \approx \begin{cases} 1.63 \text{ théoriquement} \\ 1.75 \text{ expérimentalement} \end{cases}$$

Cristaux ioniques II-VI

- Ionisation du métal (type II): 5-9 eV
- Ions seulement partiellement ionisés
- Apparition de structures franchement plutôt covalente si structure zinc-blende ou wurtzite
 - e.g. CdTe, ZnO
- La distinction devient plus ambiguë

Cristaux covalents

- Bandes remplies ou vides: isolants
- Les e^- ont tendance à être spatialement localisés entre deux atomes, directionnalité des liens
- Si la séparation entre la dernière bande remplie et la première bande vide est petite p/r à $k_B T$: semi-conducteur
- Type IV: complètement covalent
- Type III-V: covalents, léger caractère ionique

Métaux

■ Caractère covalent/moléculaire

□ e.g. métaux nobles

■ Cristaux moléculaires + e^-

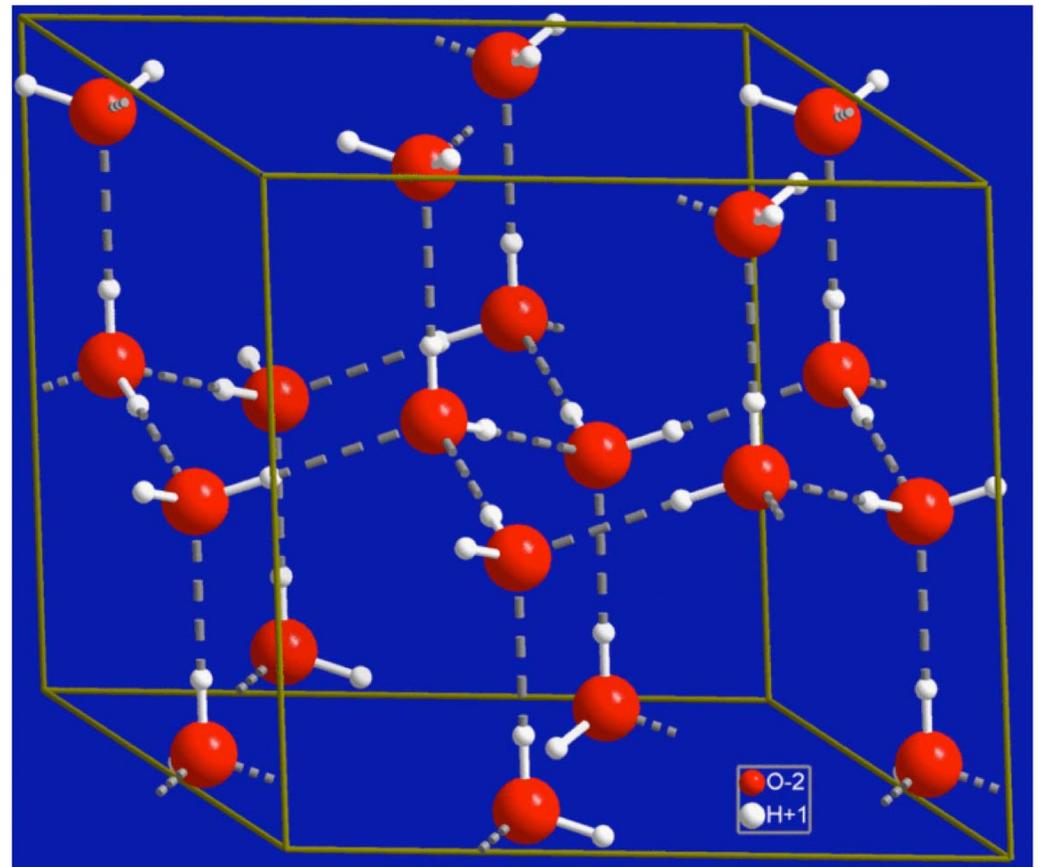
■ Distance interatomique définie par orbitales d

□ mais bandes partiellement remplies, e^- délocalisés dans l'espace interstitiel qui détermine le gros des propriétés

Énergie...

Liens hydrogène

- Cas particulier car
 - L'ion est un proton (~fm)
 - N'est qu'à un e⁻ d'une couche complète
 - Potentiel d'ionisation de 13 eV
- Forme généralement un lien covalent



Énergie de cohésion à partir d'un calcul de bandes

- calculs de bandes: état fondamental
- Soit r_W le rayon si on approxime la cellule de Wigner-Seitz par une sphère de même volume
- On définira un paramètre d'échelle de longueur

$$a_* = \eta \left(\frac{r_W}{r_{W_0}} - 1 \right), \quad \begin{array}{l} r_{W_0} \text{ le rayon pour la position d'équilibre} \\ \eta \text{ paramètre qui caractérise l'anharmonicité } (\sim 4-6) \end{array}$$

- L'énergie de cohésion d'un grand nombre d'éléments est donnée par

$$\varepsilon(r_W) = \varepsilon_0 e^{-a_*} (-1 - a_* - 0.05a_*^3), \quad \varepsilon_0 \text{ l'énergie à la position d'équilibre}$$

- Fonctionne assez bien, r_W à qq. pourcents près

Potentiels classiques: Stillinger-Weber

- Puisqu'on connaît l'énergie en fonction de la position des atomes à partir de calculs *ab initio*, on peut calculer un potentiel équivalent classique

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{R}_i}$$

- Permet les calculs de dynamique moléculaire
- Mais potentiel à deux corps ne peuvent donner de directions préférentielles (e.g. liens dans C, Si, Ge)
- Potentiel à trois corps le plus célèbre: Stillinger-Weber

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_{ijk} g(r_{ij})g(r_{ik}) \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2$$

- Mais reste problématique:
 - Pas le bon point de fusion
 - Pas le bon spectre de vibration



Présentation par Ousseynou Diop