

# Structure électronique des solides.

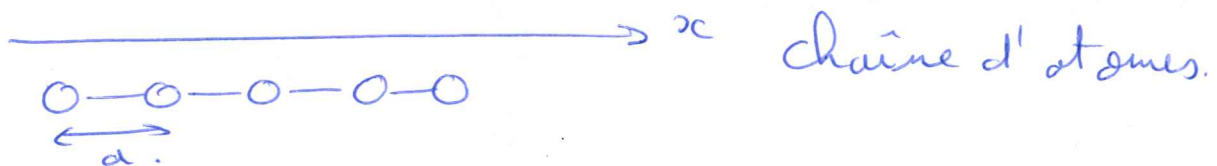
## Intro :

- donner liste de bouquins : Kittel, Canadell ...
- Les concepts présentés ne marchent que pour les solides cristallins (= périodiques)

## I \ Modèle du gaz d' $e^-$ libres.

### 1. Gaz 1D.

Ex: Na solide qui se comporte comme  $Na^+ + e^-$

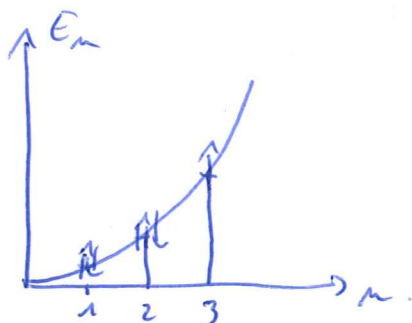


$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E \Psi(x)$$

$e^-$  libres dans la chaîne  $\Rightarrow$

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 \text{ si } x \in ]0; L[ \\ V(x) &= +\infty \text{ ailleurs.} \end{aligned}$$

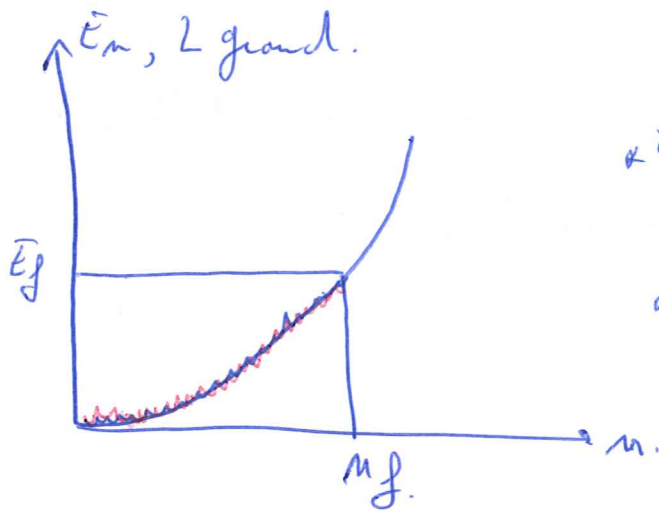
$$\Rightarrow \text{ pour } x \in ]0; L[ , \begin{cases} \Psi_m(x) = A \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) \\ \bar{E}_m = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{m\pi}{L}\right)^2 \end{cases} \quad m = 1, 2, \dots$$



si  $L \uparrow$ , les états se rapprochent:

$$E_m - E_{m-1} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \times (m^2 - (m-1)^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (2m-1)$$

$\rightarrow$  avec  $N$  nombre d'atomes, les états sont  $\infty$  proches.



$$* E_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{m_f \pi}{L}\right)^2$$

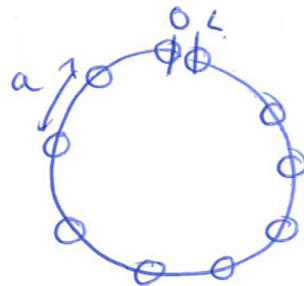
$$* m_f = \frac{N}{2} \text{ et } L = Na \Rightarrow m_f = \frac{L}{2a}$$

$$\Rightarrow E_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2$$

$\rightarrow$  ne dépend que de  $a$ .

\* nouvelles conditions aux limites: périodiques (PBC en anglais) aussi appelées conditions de Born-Von-Karman.

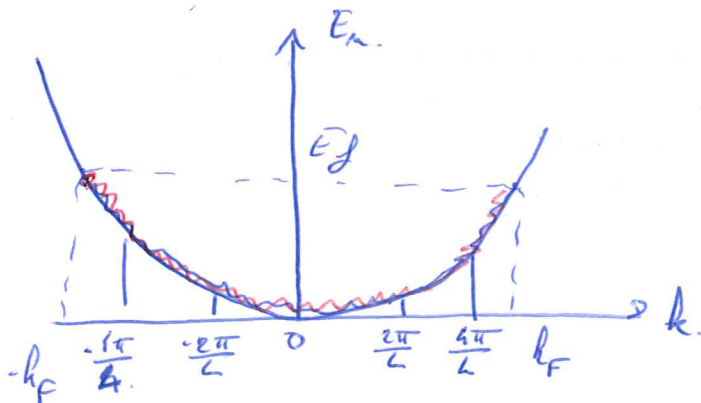
$$\Psi(x) = \Psi(x+L)$$



$\rightarrow$  solutions:  $\Psi(x) = A e^{ikx}$

$$\Psi(x+L) = A e^{ikx} e^{ikL} = \Psi(x) e^{ikL} = \Psi(x)$$

$$\Rightarrow e^{ikL} = 1 \Rightarrow k = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots$$



$$E_{dk} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \quad k_f = \frac{2m_f \pi}{L}$$

$$n_f = \frac{N}{L} \quad \text{et } L = Na \Rightarrow n_f = \frac{L}{4a}$$

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{2a} \right)^2$$

$\Rightarrow$  le niveau de Fermi ne change pas qq soit les CL.

Par la suite, ce sont les PBC qui vont être utilisés.

ng:  $E_F$ : niveau de Fermi, correspond au potentiel chimique des  $e^-$  dans un solide.

## 2. Gaz d' $e^-$ en 3D.

équation:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

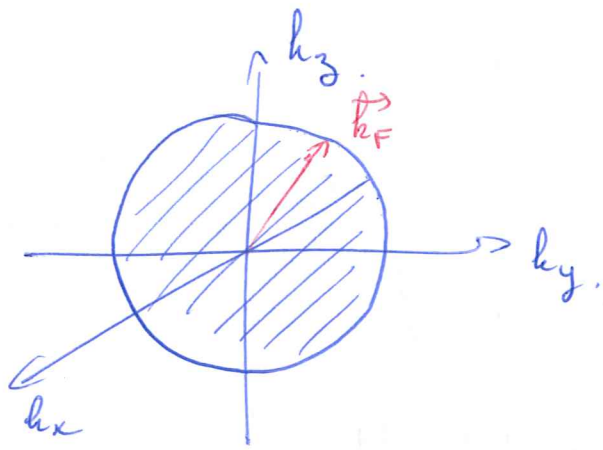
$$\vec{k} \begin{cases} k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \\ k_y = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \\ k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \end{cases}$$

\*  $\vec{k} \rightarrow$  vecteur d'onde associé à l'électron.

$$\vec{p} = m\vec{v} = \hbar \vec{k} \quad (\text{dualité onde-corpuscule}).$$

\* niveau de Fermi:  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ , l'ensemble des  $\vec{k}$  tq  $|\vec{k}| = k_F$

décrit une sphère = la sphère de Fermi.



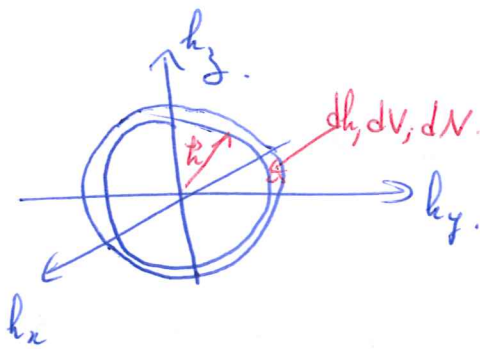
L'ensemble des états à l'intérieur de la sphère sont occupés. Les états les plus bas en énergie sont ceux ayant le module de  $\vec{k}$  le plus petit.

### 3. Concept de densité d'états. (DOS)

DOS: nbre d'états dans un intervalle d'énergie:

$$dP(\varepsilon) = \frac{\partial N}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial N}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial \varepsilon}$$

\*  $\frac{\partial N}{\partial k}$  ?



$$V = \frac{4}{3} \pi k^3$$

$$dV = \frac{4}{3} \pi ((k+dk)^3 - k^3)$$

$$\approx \frac{4}{3} \pi (3 \times k^2 dk)$$

$$= 4\pi k^2 dk$$

$$V_{el} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \text{volume occupé par } 1e^-$$

$$= 8\pi^3 \quad (L = 1\text{cm})$$

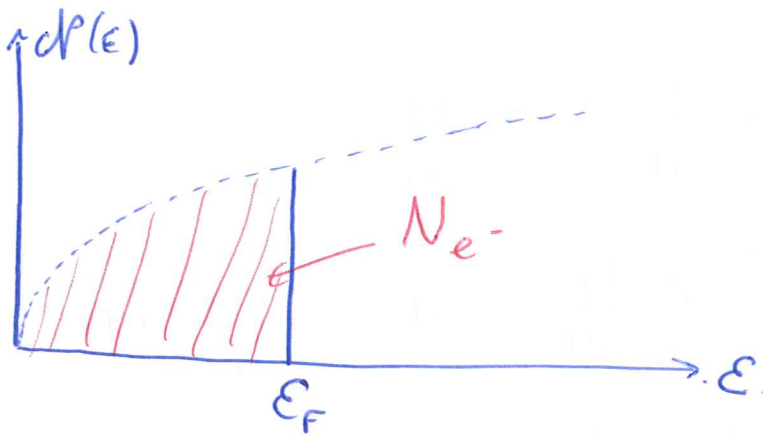
$$dN = \frac{dV}{V_{el}} \times 2 = \frac{8\pi k^2 dk}{8\pi^3} = \frac{k^2}{\pi^2} dk \Rightarrow \frac{dN}{dk} = \frac{k^2}{\pi^2}$$

$$\times \frac{\partial k}{\partial \varepsilon} ? \rightarrow k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \frac{\partial k}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}}$$

$$\times dP(\varepsilon) = \frac{1}{2} \frac{k^2}{\pi^2} \times \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\pi^2} \times \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times \varepsilon^{\frac{1}{2}}$$



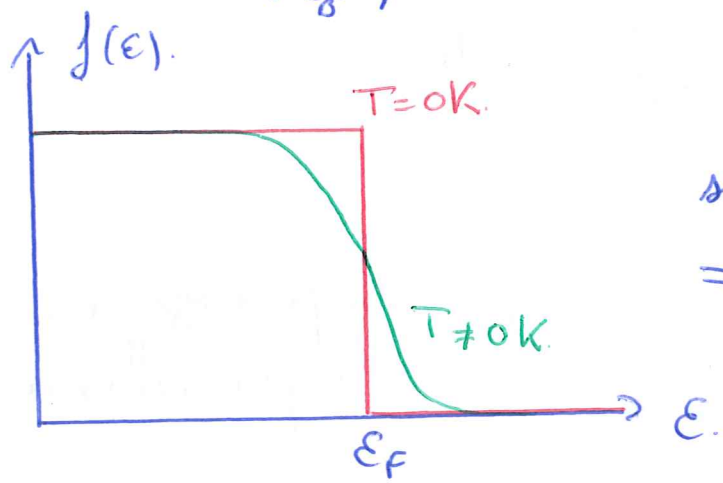
$\Rightarrow \mathcal{D}(\epsilon) \propto \epsilon^{\frac{1}{2}}$



$\rightarrow$  densité d'états occupés:  $M(\epsilon) = \mathcal{D}(\epsilon) \times f(\epsilon)$ .

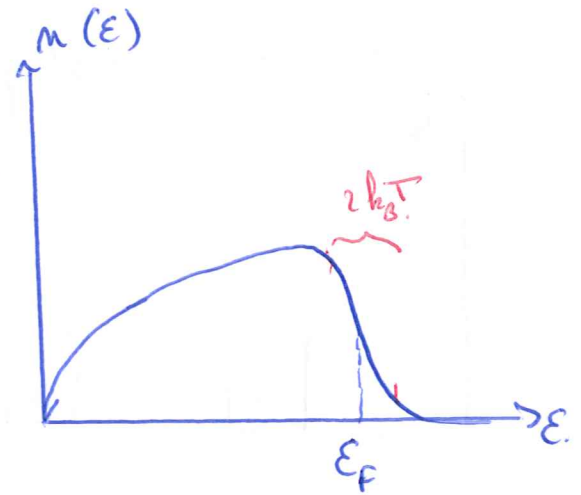
$\hookrightarrow$  Fermi-Dirac.

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}\right) + 1}$$



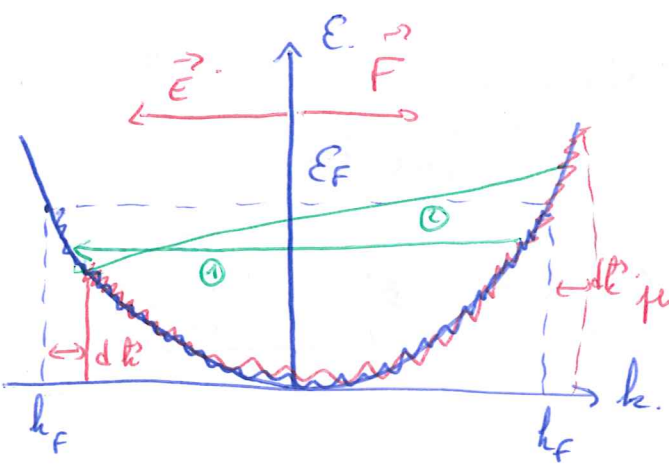
si  $T \neq 0K$ .

$\Rightarrow$



à  $T = 298K$   $k_B T \approx 25 meV$ .

## II \ La loi d'Ohm.



$\vec{E}$ : champ électrique.

$\vec{F}$ : force s'exerçant sur les  $e^-$ .

$\leftarrow dk$  pendant  $dt$ .

$$\vec{p} = m \vec{v} = \hbar \vec{k}$$

$$2^{\text{nd}} \text{ loi de Newton: } \vec{F} = +m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$

$$-e \vec{E} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \Rightarrow d\vec{k} = -\frac{e \vec{E}}{\hbar} dt$$

$$\text{en intégrant: } \vec{k}(t) - \vec{k}(t_0) = -\frac{e \vec{E}}{\hbar} t$$

$\Rightarrow$  plus  $t \uparrow$ , plus  $k \uparrow$ , plus  $v \uparrow$ .  $\rightarrow$  mais collision. Les  $e^-$  rebroussement chemin.

① collision élastique.

② collision inélastique  $\rightarrow$  effet Joule.



$\tau$ : temps moyen entre chaque collision.

$$\Rightarrow \delta \vec{k} = -\frac{e}{\hbar} \vec{E} \tau \Rightarrow \delta \vec{v} = -\frac{e}{m} \vec{E} \tau$$

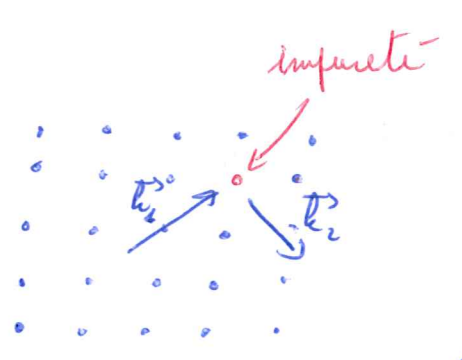
$$\vec{j}: \text{densité de courant: } \vec{j} = -e \times \delta \vec{v} \times n \quad (\delta \vec{v} = \vec{0} \text{ si } \vec{E} = \vec{0})$$

$\uparrow$   
concentration.

$$\Rightarrow \boxed{\vec{j} = \frac{m e^2 \tau}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}} \quad \text{avec} \quad \boxed{\sigma = \frac{m e^2 \tau}{m}}$$

\* La résistivité:  $\rho = \frac{1}{\sigma}$

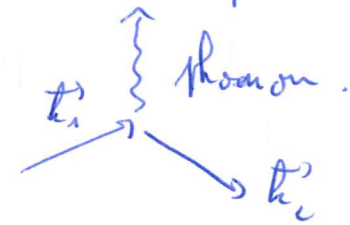
\* origines des collisions: les défauts, les ruptures de la périodicité. Il n'y a pas de collision inter-électronique dans une même bande.



$\hbar k_1 \neq \hbar k_2$  après collision avec l'impureté.

si élastique  $E_1 = E_2$  ( $|\hbar k_1| = |\hbar k_2|$ )

si inélastique  $E_1 > E_2 \rightarrow$  émission d'un phonon.



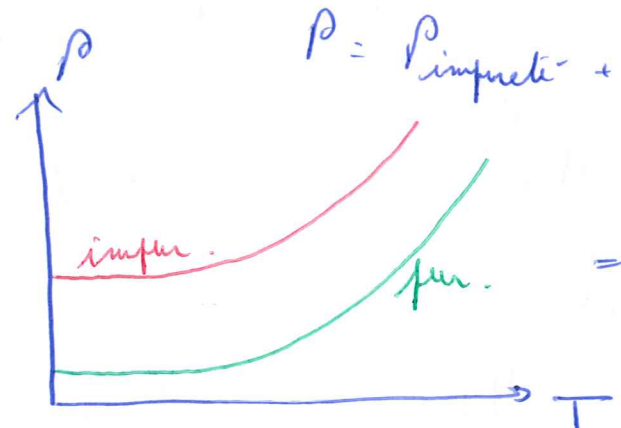
collision avec les ruptures de périodicité induites par les vibrations ( $\hat{m}$  à OK!).

$\rightarrow$  absorption ou émission de phonon.

collision avec la surface, les joints de grain...

\* résistivité:  $\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{n e^2} \frac{1}{\tau}$        $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{impureté}}} + \frac{1}{\tau_{\text{vib}}}$

$\rho = \rho_{\text{impureté}} + \rho_{\text{vib}}$



$\Rightarrow \sigma \downarrow$  si  $T \uparrow$

## II. Théorie des bandes.

### 1. Théorème de Bloch.

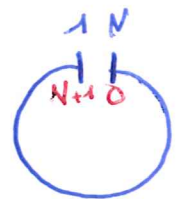
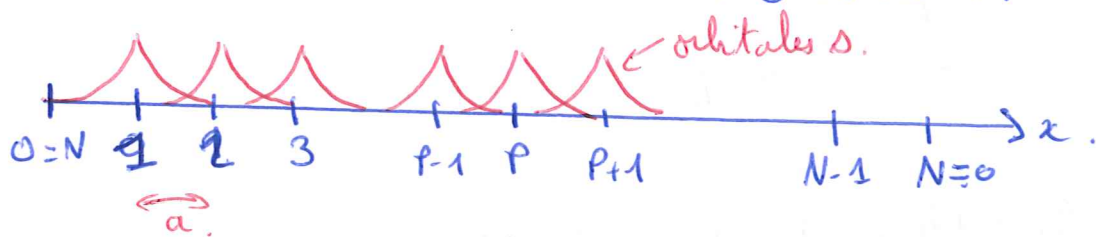
Si  $V$  est un potentiel périodique, alors:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= u(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ u(\vec{r}+\vec{T}) &= u(\vec{r}), \quad \vec{T} \text{ la période du réseau.} \end{aligned}$$

q: pour un GEL,  $u(\vec{r}) = 1$ .

### 2. Modèle des liaisons fortes.

Soit une chaîne linéaire d'atomes de H:



OM:  $\Psi(x) = A \sum_{m=1}^N C_m \Psi_m(x)$      $\Psi_m$ : orbitales 1s de l'atome  $m$ .

\*  $\Psi_m(x) = \varphi(x - ma)$

\* Quels sont les  $C_m$  ?

$$\rightarrow \Psi(x+a) = A \sum_{m=1}^N C_m \varphi(x+a - ma) = A \sum_{m=1}^N C_m \varphi(x - (m-1)a)$$

posons:  $m' = m-1 \Rightarrow \Psi(x+a) = A \sum_{m'=0}^{N-1} C_{m'+1} \varphi(x - m'a)$

or, avec les conditions aux limites périodiques:

$$\left. \begin{aligned} \text{pour } m'=0, \quad \varphi(x) &= \varphi(x - Na) \\ C_1 &= C_{N+1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Psi(x+a) = A \sum_{m'=1}^N C_{m'+1} \varphi(x - m'a)$$



→ on :  $\Psi(x)$  :  $f^0$  de Bloch

$$\Rightarrow \Psi(x) = \Psi_k(x) = u(x) e^{ikx}$$

$$\Psi_k(x+a) = u(x+a) e^{ikx+ika} = u(x) e^{ikx} e^{ika} = \Psi_k(x) e^{ika}$$

$$\Rightarrow \Psi_k(x+a) = A \sum_{m=1}^N C_m \varphi(x-ma) e^{ika} = A \sum_{m=1}^N C_{m+1} \varphi(x-ma)$$

$$\Rightarrow A \sum_{m=1}^N (C_{m+1} - e^{ika} C_m) \varphi(x-ma) = 0 \quad \forall x$$

$$\Rightarrow C_{m+1} = e^{ika} C_m$$

$$\Rightarrow C_m = e^{ika(m-1)} C_1$$

si  $C_1 = e^{ika}$  alors :  $C_m = e^{ikma}$ .

$$\Rightarrow \Psi_k(x) = A \sum_{m=1}^N e^{ikma} \varphi(x-ma)$$

On parlera d'orbitale cristalline (OC) si elles sont solutions de  $H\Psi = E\Psi$ .

3. La 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

$$\Psi_k(x) = A \sum_{m=1}^N e^{ikma} \varphi(x-ma) \text{ avec } k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{(N-1)\pi}{L}$$

$$\text{or } L = Na \Rightarrow k = 0, \pm \frac{\pi}{Na}, \pm \frac{2\pi}{Na}, \dots, \pm \frac{(N-1)\pi}{Na}$$

$$\text{si } 0 < m < \frac{N}{2} \rightarrow 0 < k < \frac{\pi}{a} \quad C_m = e^{ikpa}$$

$$m' = m + N \rightarrow k' = \frac{2m'\pi}{Na} = k + \frac{2\pi}{a} \rightarrow C_p' = e^{ik'pa} = \underbrace{e^{ikpa}}_{C_p} \underbrace{e^{ip' \frac{2\pi}{a} a}}_1$$

$\Rightarrow$  si  $k$  débord de  $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ , on réduit la  $\hat{m}$  OC.

$\Rightarrow$  définition de 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

↳ Structure de bandes dans la théorie des liaisons fortes.

$$H \Psi_k(x) = E_k \Psi_k(x) \rightarrow \hat{H} |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle$$

$$|\Psi_k\rangle = A \sum_{m=1}^N e^{ikma} |\varphi_m\rangle \quad \langle \Psi_k | = A \sum_{m=1}^N e^{-ikma} \langle \varphi_m |$$

$$* \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = A^2 \sum_{m=1}^N \sum_{m'=1}^N e^{ik(m-m')a} \langle \varphi_m | \varphi_{m'} \rangle$$

approximation de Hückel:  $\langle \varphi_m | \varphi_{m'} \rangle = \delta_{m,m'}$

$$\Rightarrow \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = A^2 \sum_{m=1}^N \langle \varphi_m | \varphi_m \rangle = N \times A^2 = 1$$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$* \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle = ?$$

si  $m = m'$ ,  $\langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_{m'} \rangle = \alpha$ : intégrale coulombienne.

$m' = m+1$   
 $m' = m-1$   $\langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_{m'} \rangle = \beta$  intégrale de résonance

$$m' \neq m \pm 1 \quad \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_{m'} \rangle = 0$$

$$\langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N e^{ik(n-n')a} \langle \Psi_{n'} | \hat{H} | \Psi_n \rangle \right\}$$

$$= \frac{1}{N} \left\{ \sum_{n=1}^N e^{ik \times 0 \times a} \underbrace{\langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_n \rangle}_{\alpha} + \sum_{n=1}^N e^{-ika} \underbrace{\langle \Psi_{n+1} | \hat{H} | \Psi_n \rangle}_{\beta} + \sum_{n=1}^N e^{ika} \underbrace{\langle \Psi_{n-1} | \hat{H} | \Psi_n \rangle}_{\beta} \right\}$$

$$= \frac{1}{N} \left\{ N\alpha + N(e^{ika} + e^{-ika})\beta \right\}$$

$$= \alpha + 2\beta \cos ka.$$

$$\boxed{E_k = \alpha + 2\beta \cos ka.}$$

$\alpha$  structure de bandes.

$$E(k=0) = \alpha + 2\beta.$$

$$E(k = \pm \frac{\pi}{a}) = \alpha - 2\beta.$$

$$|\Psi_0\rangle \propto |\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle + \dots + |\Psi_N\rangle$$

$$|\Psi_{\pm \frac{\pi}{a}}\rangle \propto |\Psi_1\rangle - |\Psi_2\rangle + |\Psi_3\rangle - \dots - |\Psi_N\rangle$$



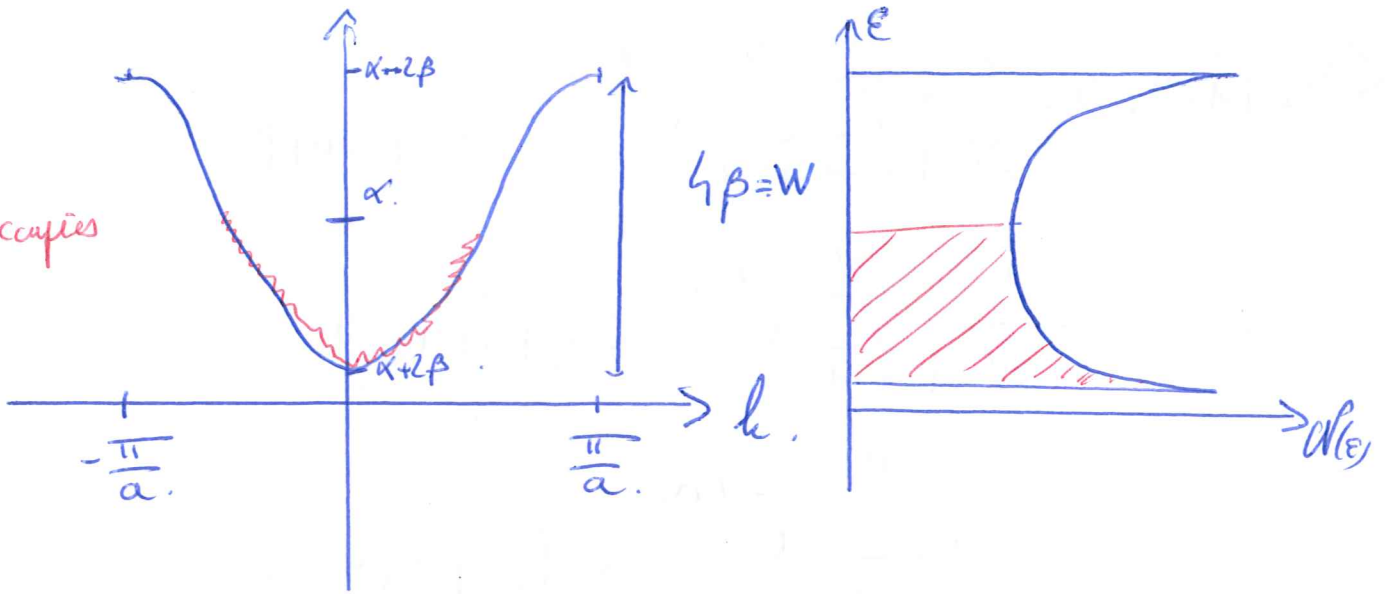
liante



antiliante

$$E(k=0) < E(k = \pm \frac{\pi}{a}) \Rightarrow \beta < 0$$

si  $\frac{N}{2}$  occupés



Pour la DOS, on peut montrer que :

$$D(E) = \frac{N}{\pi} \times \frac{1}{[4\beta^2 - (E - \alpha)^2]^{\frac{1}{2}}}$$

avec des OA p.

$\alpha_p \equiv 2p$       $p_2: k=0$      antiliante

$\alpha_s \equiv 1$       $R = \frac{\pi}{a}$      liante

$$\Rightarrow \beta_p^\sigma > 0$$

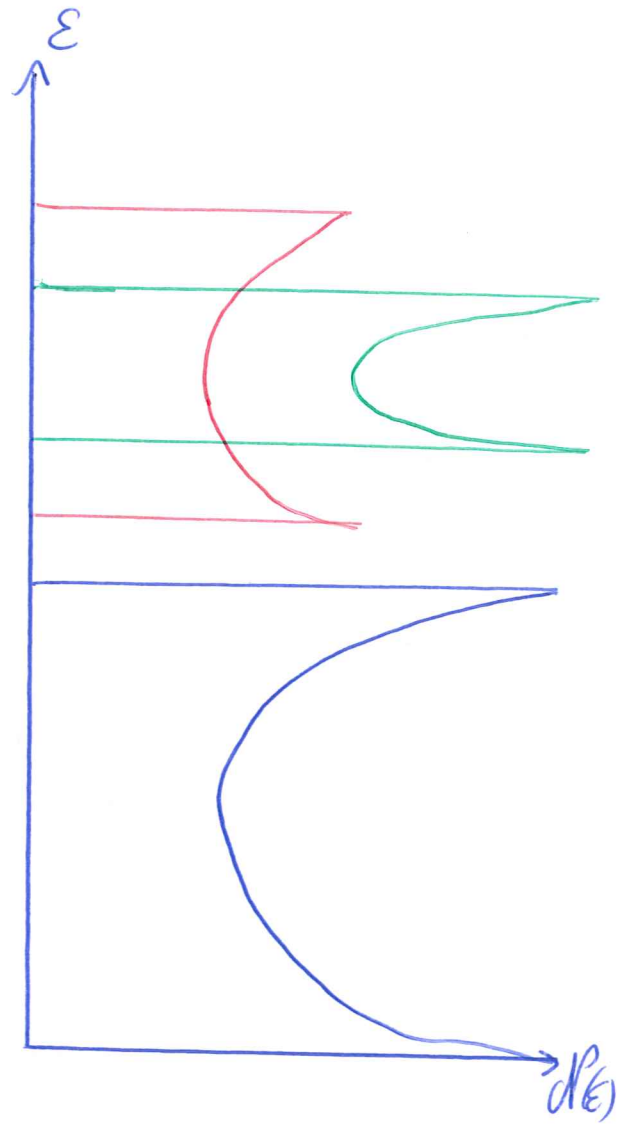
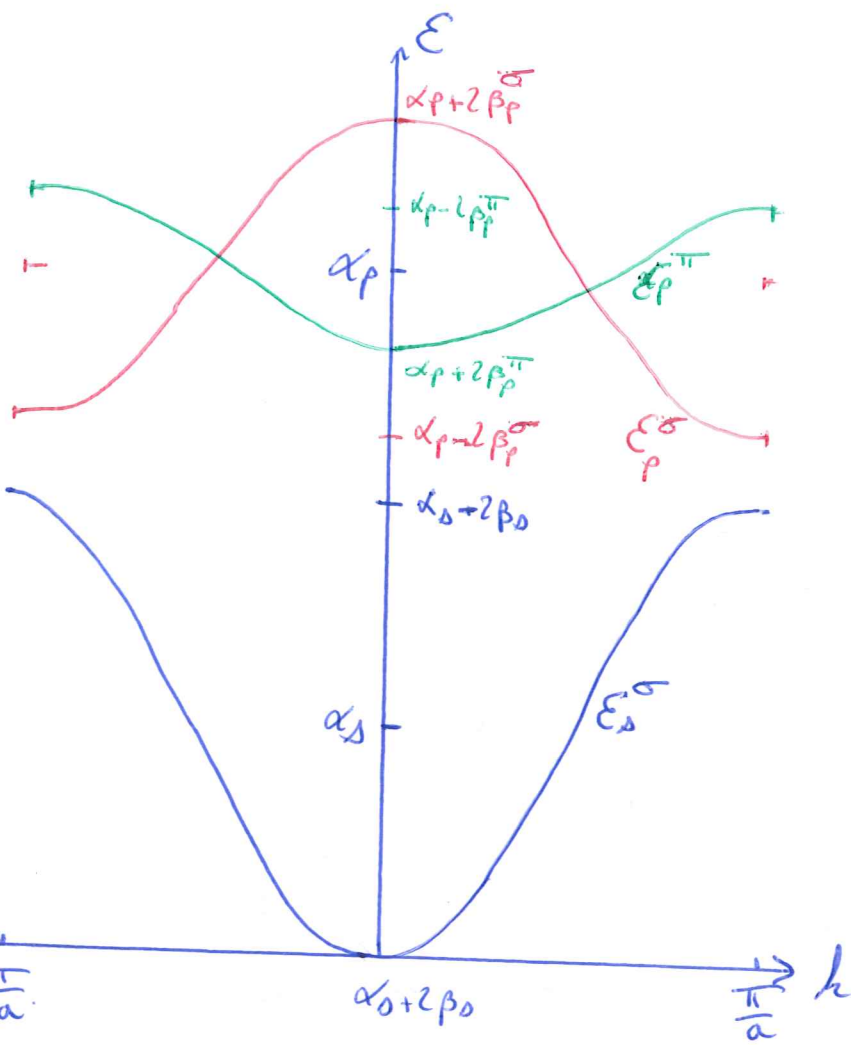
$p_1, p_3: k=0$      liante

$k = \frac{\pi}{a}$      anti-liante.

$$\Rightarrow \beta_p^\pi < 0$$



$$\Rightarrow |\beta_s^\sigma| > |\beta_p^\sigma| > |\beta_p^\pi|$$



$$W_s > W_p^\sigma > W_p^\pi$$



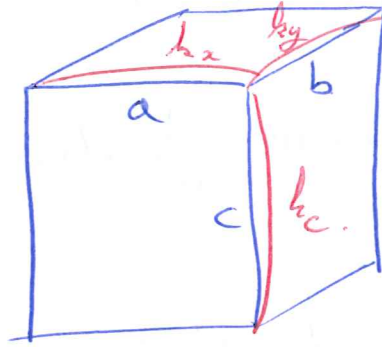
### III. Le solide de 3D.

$$\vec{k} \begin{cases} \rightarrow k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{Na} \dots \frac{2m\pi}{Na} \\ \rightarrow k_y = 0 \pm \frac{2\pi}{Na} \dots \frac{2m\pi}{Na} \\ \rightarrow k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{Na}; \dots \frac{2l\pi}{Na} \end{cases} \quad n, m, l \in \mathbb{N}.$$

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a}.$$

$$-\frac{\pi}{b} \leq k_y \leq +\frac{\pi}{b}.$$

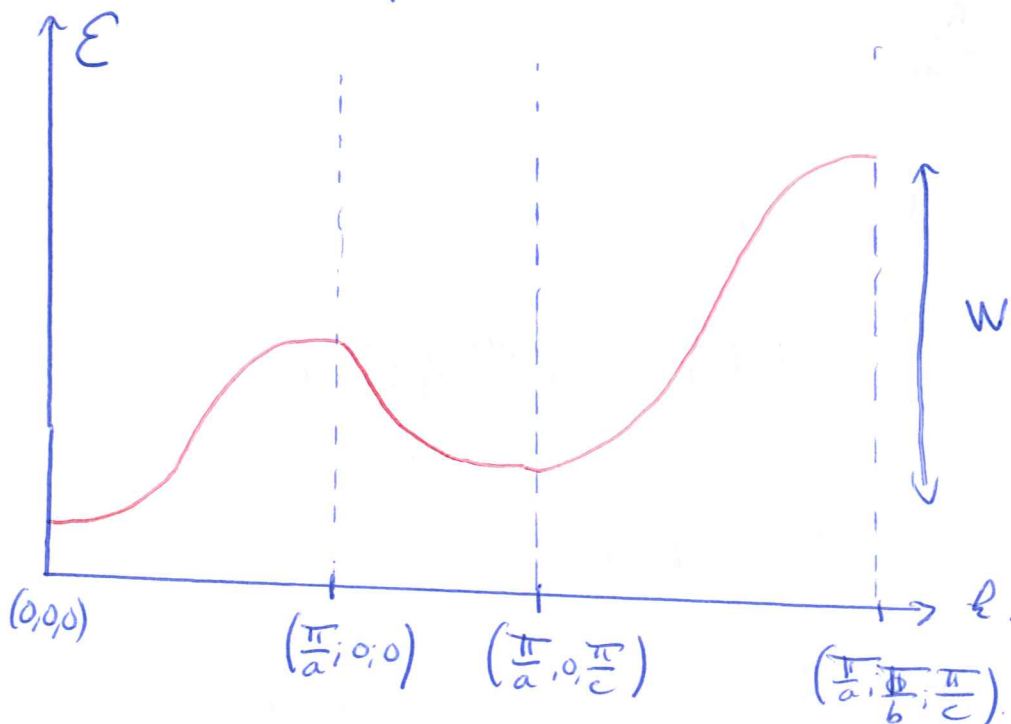
$$-\frac{\pi}{c} \leq k_z \leq +\frac{\pi}{c}.$$



$$\mathcal{E} = \alpha + 2\beta_x \cos(k_x a) + 2\beta_y \cos(k_y b) + 2\beta_z \cos(k_z c)$$

→  $f \circ \vec{a}$  à 3 variables ⇒ impossible à représenter en graphique.

⇒ chemin de points- $k$ .



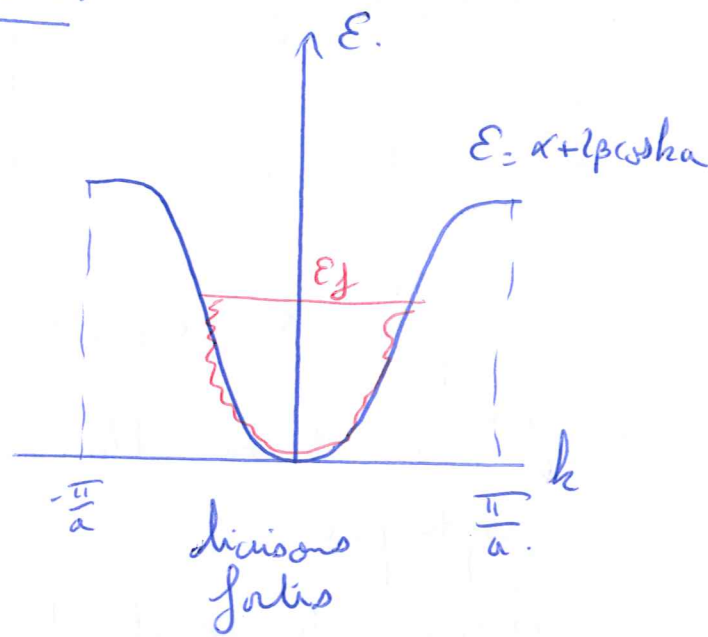
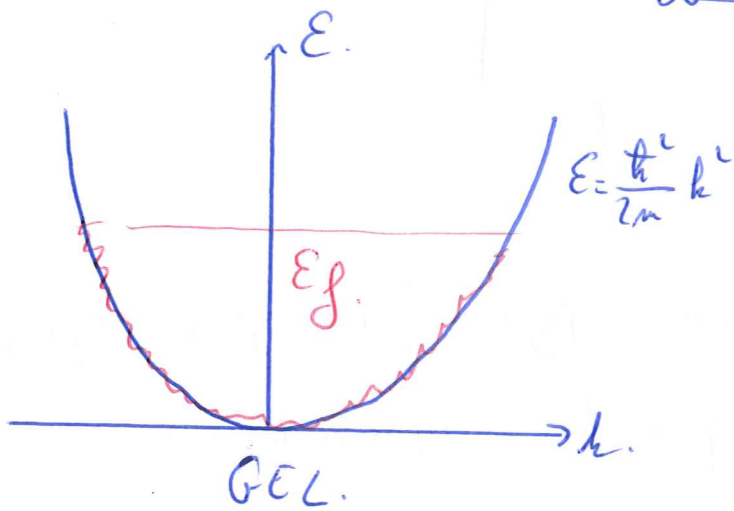
$$W \approx 2z|\beta|.$$

↓  
valeur de 1<sup>ère</sup> voisin.

qq noms de points k:  $\Gamma (0,0,0)$ .  $Z (0,0,\frac{\pi}{c})$   
 $X (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$ .  $Y (0, \frac{\pi}{b}, 0)$ .  
 $R (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{c})$ , ...

### III \ Propriétés des solides.

#### 1. Concepto de masse effective.



$$\text{GEL: } \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{k=0} = \frac{\hbar^2}{m}$$

lignes fortes, au niveau d'un extremum:

$$E(k) = E_0 + \underbrace{\left( \frac{\partial E}{\partial k} \right)_{k_0}}_{=0} (k - k_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{k_0} (k - k_0)^2 + \dots$$

$$= E_0 + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}_{\frac{\hbar^2}{m^*}} (k - k_0)^2$$

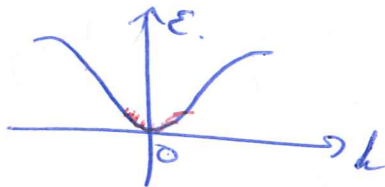
$m^*$ : masse effective de l' $e^-$



si  $m^* < m_e \rightarrow e^-$  léger  $\rightarrow$  { bonne conductivité  
forte covalence.

si  $m^* > m_e \rightarrow e^-$  lourd  $\rightarrow$  { mauvaise conductivité  
faible covalence.

\* bande faiblement remplie :



$$k_0 = 0 \quad E_k = \alpha + 2\beta + \frac{1}{2} (-2\beta a \cos k_0 a) k^2$$
$$= \underbrace{\alpha + 2\beta}_{E_{k_0}} - \frac{\beta a^2 k^2}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$\Rightarrow m^* = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2}$$

$$\beta < 0 \Rightarrow m^* > 0$$

$$|\beta_d| < |\beta_p| < |\beta_s| \Rightarrow m_d^* > m_p^* > m_s^*$$

\* bande presque pleine.



$$k_0 = \frac{\pi}{a}$$

$$E_{k_0} = \alpha - 2\beta + \frac{1}{2} (-2\beta a^2 \times (-1)) \left(k - \frac{\pi}{a}\right)^2$$
$$= \alpha - 2\beta + \beta a^2 \left(k - \frac{\pi}{a}\right)^2$$

$$\Rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2}$$

$$m^* < 0 \text{ car } \beta < 0$$

Conductivité d'une bande faiblement remplie :

$$\vec{F} = -e\vec{E} = m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{dk'}{dt}$$

$$\approx m^* \frac{\delta\vec{v}}{\delta t} \approx \hbar \frac{\delta k'}{\delta t}$$

$$\delta\vec{v} = -\frac{e\vec{E}}{m^*} \Rightarrow \vec{J} = n(-e)\delta\vec{v} = \underbrace{\frac{ne^2\tau}{m^*}}_{\sigma} \vec{E}$$

$$\sigma = n(-e)\mu_e \Rightarrow \mu_e = -\frac{e\tau}{m^*} < 0.$$

Conductivité d'une bande presque pleine :

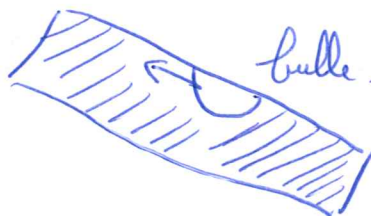
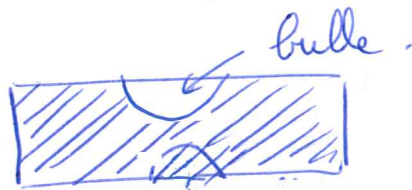
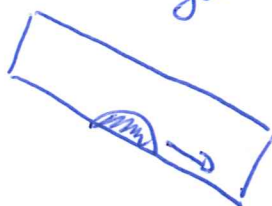
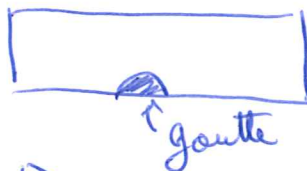
$$\delta\vec{v} = -\frac{e\vec{E}}{m^*} \vec{E} \Rightarrow \text{dans le sens de } \vec{E} \text{ car } m^* < 0$$

or  $\vec{F} = -e\vec{E} \rightarrow$  la force pousse dans l'autre sens.

$\rightarrow$  nouvelle particule : le trou. (particule fictive).

$$\left. \begin{array}{l} e^- : q = -e, m^* < 0 \\ \rightarrow h^+ : q = +e, m^* > 0 \end{array} \right\} \mu_h > 0.$$

ex :

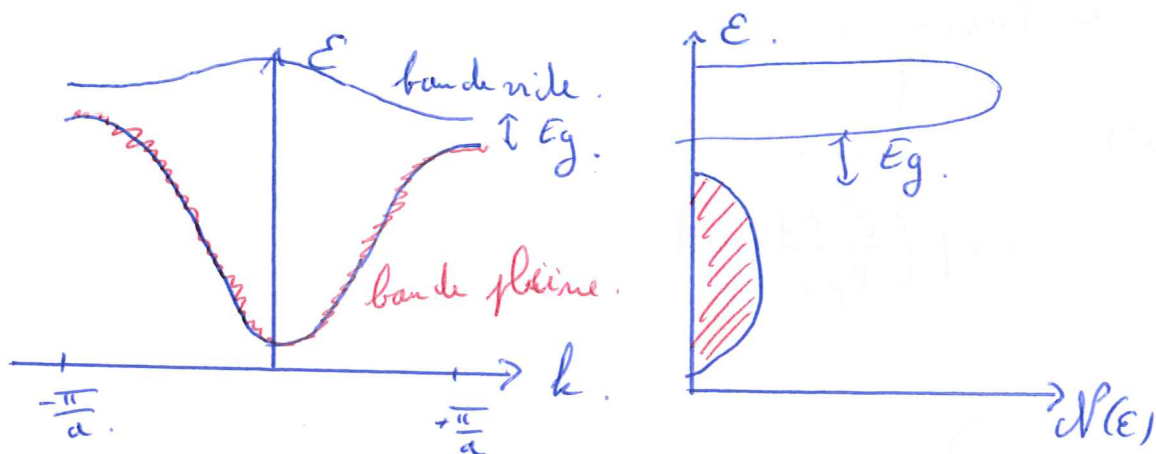


\* Bande pleine.

densité de courant:  $\vec{J} = n(-e) \delta \vec{v} = \sigma \vec{E}$

or  $\delta \vec{k} = 0$  car toute la bande est occupée, il ne reste plus de vecteur  $\vec{k}$  disponible.

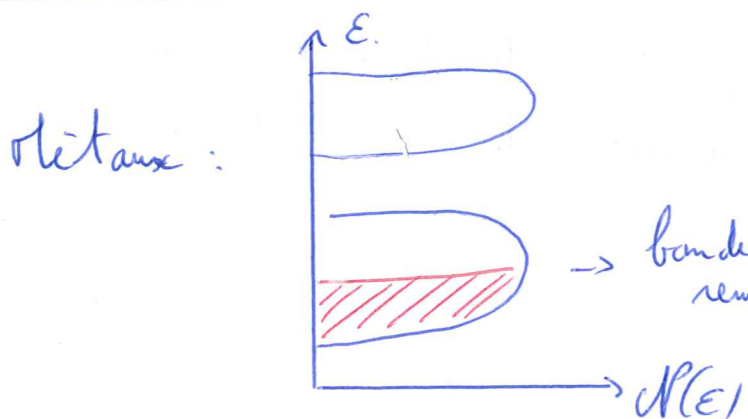
$\Rightarrow \delta \vec{v} = 0 \Rightarrow \sigma = 0 \rightarrow$  isolant.



$\rightarrow$  les isolants sont caractérisés par une séparation énergétique entre le dernier état occupé et le premier état vide  $\rightarrow$  le gap; note  $E_g$ .

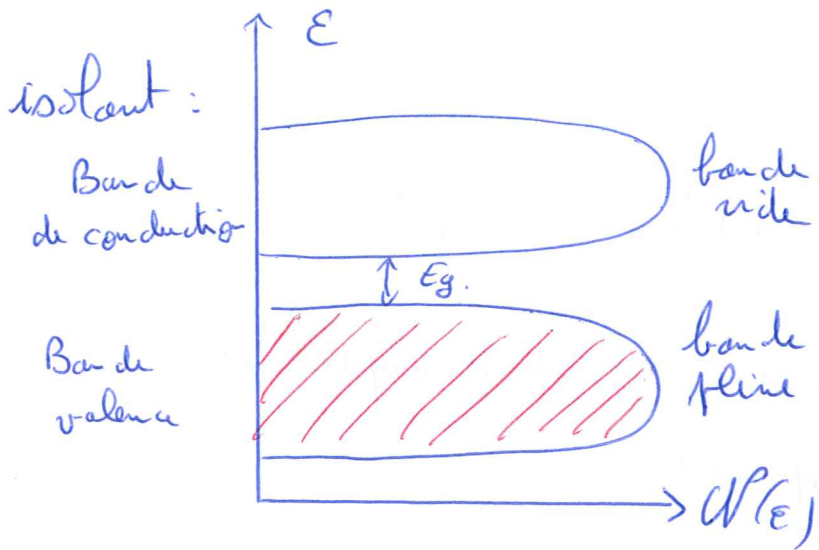
$\rightarrow$  les isolants ne sont pas prédits par le GEL.

2 Métaux, isolants et semi-conducteurs.



$\rightarrow$  bande partiellement remplie:  $\sigma = \frac{m e^2 \tau}{m^*}$

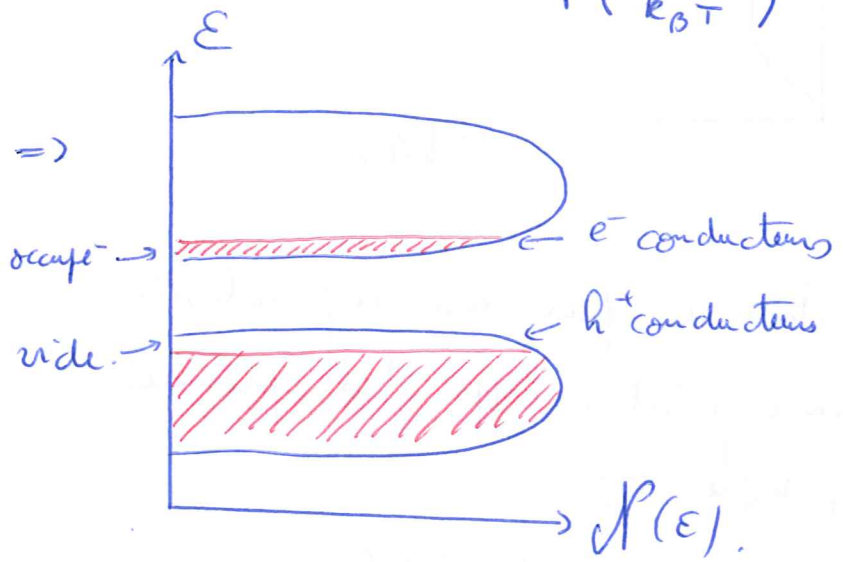
si  $T \uparrow$ ,  $\sigma \downarrow$   
à cause des collisions.  
( $\tau \downarrow$ ).



$\sigma$  très faible  
 mais  $\neq 0$ .  
 $p_q$ ?

→ distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_g}{k_B T}\right) + 1}$$



=>  $\sigma \neq 0$   
 si  $T \uparrow$ ,  $\sigma \uparrow$

Plus  $E_g$  sera faible, plus il sera facile de peupler la bande de conduction. On parlera de semiconducteur.

La mesure de  $\sigma = f(T)$  permet de trancher sur la nature métallique ou semiconductrice d'un matériau.

isolant :  $\sigma = 10^{-22} - 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

SC :  $\sigma = 10^{-9} - 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à TA.

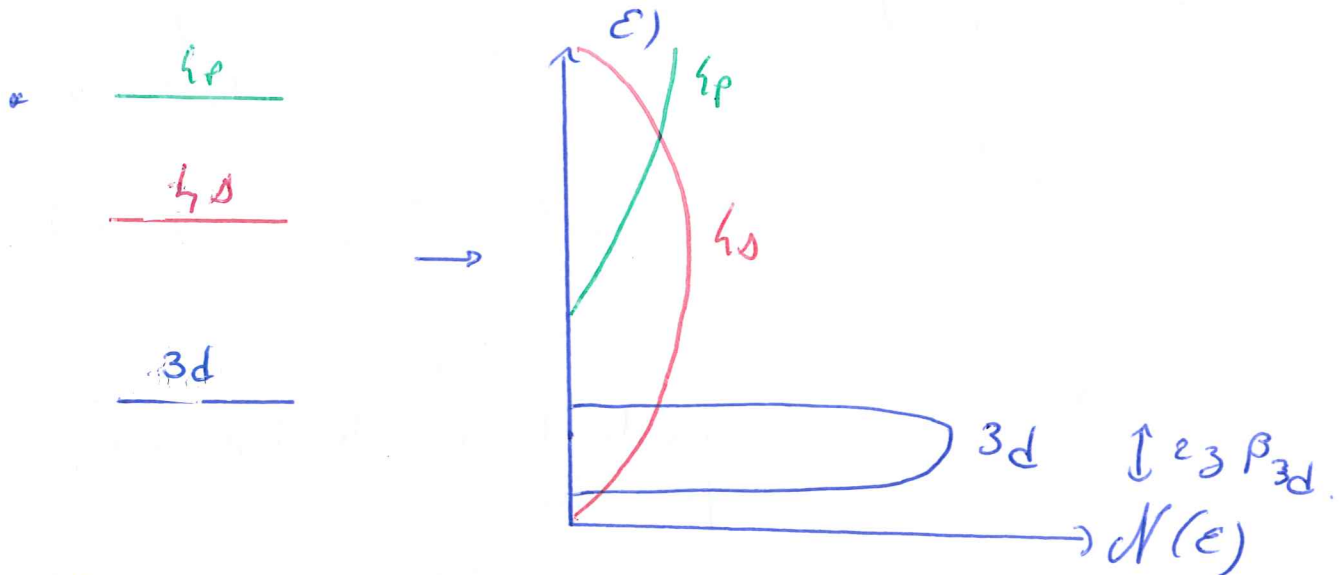
métal :  $\sigma > 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



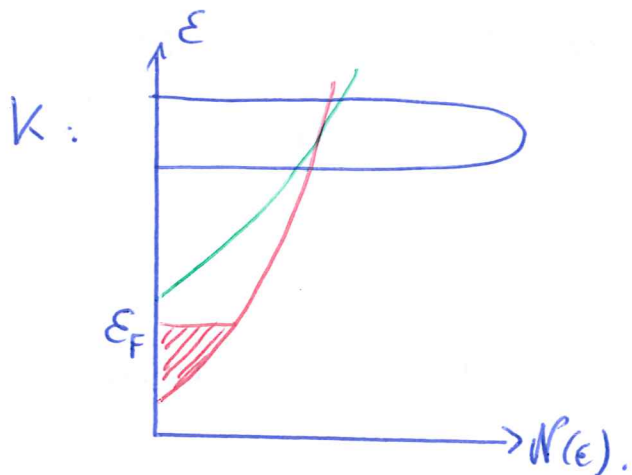
### 3 - Conduction des métaux.

cf poly (conductivité pour K, Ca... Zn).

\* structure électronique:  $K = [Ar] 4s^1$      $Ca = [Ar] 4s^2$   
 $Sc \dots Zn \sim [Ar] 4s^2 3d^m 4p^0$



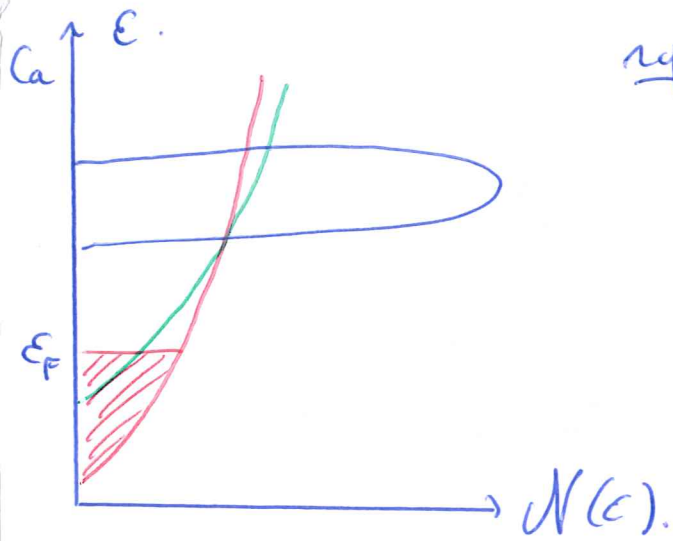
largeur de bandes:  $w \propto \beta$  or  $|\beta_{4s}| > |\beta_{4p}| > |\beta_{3d}|$   
 $\Rightarrow W_{4s} > W_{4p} > W_{3d}$ .



au niveau de Fermi, que des  $e^-$ .

$$m_{4s}^* \propto \frac{1}{\beta_{4s}} \Rightarrow e_{4s}^- \text{ léger.}$$

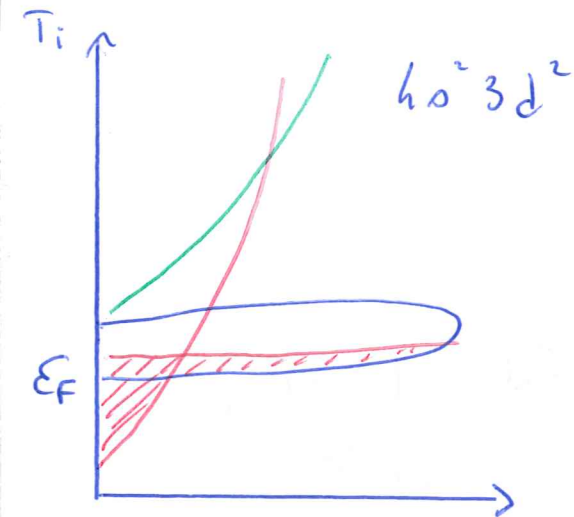
$\Rightarrow$  bon conducteur.



rq: Dans le solide, la  $4p$  se remplit  $\Rightarrow$  les structures électroniques de l'atome isolé et du solide peuvent être différentes.

$$m_{4p}^* > m_{4s}^*$$

$\Rightarrow \sigma_{4p} < \sigma_{4s} \Rightarrow$  moins bonne conductivité

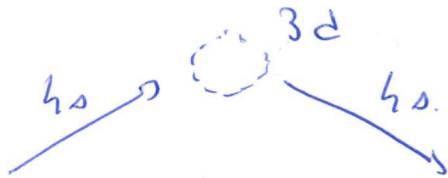


$$m_{3d}^* \gg m_{4s}^* \quad (e^- \text{ très lourds})$$

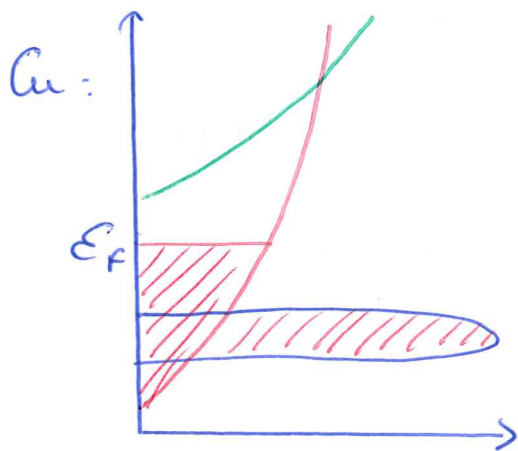
$$\Rightarrow \sigma_{3d} \ll \sigma_{4s}$$

$\rightarrow$  Toute la conduction est fait par les  $4s$ .

$\rightarrow$  de  $\oplus$ : collision entre les  $4s$  et les  $3d$  (localisés).



$\Rightarrow \sigma_{4s} \downarrow \Rightarrow \sigma_{4s} \downarrow$  par rapport à  $k$  et  $Ca$ .



$\rightarrow$  que des  $e_{4s}^-$  au niveau de Fermi

$\Rightarrow \sigma_{Cu}$  élevé.

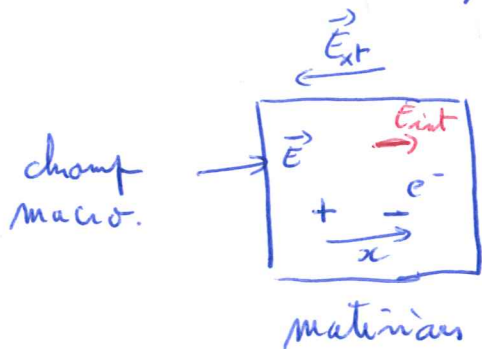
pour  $Zn$ , on commence à remplir les  $4p \Rightarrow \sigma_{Zn} < \sigma_{Cu}$ .

## ↳ Propriétés optiques des solides.

### a - Reflexion de la lumière par les métaux

$$E_{ph} = h\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\vec{E}_{xt} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{onde électromagnétique})$$



→ côté diélectrique:  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$

$\epsilon_2(\omega)$  → responsable de l'absorption.

hyp:  $\epsilon_2(\omega) = 0$  ici.

→ uniquement réelle.

si  $\epsilon(\omega) > 0$  propagation.

$\epsilon(\omega) < 0$  réflexion.

$$\epsilon(\omega) = \frac{E}{E_{xt}} = \frac{E_{xt} + E_{int}}{E_{xt}} = 1 + \frac{E_{int}}{E_{xt}}$$

\* moment dipolaire:  $\mu = -ex$  pour 1  $e^-$

moment dipolaire total:  $p = -mex$

↑  
concentration en  $e^-$  libre.

$$* E_{int} = 4\pi p.$$

$$\Rightarrow \epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{mex}{E_{xt}}$$

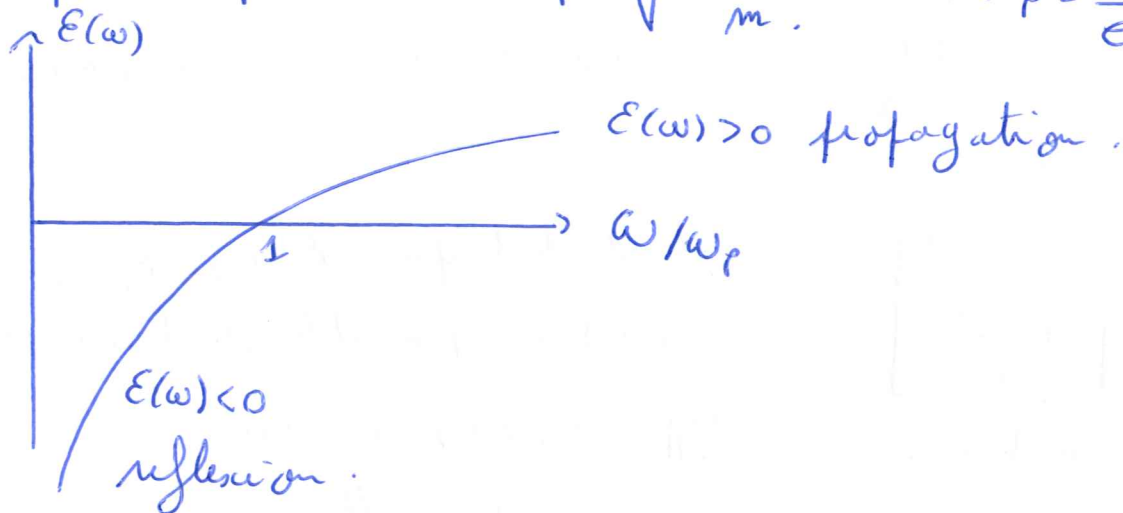
$$* F = -eE_{xt} = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad \text{si } x_t = x_0 e^{-i\omega t}.$$

$$-eE_{xt} = -m x_0 \omega^2 e^{-i\omega t} = -m \omega^2 x_t$$

$$x_t = \frac{eE_{xt}}{m\omega^2}.$$

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m\omega}$$

\* fréquence plasma:  $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \rightarrow \lambda_p = \frac{c}{\omega_p} = \frac{c}{e} \sqrt{\frac{\pi m}{n}}$



\* Ex:

	$\lambda_p$ (Th)	$\lambda_p$ (Exp)	mm.
Li	155	155	
Na	209	210	
K	287	315	
Rb	362	360	

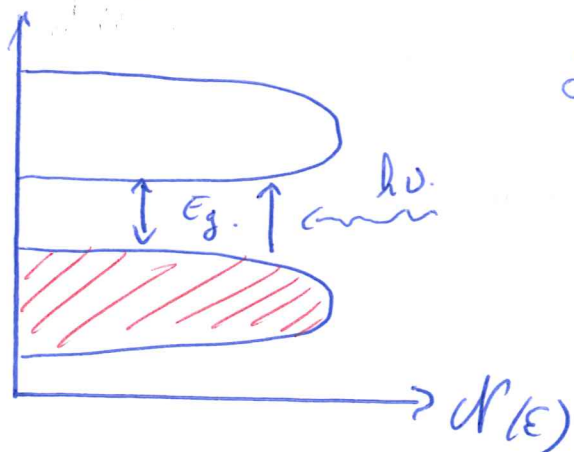
→ modèle fonctionnelle bien.

→ dans l'UV lointain.

⇒ lumière visible tjrs réfléchi.

## b) Absorption de la lumière.

Les isolants et SC ne peuvent pas réfléchir la lumière car les  $e^-$  ne peuvent pas beaucoup bouger. Mais ils peuvent absorber la lumière:



Les règles sont les  $\hat{m}$  qu' en spectro moléculaire:

$$\gamma_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_a | \hat{V} | \psi_b \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$$



→ il y'a aussi des règles de sélection en  $f^2$  de la symétrie des orbitales, mais cela ne sera pas discuté ici.

→ En périodique:  $\Psi = \Psi_{\vec{k}} \rightarrow \vec{k}$  varie-t-il?

\* La quantité de mouvement doit être conservée:

photon:  $\vec{k}_p$       état initial:  $\Psi_{\vec{k}_i}$

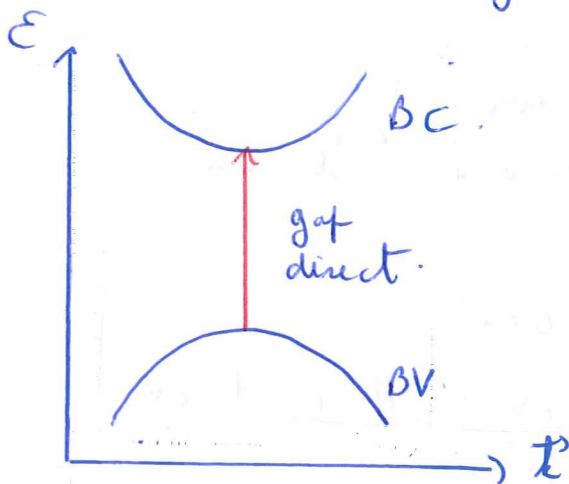
état final:  $\Psi_{\vec{k}_f}$

$$\hbar \vec{k}_i + \hbar \vec{k}_p = \hbar \vec{k}_f$$

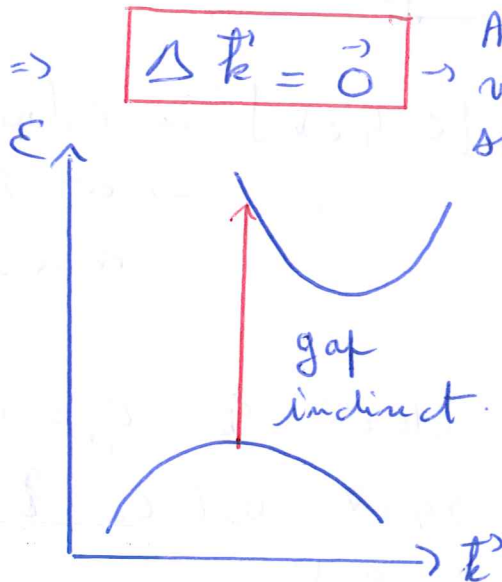
$$\begin{matrix} \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ \frac{2\pi}{a} \rightarrow 10^8 \text{ m}^{-1} & & \frac{2\pi}{\lambda} \rightarrow 10^7 \text{ m}^{-1} & & \frac{2\pi}{a} \rightarrow 10^8 \text{ m}^{-1} \end{matrix}$$

$$\Rightarrow \hbar \vec{k}_i \approx \hbar \vec{k}_f$$

$\Rightarrow \Delta \vec{k} = \vec{0}$  → Absorption verticale dans la structure de bandes.



$$E_{ph} = E_{gap}$$



$$E_{ph} > E_{gap}$$



- L'absorption indirect est possible si un phonon est absorbé ou créé (pour compenser la variation de  $\vec{k}$ )  
→ phonon moins probable.



cf poly : exemple de spectre d'absorption.

#### IV - Quelques mots sur la physique des SC.

##### 1. remarques générales.

- SC :  $E_g \in [0; 4 \text{ eV}]$ . → colorés
- $\sigma \uparrow$  avec T
- $\sigma \sim 10^{-9}$  à  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$

ex: Si  $E_g = 1,12 \text{ eV}$  Ge  $E_g = 0,67 \text{ eV}$ .  
 GaN  $E_g = 3,4 \text{ eV}$  GaP  $E_g = 2,4 \text{ eV}$  GaAs  $E_g = 1,5 \text{ eV}$ .  
 GaSb  $E_g = 0,8 \text{ eV}$ .

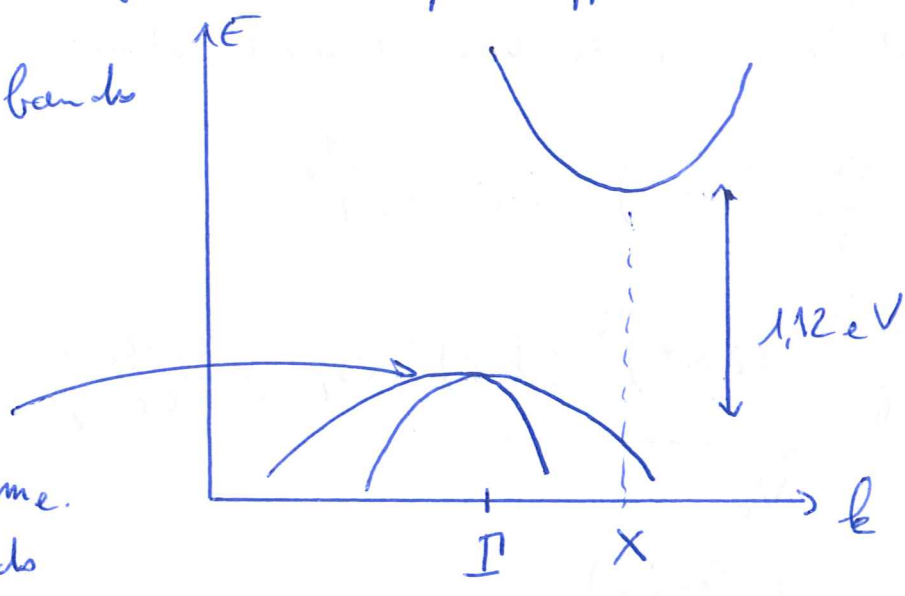
→ plus on descend, plus  $E_g \downarrow$  car les OA sont plus diffusés  $\Rightarrow \beta \uparrow$ . (de  $\hat{m}$   $m^+$   $\downarrow$ ).

\* qq mots si Si: (un beaucoup d'applications).

structures de bande

trous légers  
 $m_h^* = 0,16 m_e$

et trous lourds  
 $m_h^* = 0,49 m_e$



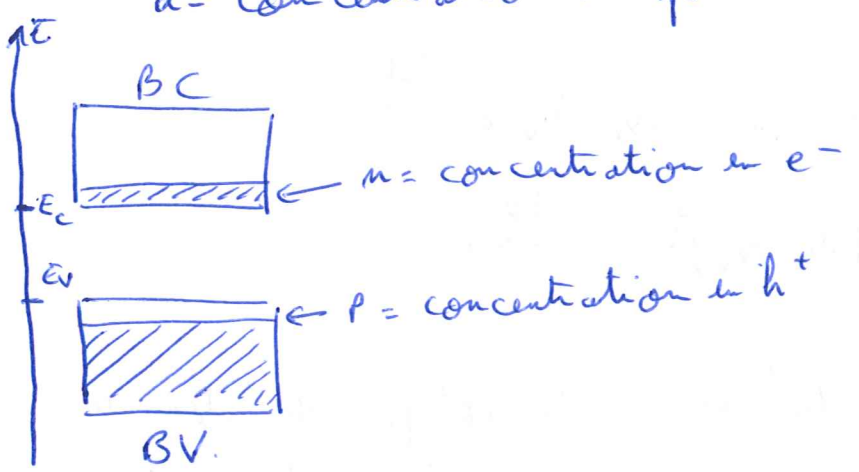
→ la masse effective dépend de la direction dans laquelle a été calculée ou mesurée la courbure de bande.

$m_{e||}^* = 0,98 m_e$        $m_{e\perp} = 0,19 m_e$

⇒ anisotropie de conduction.

## 2. Semi-conducteur intrinsèque

a- Concentration en porteur de charge.



$$n = \int_{E_c}^{+\infty} \mathcal{N}_e^p(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} \mathcal{N}_e^p(\epsilon) f_h(\epsilon) d\epsilon$$

$\mathcal{N}_e^p(\epsilon)$ : densité d'états des  $e^-$

$f_e(\epsilon)$  et  $f_h(\epsilon)$ : distribution de Fermi-Dirac des  $e^-$  et  $h^+$ .

hyp: si on suppose que le bas de la BC et le haut de la BV sont bien décrits par le GEL, alors:

$$dP_e(\epsilon) = \frac{4\pi}{h^2} (2m^*)^{3/2} (\epsilon - E_c)^{1/2}$$

$$\Rightarrow n = \underbrace{\frac{2\pi^{3/2}}{h^3} (2m^*)^{3/2} (kT)^{3/2}}_{N_c} \exp\left(-\frac{E_F - E_c}{kT}\right)$$

$$n = N_c e^{\left(-\frac{E_F - E_c}{kT}\right)}$$

De  $\hat{m}$ :  $p = N_v e^{\left(-\frac{E_v - E_F}{kT}\right)}$

$N_c, N_v \Rightarrow$  densité d'états effectives.  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

$$\Rightarrow n \cdot p = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}$$

b Conséquences:

\* intrinsèque  $\Rightarrow n = p \Rightarrow n^2 = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}}$

$$n = p = (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

\* pour Si, à TA,  $n = p \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3} \Rightarrow 1e^-, 1h^+$  pour  $10^{23}$  atomes de Si.  
 $\Rightarrow$  si impureté grande variation.

pour GaAs, à TA,  $n = p \approx 10^6 \text{ cm}^{-3}$   $1e^-, 1h^+$  tout les  $10^{17}$  atomes !!!

$\rightarrow$  propriétés longtemps incontrôlable

$\Rightarrow$  grande pureté nécessaire.

$$n = N_c e^{-\frac{E_F - E_c}{kT}} = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}} = n_i^2$$

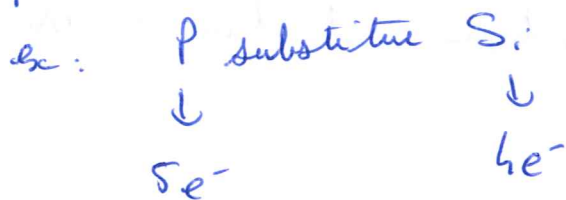
si  $N_c \approx N_v \Rightarrow E_c - E_F = \frac{E_g}{2}$

$\Rightarrow E_F$  est à mi-chemin entre  $E_c$  et  $E_v$ .

### 3. SC dopés.

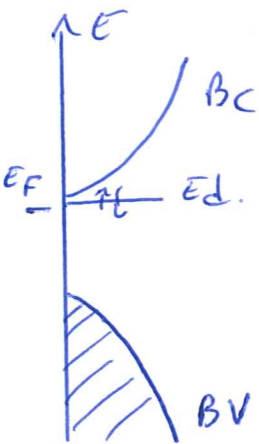
a- dopage n.

On substitue un atome par un élément de valence supérieure.



$N_d$ : Concentration en dopant pour Si,  $N_d \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Formation d'un état dans le Gap, proche de la BC



à  $T \neq 0 \rightarrow$  ionisation de donneurs.  
 $\rightarrow e^-$  dans la BC,  $\sigma \uparrow$ .

$$n = n_i + N_d \quad (\text{tous les donneurs ionisés})$$

$$p = n_i$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_c = n e \mu_e + p e \mu_h \approx \sigma_e$$

$\rightarrow$  On dit:  $e^-$  porteurs majoritaires.

$E_F$  proche BC.



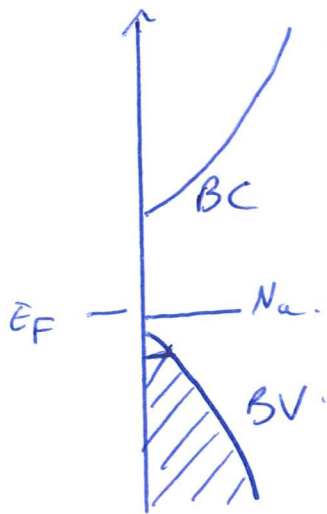
b- dopage - p.

\* On substitue un atome, par élément de valence inférieure.

ex : B substitue Si:  
           ↓                          ↓  
           3e<sup>-</sup>                      4e<sup>-</sup>

\*  $N_A \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

\* Formation d'états dans le gap, proche de BV.



à  $T \neq 0$ , "ionisation" des trous  
 $\Rightarrow$  tous les trous vont dans la BV  
 $\Rightarrow \sigma \uparrow$

$P = M_i + N_A$

$M = M_i$

$\sigma = \sigma_e + \sigma_h \approx \sigma_h \Rightarrow$  trous porteurs majoritaires.

C- semiconducteurs dégénérés.

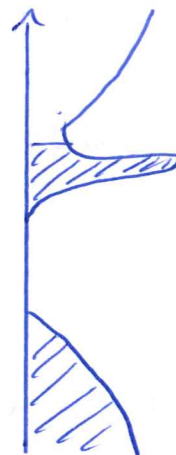
si  $N_d$  ou  $N_A \uparrow$ :



SC



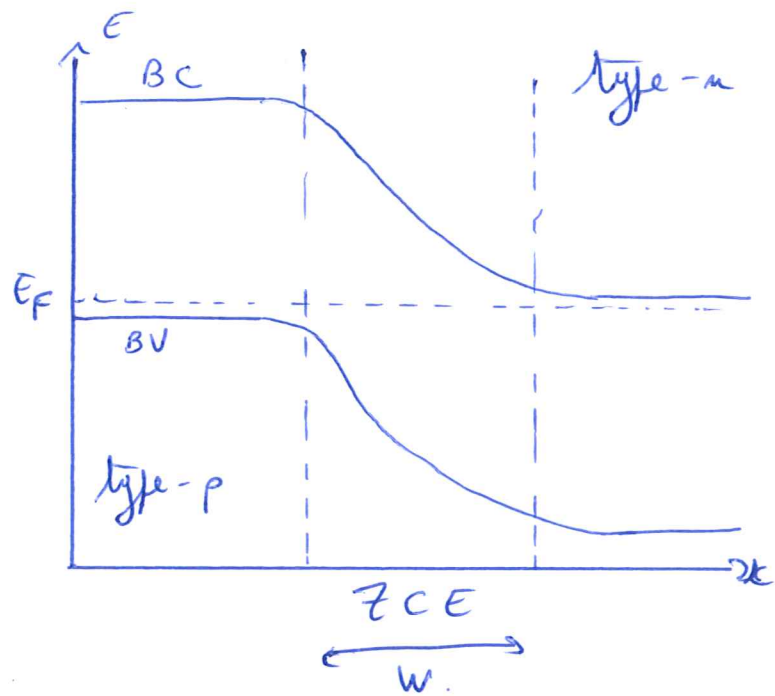
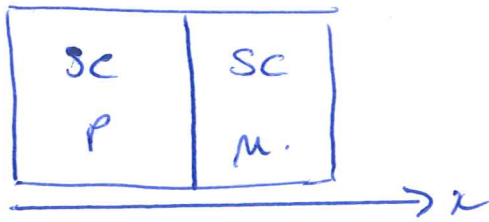
SC



metal  
(mauvais)



$\downarrow$ -jonction PM.



ZCE: zone de charge d'espace.

Champ électrique intense dans cette zone:  $\vec{E}$

$w \sim 99 \mu\text{m}$  dans Si

$$|\vec{E}| \sim 10^6 \text{ V.m}^{-1}$$

$\Rightarrow$  permet la séparation  $e^- - h^+ \rightarrow$  photovoltaïque.  
 $\nu$  donne les caractéristiques des diodes.

