

* Pour remonter aux param. de maille:

Loi de Bragg: $2d \sin \theta = \lambda \rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$

KCl (200) $\rightarrow 2\theta = 29^\circ \rightarrow \theta = 14,5^\circ \rightarrow d = \frac{1,54}{2 \sin(14,5)} = 3,2 \text{ \AA}$

$d_{(200)} = 3,2 \text{ \AA} = \frac{a}{2} \rightarrow a = 6,4 \text{ \AA}$

Rq: Largeur des pics dpt de la taille des cristaux (+ cristaux plus petits = plus large).

Partie III: Structure électronique des solides

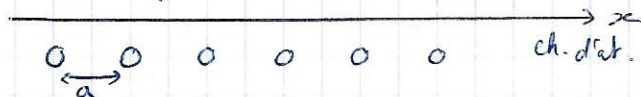
Intro:

↳ uniquement solides périodiques

I) Modèle du gaz d' e^- libres

A) Gaz 1D

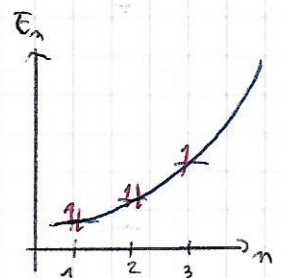
ex: Na solide qui se comporte $\hat{=}$ $\text{Na}^+ + e^-$



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

e^- libres dans la ch. $\rightarrow \begin{cases} V(x) = 0 & \text{si } x \in]0; L[\\ V(x) = \infty & \text{sinon} \end{cases}$

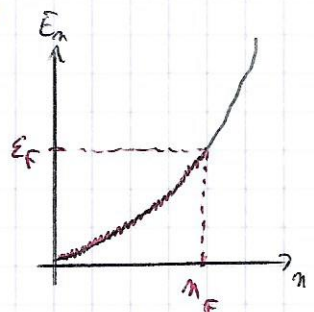
$\rightarrow$ pour $x \in]0; L[$: $\begin{cases} \Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \\ E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad n \in \mathbb{N}^* \end{cases}$



* Si $L \nearrow \rightarrow$ les états se rapprochent :

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

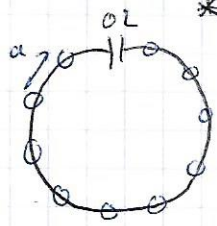
$\Rightarrow \sim n^{-1}$ at. $\rightarrow$ les états sont ∞^t proches (ils sont continus)



Niveau de Fermi: $-\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2$

$-n_F = \frac{N}{2}$ ^{$\nearrow 2e^-/\text{chc}$} et $L = Na$ $\leadsto n_F = \frac{L}{2a}$

$\Rightarrow \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2$ $\leadsto$ ne d'pd que du param. de maille a .



* Nouvelles conditions aux limites = Conditi° aux lim. périodiq (PBC en angl), aussi appelées **Born-von-Karman**.

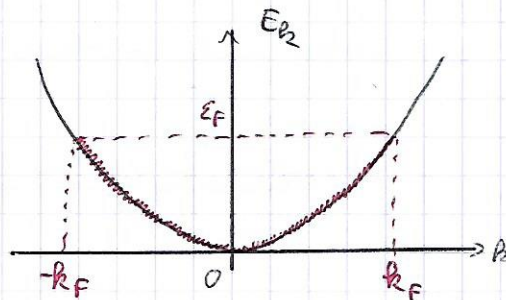
On suppose $\psi(x) = \psi(x+L)$

Solut de l'eq. de Schrö: $\psi(x) = A e^{ikx}$

CL: $\psi(x+L) = A e^{ikx} e^{ikL} = A e^{ikx} \leadsto e^{ikL} = 1$

$\leadsto k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L} \dots$

$\hookrightarrow \epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$



* $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$ avec $k_F = \frac{2n_F \pi}{L}$

$n_F = \frac{N}{L}$ <sup>$\nearrow 2e^-/\text{chc}$
 $\nearrow 2e^- \text{ par } |k|$</sup> et $L = Na$ $\leadsto n_F = \frac{L}{4a} \leadsto \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2$

$\Rightarrow$ Le niv. de Fermi ne d'pd pas du chx des CL.

La par la suite on se place dans les conditi° de Born-von-Karman

Rq: $\epsilon_F = \text{pot}^e \chi_q$ des e^- ds le cristal

B) G_{uz} à 3D

Eq. de Schröd: $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$

$\Rightarrow \begin{cases} \Psi_{\vec{k}} = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m} \end{cases}$

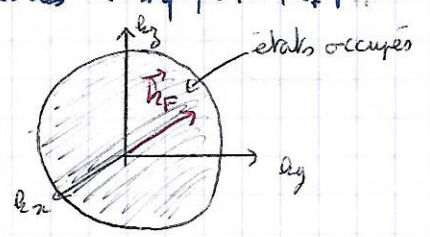
$\vec{k} \begin{cases} k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \\ k_y = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \\ k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \end{cases}$

* $\vec{k}$ = vect. d'onde associé à l' e^-

↳ dualité onde particule: $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar \vec{k}$

Niveau de Fermi: $E_F = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_F|^2}{2m}$ = l'ens. des $\vec{k}$ tq $|\vec{k}| = |\vec{k}_F|$

→ décrivent une sph = sph. de Fermi

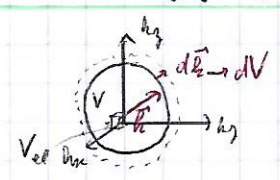


C) Concept de densité d'état (DOS)

DOS = nbre d'états ds un interval d'E.

$N(E) = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{\partial N}{\partial k} \cdot \frac{\partial k}{\partial E}$

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



$V = \frac{4}{3} \pi k^3$
 $dV = \frac{4}{3} \pi ((k+dk)^3 - k^3) \approx \frac{4}{3} \pi (3k^2 dk)$
 $= 4\pi k^2 dk$

$V_{\text{el}} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \Rightarrow V_{\text{occupé par 1 état.}}$
 $= 8\pi^3 \quad (L = 1\text{cm})$

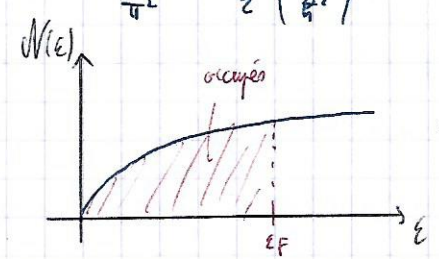
$dN = \frac{dV}{V_{\text{el}}} \times 2 = \frac{8\pi k^2 dk}{8\pi^3} = \frac{k^2 dk}{\pi^2} \Rightarrow \frac{dN}{dk} = \frac{k^2}{\pi^2}$

* $\frac{\partial k}{\partial E} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}}$

$\Rightarrow \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}}$

$\Rightarrow N(E) = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} \times \frac{k^2}{\pi^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) E \cdot \frac{1}{\pi^2}$

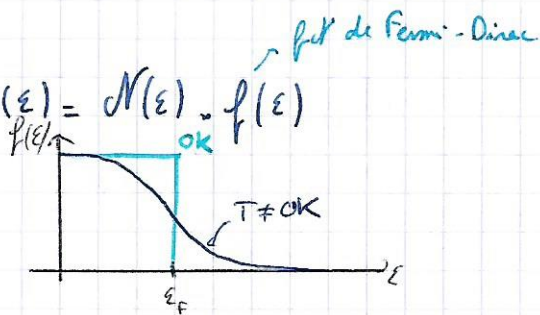
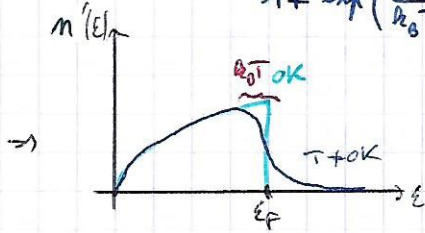
$N(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$



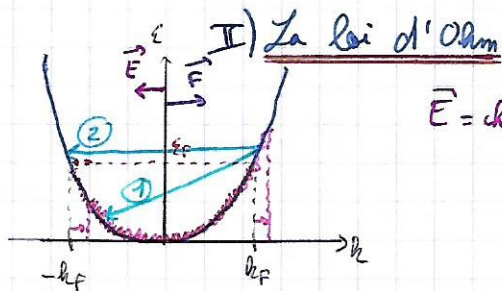
→ à OK

* Densité d'états occupés à T: $n(\epsilon) = N(\epsilon) \cdot f(\epsilon)$

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



Ordre: à T = 298 K : $k_B T \approx 25 \text{ meV}$.



$\vec{E} = \text{chp électrique}$.

$\vec{F}$: force s'exerçant sur e^-

* $\vec{P} = m\vec{v} = \hbar \vec{k}$

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

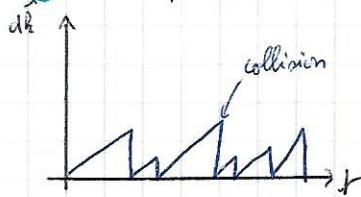
$\rightarrow -e\vec{E} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \quad \Rightarrow d\vec{k} = -\frac{e\vec{E}}{\hbar} dt$

en intégrant: $\vec{k}(t) - \vec{k}(k_0) = -\frac{e\vec{E}}{\hbar} t$

$\Rightarrow \oplus t \nearrow \Rightarrow \oplus \vec{k} \nearrow \Rightarrow \oplus \vec{v} \nearrow$ mais collisions $\rightarrow$ le e^- rebrousse chemin

① inélastique (perte d' ϵ en libérant de la chaleur) $\rightarrow$ effet Joule.

② élastique (pas de perte d' ϵ).



$\tau = \text{tps moyen entre 2 collisions}$

$\delta \vec{k} = -\frac{e}{\hbar} \vec{E} \tau$ (incrément moy.)

$\delta \vec{v} = -\frac{e}{m} \vec{E} \tau$ (v. moy.)

* $\vec{J}$: densité de courant: $\vec{J} = q \delta \vec{v} n \cdot []^0 = -e \cdot \left(-\frac{e}{m} \vec{E} \tau \right) \cdot n$

$\rightarrow \boxed{\vec{J} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}}$

ac $\boxed{\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}}$ conductivité

* Résistivité: $\rho = \frac{1}{\sigma}$

* Origine des collisions: les défauts (=les ruptures de périodicité)

(pas de collisions inter e^- pour des e^- d'une même bande)



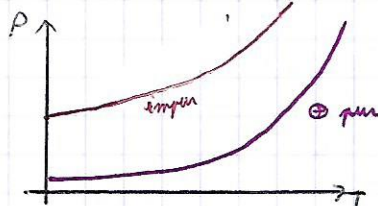
• $\vec{k}_1 \neq \vec{k}_2 \rightarrow$ si élastique: $\epsilon_1 = \epsilon_2 \rightarrow |\vec{k}_1| = |\vec{k}_2|$

$\rightarrow$ si inélastique: $\epsilon_1 > \epsilon_2 \rightarrow$ vibrat = émission d'un phonon

→ Collisions contre les rept. de périodicité causées par les phonons ($\hat{m}$ à OK).

* Résistivité: $\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2} \times \frac{1}{\tau}$ $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{ph}}$

→ $\rho = \rho_{imp} + \rho_{ph}$



→ $\sigma \rightarrow qd T \nearrow$

III) Théorie des bandes

A) Thm de Bloch

* Si V est un potentiel périodique :

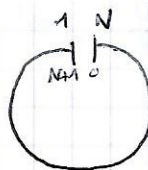
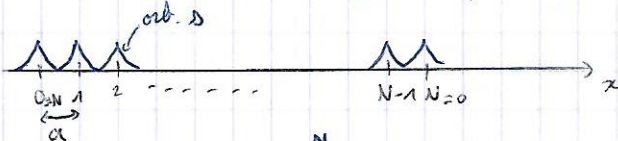
$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$u(\vec{r} + \vec{T}) = u(\vec{r}) \text{ si } \vec{T} \text{ la période du réseau}$$

$R_g = GEL$ si $u(\vec{r}) \neq 1$

B) Modèle des liaisons fortes

Soit une ch. linéaire d'at. d'H



* ON : $\Psi(x) = A \sum_{n=1}^N C_n \varphi_n(x)$

$\varphi_n = \text{orb. } 1s \text{ de l'at. } n.$

* $\varphi_n(x) = \varphi(x - na)$

* Quels sont les C_n ?

$\Psi(x+a) = A \sum_{n=1}^N C_n \varphi(x+a - na) = A \sum_{n=1}^N C_n \varphi(x - (n-1)a)$

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

* or ce les CL périodq :

pour $n'=0 \rightarrow \Psi(x) = \varphi(x - Na) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi(x+a) = A \sum_{n'=1}^N C_{n'+1} \varphi(x - n'a) \\ C_1 = C_{N+1} \end{array} \right.$

* or $\Psi(x) = fct \text{ de Bloch} \rightarrow \Psi(x) = \Psi_k(x) = u(x) e^{ikx}$

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

$$\Rightarrow \Psi(x+a) = A \sum_{n=1}^N C_n \Psi(x-na) e^{ikna} = A \sum_{n=1}^N C_{n+1} \Psi(x-na)$$

$$\Rightarrow A \sum_{n=1}^N (C_{n+1} - e^{ikna} C_n) \Psi(x-na) = 0$$

$$\Rightarrow \forall n \quad C_{n+1} - e^{ikna} C_n = 0$$

$$\Rightarrow C_n = e^{ikna(n-1)} C_1$$

$$\text{si } C_1 = e^{ika} \text{ alors } C_n = e^{ikna}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Psi_k(x) = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} \Psi(x-na)} \quad \text{On parle d'orbitale cristalline (oc)}$$

c) La 1^{ère} zone de Brillouin

$$\Psi_k(x) = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} \Psi(x-na) \quad \text{ac } k = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots$$

$$\text{or } L = Na \Rightarrow k = 0; \pm \frac{2\pi}{Na} \dots \pm \frac{2p\pi}{Na}$$

$$\text{si } 0 < p < \frac{N}{2} \Rightarrow 0 < k < \frac{\pi}{a} \text{ et } C_n = e^{ikna}$$

$$\text{si } p' = p + N \Rightarrow k' = \frac{2p'\pi}{Na} = k + \frac{2\pi}{a} \Rightarrow C'_n = e^{ik'na} = \underbrace{e^{ikna}}_{C_n} \underbrace{e^{i\frac{2\pi}{a}na}}_{=1}$$

$\Rightarrow$ si k déborde de $[-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}]$ on redécrit la m OC.

$$\Rightarrow k \in [-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}] = \text{1^{ère} zone de Brillouin}$$

d) Structure de bande ($\varepsilon = f(k)$)

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

$$\text{ac } |\Psi_k\rangle = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} |\varphi_n\rangle \quad \text{et } \langle \Psi_k | = A \sum_{n=1}^N e^{-ikna} \langle \varphi_n |$$

$$\text{Normalisé } \times \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = A^2 \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N e^{ik(m-n)a} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle$$

approx^o de Hückel: $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn}$

$$\Rightarrow \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = A^2 \sum_{n=1}^N 1 = A^2 \cdot N = 1 \quad \rightarrow \boxed{A = \frac{1}{\sqrt{N}}}$$

$$\times \mathcal{E}: \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle$$

Hückel: $n = m' : \langle \psi_m | \hat{H} | \psi_m \rangle = \alpha$

intégrale Coulombienne

$$m, m' = m \pm 1 : \langle \psi_m | \hat{H} | \psi_{m'} \rangle = \beta$$

intégrale de résonance

simon $\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = 0$

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

$$= \frac{1}{N} \left[\sum_{m=1}^N 1 \alpha + \sum_{n=1}^N e^{ik(m-n+1)a} \beta + \sum_{n=1}^N e^{ik(m-n-1)a} \beta \right]$$

$$= \frac{1}{N} \left(N\alpha + \sum_{n=1}^N e^{i k a} \beta + \sum_{n=1}^N e^{-i k a} \beta \right) = \alpha + \beta (e^{i k a} + e^{-i k a})$$

$$\xi_k = \alpha + 2\beta \cos(ka)$$

* Struct. de bande: $-\epsilon(k=0) = \alpha + 2\beta$

$$\rightarrow |\psi_{k=1}\rangle \propto |\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle + \dots + |\psi_N\rangle$$

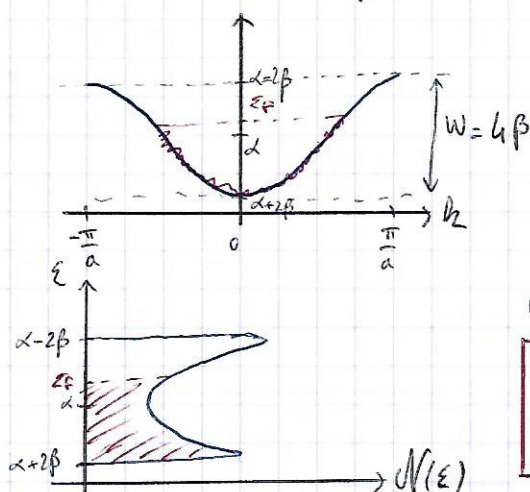
 = liante

$$-\zeta\left(k \pm \frac{\pi}{a}\right) = \alpha - 2\beta$$

$$\sim |\psi_{k_2 \pm \pi}\rangle \propto |\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle + |\varphi_3\rangle \dots$$

 $\rightarrow$ anti-link

$$\Rightarrow \beta < 0$$



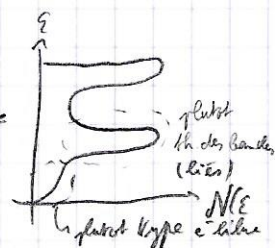
Rq: $\oplus \beta$ grad $\rightarrow \oplus$ cristall covalent (vague "ydes")

- kristal ionik (ex: NaCl) $\rightarrow$ p. k. p. b. l. : $\bar{e}$ b. l. $\approx$ ab. senar
 $\approx \alpha$

Pour la DOS, on peut montrer que :

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

en vraie



- * Avec des GA p :

$$\alpha_p \equiv 2p \quad p_x: k=0: \quad \infty \quad \infty \quad \infty \quad \infty \quad \infty \rightarrow x \quad \text{antibondante} \quad \alpha_p + 2\beta_p^*$$

antiliante

$$\alpha_p + 2\beta_p$$

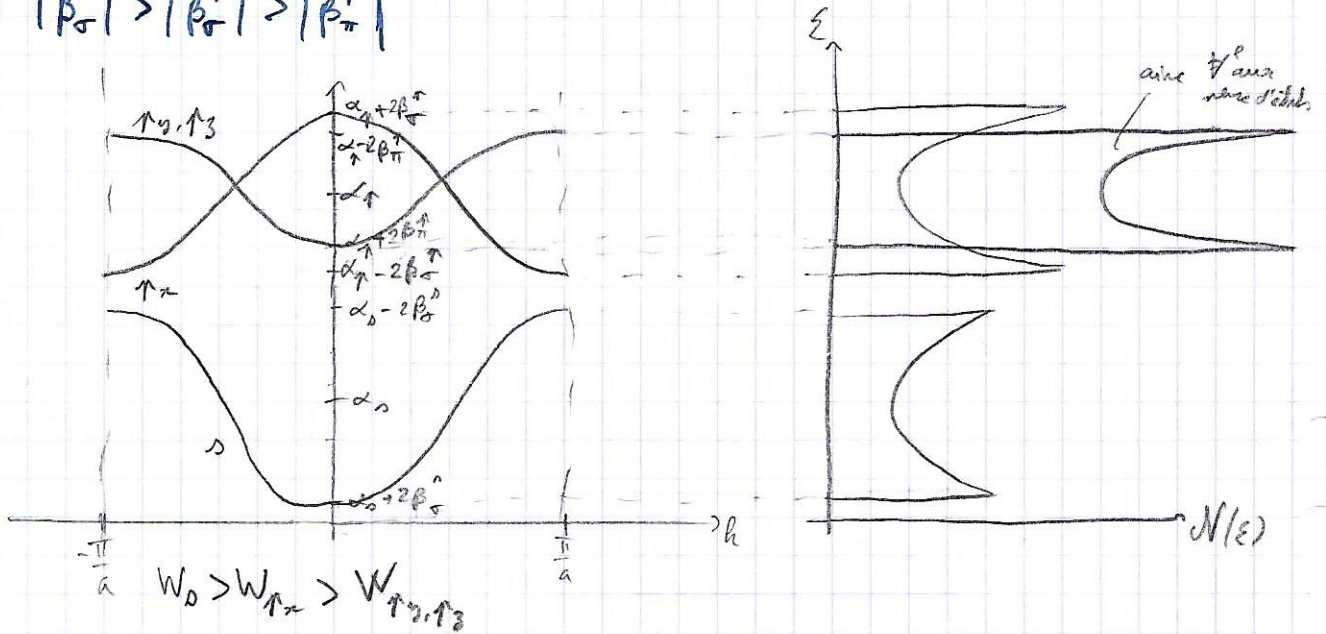
$$\alpha_p = 2\pi \quad k = \frac{\pi}{a} : \quad \text{---} \circ \circ \circ \circ \circ \rightarrow x \quad \text{links} \quad \alpha_p = 2\beta_r^{\uparrow}$$

liante

$$\alpha_p - 2\beta_p^*$$

$$\Rightarrow \beta_{\sigma}^{\uparrow} > 0 \quad (\beta_{\sigma}^{\downarrow} < 0)$$

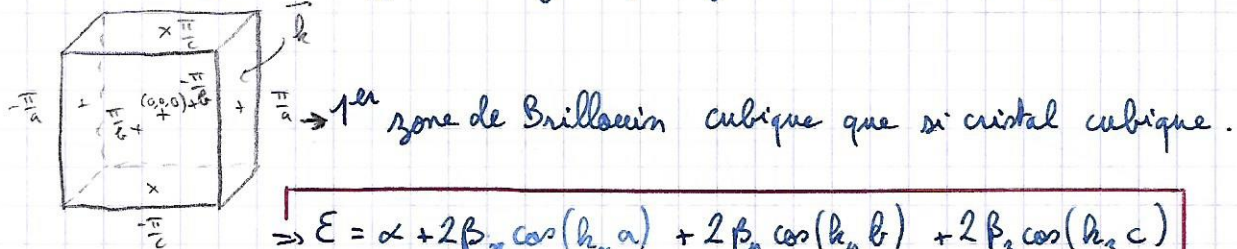
$p_y, p_z: k=0$  liante $\rightarrow \beta_\pi^\uparrow < 0$
 $k = \frac{\pi}{a}$  anti-liante
 $\Rightarrow |\beta_\sigma^\uparrow| > |\beta_\sigma^\downarrow| > |\beta_\pi^\uparrow|$



IV) Le solide à 3D

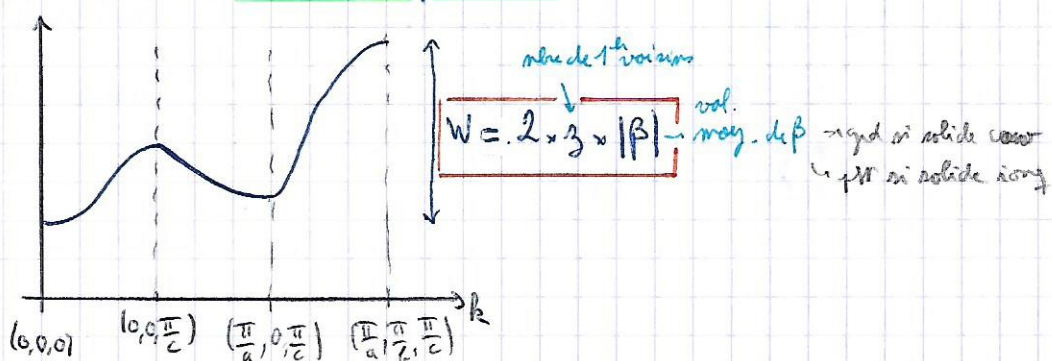
$\vec{k} \begin{cases} k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{Na}, \dots, \pm \frac{2m\pi}{Na} \\ k_y = 0, \pm \frac{2\pi}{Nb}, \dots, \pm \frac{2n\pi}{Nb} \\ k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{Nc}, \dots, \pm \frac{2l\pi}{Nc} \end{cases} \quad m, n, l \in \mathbb{N}^3$

$\Rightarrow -\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a} ; -\frac{\pi}{b} \leq k_y \leq \frac{\pi}{b} ; -\frac{\pi}{c} \leq k_z \leq \frac{\pi}{c}$



$\hookrightarrow f(E)$ à 3 variables $\rightarrow$ impossible à représenter (il faudrait une 4^{ème} dim pour E)

$\Rightarrow$ représentation d'un chemin de points k



Qq noms de pts k : - Γ $(0,0,0)$

- Z $(0,0,\frac{\pi}{c})$

X $(\frac{\pi}{a},0,0)$

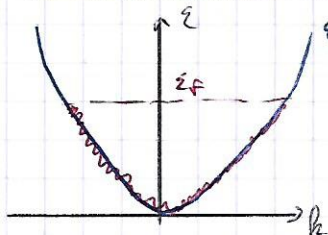
Y $(0,\frac{\pi}{c},0)$

- R $(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{c},\frac{\pi}{c})$

V) Propriétés des solides

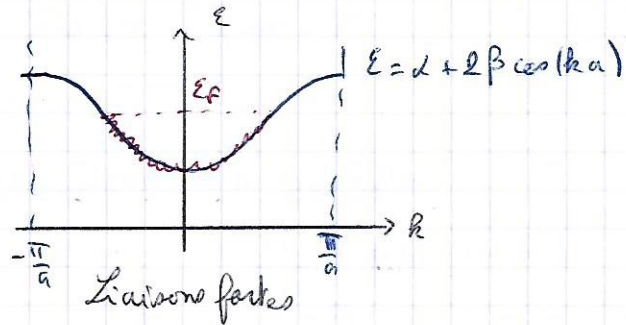
A) Concept de masse effective

en 1D:



Gaz d' e^- libres (GEL)

$$\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k=0} = \frac{\hbar^2}{m}$$



au niv. d'un extremum:

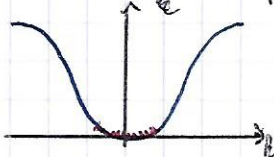
$$\begin{aligned} \epsilon(k) &= \epsilon(k_0) + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial k}\right)_{k_0} (k-k_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k_0} (k-k_0)^2 \\ &= \epsilon_0 + 0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k_0} (k-k_0)^2 \\ &= \epsilon_0 + \frac{\hbar^2}{m^*} (k-k_0)^2 \end{aligned}$$

$\frac{\hbar^2}{m^*} \leftarrow$ masse effective

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

* si $m^* > m_e \rightarrow e^-$ lourd $\rightarrow$ { mauv. conduct.
pble corr.

* Bande faiblement remplie:

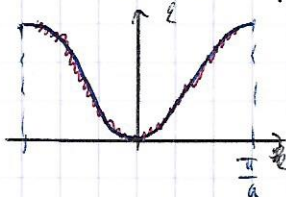


$$k_0 = 0 \quad \epsilon = \epsilon_0 + \frac{1}{2} \left[-2\beta a^2 \cos(ka) \right]_{k=0} k^2 = \epsilon_0 - \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$$

$$\Rightarrow m^* = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2} \quad (\text{appel } \beta < 0) \Rightarrow m^* > 0$$

On a vu $|\beta_0| > |\beta_\pi| > |\beta_d| \Rightarrow m_0^* < m_\pi^* < m_d^*$

* Bande presque pleine



$$k_0 = \frac{\pi}{a} \quad \epsilon = \epsilon_0 + \frac{1}{2} \left[-2\beta a^2 \cos(ka) \right]_{k=\frac{\pi}{a}} \left(k - \frac{\pi}{a}\right)^2 = \epsilon_0 + \beta a^2 \left(k - \frac{\pi}{a}\right)^2$$

$$\Rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2} \quad \beta < 0 \Rightarrow m^* < 0$$

→ Conduct. d'une bande faibl^e remplie :

$$\vec{F} = -e\vec{E} = \hbar m^* \frac{d\vec{v}}{dt} \quad \sim \quad m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$

$$\Rightarrow m^* \frac{d\vec{v}}{\tau} = \hbar \frac{d\vec{k}}{\tau}$$

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

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

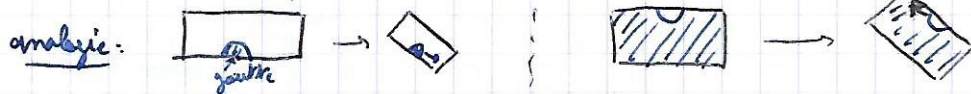
→ Conduct d'une bande presque pleine

de $\hat{m}, m^* < 0$: $\delta \vec{v} = \frac{-e\tau}{m^*} \vec{E} \quad \rightarrow \quad \delta \vec{v} = \text{ds le } \hat{m} \text{ sens que } \vec{E} \text{ (car } m^* < 0)$

ou $\vec{F} = -e\vec{E}$ (sens opposé à $\vec{E}$)

⇒ nous part. = le trou (particule fictive)

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



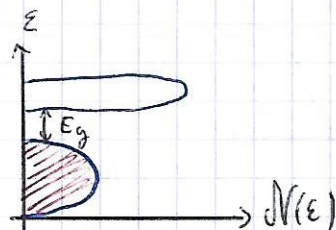
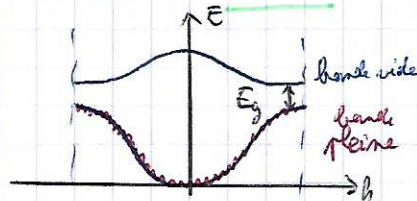
* Bande pleine

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

ou $\delta \vec{k} = 0$ car toute la bande est occupée
→ pas de $\vec{k}$ disponible

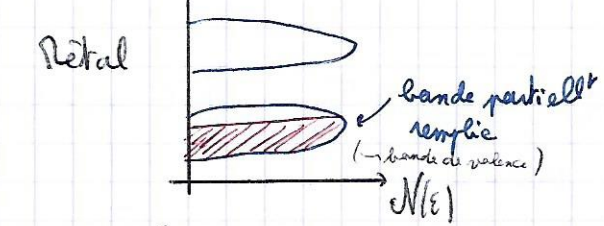
$$\Rightarrow \delta \vec{v} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{J} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sigma = 0$$

⇒ isolant

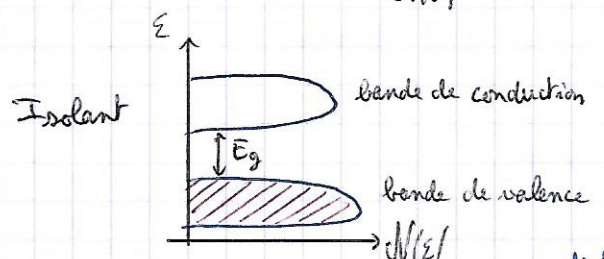


⇒ Les isolants sont caract. par une séparation E_g entre le dernier état occupé et le 1^{er} vide = gap : E_g

B) Métaux, isolants, semi-conduct



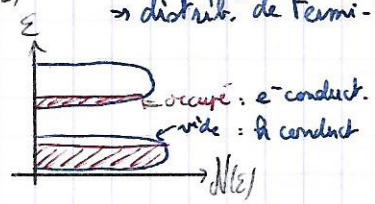
$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$
 si $T \uparrow \rightarrow \tau \rightarrow$ à cause des collisions ($\tau \downarrow$)



σ très faible mais $\neq 0$, pourquoi?
 Grâce aux transits dus à l'agitation thermique.

→ distrib. de Fermi-Dirac: $f(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T})}$

à $T \neq 0K$:



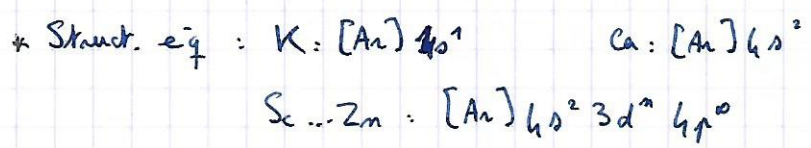
→ $\sigma \neq 0$ et $T \uparrow \rightarrow \sigma \uparrow$.

Rq: - E_g sera faible, + il sera facile de peupler la bande de conduction. ⇒ semi-conduct. ($0 < E_g < 4 eV$)

- La mesure de $\sigma = f(T)$ caract. le caract. métallique vs isolant.

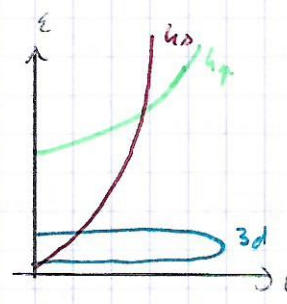
<u>OdG</u>	<u>isolant</u> : $\sigma : 10^{-22} \text{ à } 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	} à TA.
	<u>semi-conduct</u> : $\sigma : 10^{-9} \text{ à } 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	
	<u>métal</u> : $\sigma > 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	

c) Conductivité des métaux (cf figure 7)

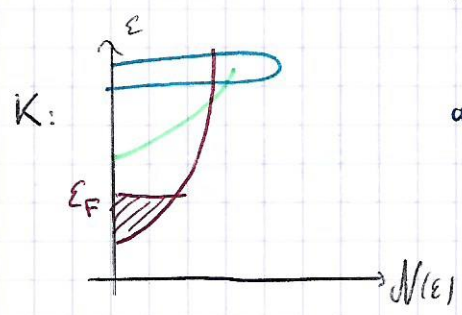


at. isolé
 $4p$
 $4s$
 $3d$

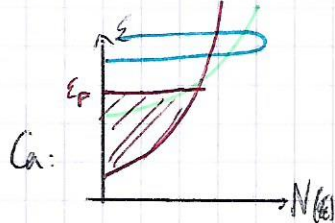
solide →



largeur de bande $\propto \beta$
 $|\beta_{4s}| > |\beta_{4p}| > |\beta_{3d}|$
 $\Rightarrow W_{4s} > W_{4p} > W_{3d}$

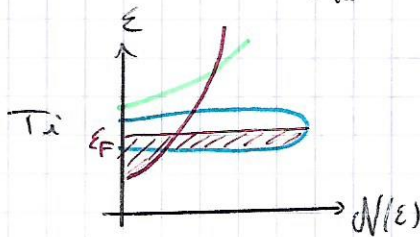


au niv. de Fermi que des e_{4s} et $m_{4s}^* \propto \frac{1}{\beta_{4s}} \Rightarrow e_{4s}$ très légers
 → très bon conduct.



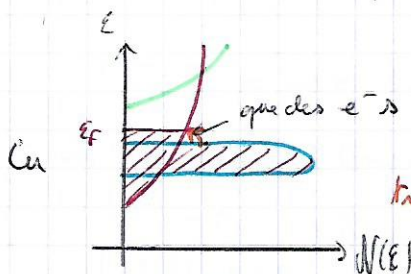
Rq: - Dans le solide, la h_{sp} se remplit avec la 3d

$$- m_{hsp}^* > m_{4s}^* \rightarrow \sigma_{hsp} < \sigma_{4s} \rightarrow \text{moins bon conduct.}$$



$$\rightarrow m_{3d}^* > m_{4s}^* \rightarrow \sigma_{3d} \ll \sigma_{4s} \rightarrow \text{kte la conduct vient des } e^- \text{ s (qui sont } \emptyset \text{ libres)}$$

→ collisions s-d (e-d = localisés) → mauv. conduct.
↳ τ_{4s} ↳

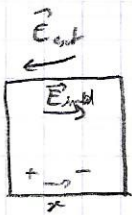


→ bonne conduct.

transit d-s → couleur des métaux
en quadrupolaire

1) Propriétés optiques

1) Réflexion de la lumière par les métaux (Modèle de Drude)



$$E_{ph} = \hbar \omega = \hbar \gamma = \frac{\hbar c}{\lambda}$$

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (\text{onde EM})$$

$$\text{kte diélectrique: } \epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \text{repro de l'absorpt} : \text{hyp: } \epsilon_2(\omega) = 0$$

$$\rightarrow \text{si } \epsilon_1(\omega) = \epsilon(\omega) > 0 \rightarrow \text{propagat}$$

$$< 0 \rightarrow \text{réflexion}$$

$$* \epsilon(\omega) = \frac{\vec{E}}{\vec{E}_{ext}} = \frac{\vec{E}_{ext} + \vec{E}_{ind}}{\vec{E}_{ext}} = 1 + \frac{\vec{E}_{ind}}{\vec{E}_{ext}}$$

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

$$\text{moment dipolaire tot: } p = -nex \quad \left[\right] \text{ en } e^- \text{ libre}$$

$$* \text{Thm de Gauss: } E_{ind} = 4\pi p \rightarrow \epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{nex}{E_{ext}}$$

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

$$\rightarrow -eE_{ext} = -m x_0 \omega^2 e^{-i\omega t} = -m \omega^2 x_p \rightarrow x_p = \frac{eE_{ext}}{m\omega^2}$$

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

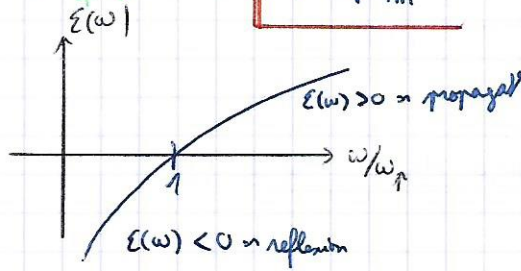
Modèle de Drude

• Freq plasma:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$$

et

$$\lambda_p = \frac{c}{\omega_p} = \frac{c}{\sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}}$$



nm	λ_p (thé.)	λ_p (exp.)
Li	155	155
Na	203	210
K	287	315
Rb	362	360

→ peut permettre de remonter à la densité d' e^- libres du solide.

Rq: - la plupart des métaux ont une $[\lambda_p]$ en e^- libre n tq la propagation de UV et réflexion dans le visible.

2) Absorption de la lumière

• Les isolants et les $1/2$ -conduct ne réfléchissent pas trop la lumière car les e^- ne peuvent pas beaucoup bouger" mais transit possible.



Règles de sélection en $\vec{k}$ → Règle d'or de Fermi:

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

⇒ Règles de sélection sur la sym des orb. cristalline (cf livre)

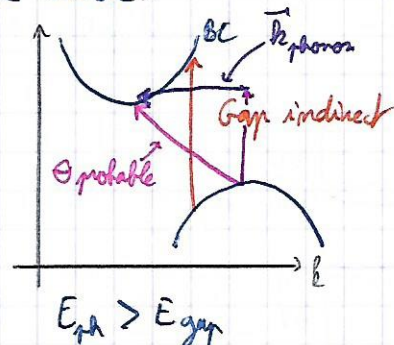
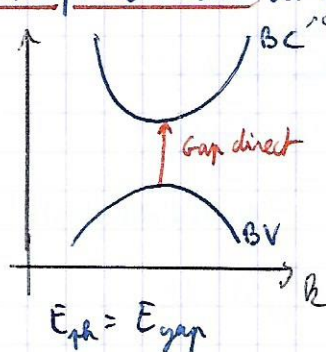
En périodq: $\psi_{\vec{k}}$, $\vec{k}$?

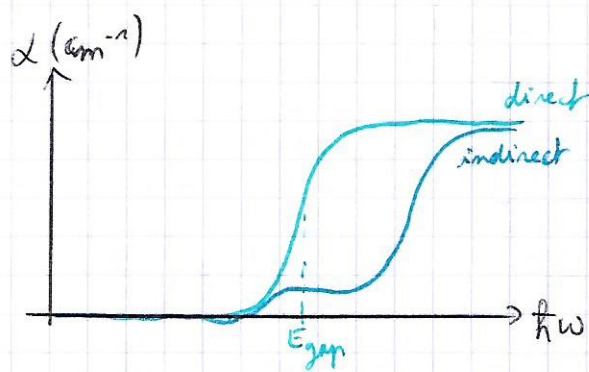
↳ la q^{th} de mot doit être conservée: photon $\vec{k}_p$; état init.: $\psi_{\vec{k}_i}$; état final: $\psi_{\vec{k}_f}$

$$\hbar \vec{k}_i + \hbar \vec{k}_p = \hbar \vec{k}_f \quad \Rightarrow \Delta \vec{k} \approx 0$$

$\sim \frac{\pi}{a} \sim 10^{10} m^{-1}$ $\frac{2\pi}{\lambda} \sim 10^7 m^{-1}$ $\sim \frac{\pi}{a} \sim 10^{10} m^{-1}$

⇒ absorpt verticale d'une struct. de bande.





ex: fig. 8:

* C-Si $\rightarrow$ gap indirect

* les autres $\rightarrow$ gap direct $\rightarrow$ marche d'escalier nette.

VI) Quelques mots sur la physique des semi-cond. (SC)

A) Remarques gé

SC * $E_g \in [0; 4] \text{ eV}$ $\rightarrow$ colorés

* $\sigma \uparrow$ $n \uparrow$ $T \uparrow$ et $\sigma \in 10^{-3} \text{ à } 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (à TA)

Ex: - Si : $E_g \approx 1,12 \text{ eV}$

- GaN : $E_g = 3,4 \text{ eV}$

- GaAs : $E_g = 1,5 \text{ eV}$

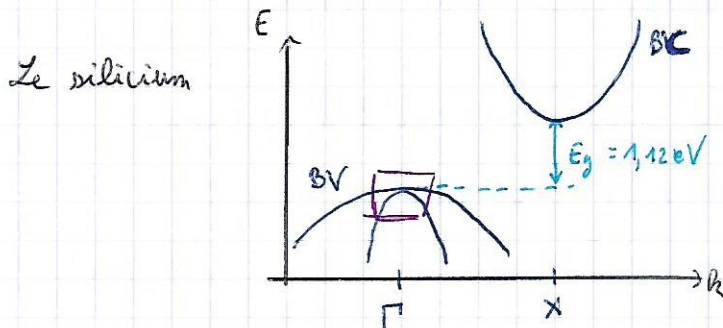
- Ge : $E_g = 0,07 \text{ eV}$

- GaP : $E_g = 2,4 \text{ eV}$

- GaSb : $E_g = 0,8 \text{ eV}$

Rq: * on descend du tableau périodique $\rightarrow$ orb. grasses $\rightarrow$ d'interaction $\rightarrow E_g \rightarrow$.

* masse effective $\rightarrow$ aussi $\rightarrow$ conduct.



gap indirect.

□ $\sim$ dég. des bandes

$\rightarrow$ 2 trous: - légers: $m_h^* = 0,16 m_e$

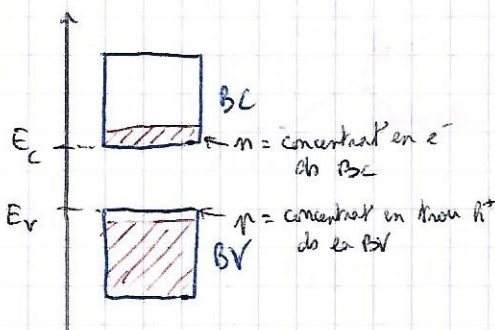
- lourds: $m_h^* = 0,49 m_e$

$\hookrightarrow$ La masse effective dépend de la direction cristalline. $\rightarrow \begin{cases} m_{e,\parallel}^* = 0,98 m_e \\ m_{e,\perp}^* = 0,19 m_e \end{cases}$

$\Rightarrow$ anisotropie de la conduct.

B) Semiconducteur intrinsèque

1) Concentration en porteur de charge



$$n = \int_{E_c}^{+\infty} f_e(\epsilon) \cdot N_{BC}(\epsilon) d\epsilon$$

$\hookrightarrow$ densité d'état (DOS)

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} f_h(\epsilon) \cdot N_{BV}(\epsilon) d\epsilon$$

Hyp: On suppose que le bas de la BC et le At de la BV sont bien décrits par le gaz d' e^- libres (GEL)

$$\Rightarrow N_{BC}(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^2} (2m^*)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon - E_c)^{\frac{1}{2}}$$

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

$$\Rightarrow \text{De m pour les trous: } p = N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right)$$

N_c et N_v : densités d'état effectives $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

$$\Rightarrow n \cdot p = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_c}{k_B T}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$$

2) Ex

$$\begin{aligned} \text{* SC intrinsèque (non dopé)} &\Rightarrow n = p \Rightarrow n^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \\ &\Rightarrow n = p = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \end{aligned}$$

* Pour le Si à TA: $n = p \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3} \Rightarrow 1e^-, 1h^+$ pour 10^{13} at. de Si.
 $\Rightarrow$ impuretés $\rightarrow$ gdes D^* de la conduct. (des e^- et h^+)

* Pour GaAs, à TA: $n = p \approx 10^6 \text{ cm}^{-3} \Rightarrow 1e^-, 1h^+$ pour 10^{17} gpt GaAs.

$$\text{* } n = N_c e^{-\frac{E_F - E_c}{k_B T}} = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

$$\Rightarrow \text{si } N_c \approx N_v \Rightarrow \underline{E_c - E_F = \frac{E_g}{2}} \Rightarrow E_F \text{ est au milieu du gap.}$$

c) SC dopés

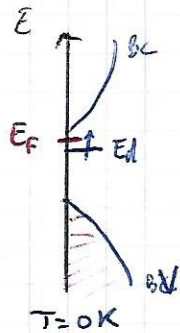
1) Dopage n

* On substitue un at. par un at. de cov. supérieur (ex: P substitue Si_{4e^-})

* N_d = concentrat en dopant

0d6: ds le cas du Si : $N_d \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

* Format d'un état dans le gap, proche de la BC.



→ à $T \neq 0K$ → ionisatⁿ du donneur → e^- ds la BC → $\sigma \uparrow$
 μ [J]⁺ d' e^- intrinsèque = ds la BV
 $n = n_i + N_d \rightarrow$ ionisat tot. $\approx N_d$ ($N_d \gg n_i$)
 → disym. → les e^- et les A^+ .

$$p = p_i = n_i$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_{A^+} = -ne\mu_e + p e \mu_{A^+} = \sigma_e$$

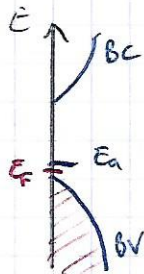
⇒ Les e^- sont les porteurs maj.

2) Dopage de type p

* On substitue un at. par un élém^r de valence inf. (ex: B substit. Si)
3 e^- 4 e^-

* N_A = concentrat en dopant ($\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)

* Formation d'états proche de la BV



→ à $T \neq 0K$ → "ionisatⁿ" des trous de la BV → $\sigma \uparrow$

$$p = p_i + N_A \approx N_A$$

$$n = n_i = p_i$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_{A^+} = \sigma_{A^+}$$

⇒ Les trous sont les porteurs maj.

3) SC dégénérés

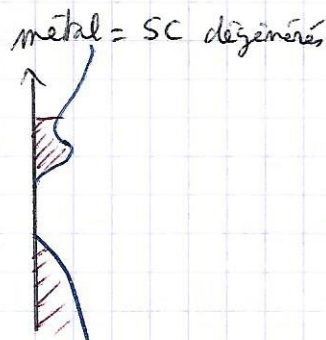
* N_d ou $N_A \uparrow$



→
 $N_d, N_A \uparrow$



→



métal = SC dégénérés